

에틸렌카르보나트를 리용한 탄산디메틸에스테르의 합성

홍영범, 전학민

탄산디메틸에스테르(DMC)는 유기화학반응에서 전통적으로 리용되던 포스겐, 디메틸류산 등 독성과 발암성이 있는 물질들을 대신하여 카르보닐화, 메틸화, 에스테르교환반응에 리용되고있는데 이것은 많은 종류의 정밀화학제품들의 합성원료[1, 2]로 주목되고있다.

또한 농약, 의약품, 칠감합성 등 그 리용분야가 날을 따라 넓어지고있으며 그 합성법[3, 4]도 다양해지고있다.

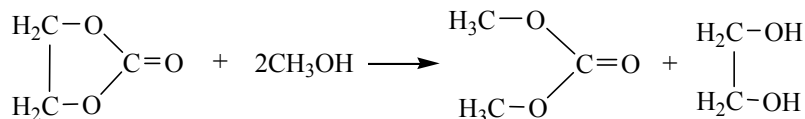
우리는 에틸렌글리콜로부터 중간체인 에틸렌카르보나트를 제조하고 그것을 리용하여 탄산디메틸에스테르를 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

중간체인 에틸렌카르보나트의 합성방법은 다음과 같다.

환류랭각기, 온도계가 설치된 500mL 4구플라스크에 반응원료인 뇨소, 에틸렌글리콜, 무수메틸알콜, 촉매(산화칼슘과 산화마그네슘혼합물)를 일정한 량의 배합비로 넣고 반응시키면서 일정한 시간간격으로 반응물을 분취하여 기체크로마토그래프로 거둬를 결정한다. 얻어진 조제품을 디에틸에테르로 3회 세척하고 결정화시켜 순도가 98.0%인 에틸렌카르보나트를 얻었다.

에틸렌카르보나트를 리용한 탄산디메틸에스테르합성반응식은 다음과 같다.



탄산디메틸에스테르의 합성방법은 다음과 같다.

온도계, 환류랭각기, 교반기가 설치된 500mL 3구플라스크에 우에서 분리정제하여 얻은 에틸렌카르보나트와 무수메틸알콜, 가성소다를 일정한 배합비로 넣고 환류시키면서 반응시킨다. 일정한 시간간격으로 반응물을 분취하여 중간체제조에서와 같은 방법으로 제품의 거둬를 결정한다. 조제품을 벤졸로 꺼끓음증류하여 생성물인 탄산디메틸에스테르(끓음점 90℃)를 얻는다.

실험결과 및 고찰

1) 중간체 에틸렌카르보나트의 합성

반응온도의 영향 에틸렌글리콜과 뇨소와의 반응에서 반응온도에 따르는 에틸렌카르보나트의 거둬를변화는 표 1과 같다.

표 1. 반응온도에 따르는 에틸렌카르보나트의 거동률변화

반응온도/°C	100	120	140	160	180
거동률/%	45.6	67.8	83.6	75.3	71.3

반응기압력 15kPa, 반응시간 5h, 에틸렌글리콜/노소물질량비 2.5, 산화칼시움 2.5질량%

표 1에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 거동률은 증가하다가 140°C이상에서 감소하기 시작한다. 이것은 이 온도이상에서부터 에틸렌글리콜의 분해반응이 일어나기 때문이다. 따라서 합리적인 반응온도는 140°C이다.

반응압력의 영향 반응압력에 따르는 에틸렌카르보나트의 거동률변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응압력에 따르는 에틸렌카르보나트의 거동률변화

반응기압력/kPa	5	10	15	20	25
거동률/%	83.7	83.6	83.6	82.8	81.9

반응온도 140°C, 반응시간 5h, 에틸렌글리콜/노소물질량비 2.5, 산화칼시움 2.5질량%

표 2에서 보는바와 같이 압력이 낮을수록 거동률은 증가하다가 15kPa이하일 때 변화가 없었다. 따라서 합리적인 반응압력은 15kPa이다.

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 에틸렌카르보나트의 거동률변화는 표 3과 같다.

표 3. 반응시간에 따르는 에틸렌카르보나트의 거동률변화

반응시간/h	2	3	4	5	6
거동률/%	30.5	52.1	75.6	83.5	83.7

반응온도 140°C, 반응압력 15kPa, 에틸렌글리콜/노소물질량비 2.5, 산화칼시움 2.5질량%

표 3에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 거동률은 증가하다가 5h이상에서는 변화가 없었다. 따라서 합리적인 반응시간은 5h이다.

에틸렌글리콜/노소물질량비의 영향 에틸렌글리콜/노소물질량비에 따르는 에틸렌카르보나트의 거동률변화는 표 4와 같다.

표 4. 에틸렌글리콜/노소물질량비에 따르는 에틸렌카르보나트의 거동률변화

에틸렌글리콜/노소물질량비	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
거동률/%	40.3	56.3	72.4	83.6	83.7	83.8

표 4에서 보는바와 같이 에틸렌글리콜/노소물질량비가 증가함에 따라 거동률은 증가하다가 2.5이상에서는 변화가 없었다. 따라서 합리적인 에틸렌글리콜/노소물질량비는 2.5이다.

촉매종류 및 촉매량의 영향 촉매종류와 촉매량에 따르는 에틸렌카르보나트의 거동률변화는 표 5와 같다.

표 5. 촉매종류와 촉매량에 따르는 에틸렌카르보나트의 거동률변화(%)

촉매량/질량%	촉매종류	
	산화마그네시움	산화칼시움
1.0	68.5	69.0
1.5	71.5	73.2
2.0	75.6	78.2
2.5	83.0	83.6
3.0	82.9	83.6

표 5에서 보는바와 같이 산화칼시움을 촉매로 리용하는 경우 거둠률이 제일 높았으며 촉매량이 반응물의 2.5질량%이상에서부터는 변화가 없었다.

따라서 중간체인 에틸렌카르보나트합성의 합리적인 반응조건은 반응온도 140℃, 반응압력 15kPa, 에틸렌글리콜/노소물질량비 2.5, 촉매(산화칼시움)의 첨가량 2.5질량%이며 이때 거둠률은 83.6%정도이다.

2) 중간체를 리용한 탄산디메틸에스테르합성

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거둠률변화는 표 6과 같다.

표 6. 반응시간에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거둠률변화

반응시간/h	4	6	8	10	12
거둠률/%	65.4	72.8	80.5	80.5	80.5

메틸알콜/에틸렌카르보나트물질량비 18, 촉매량 5질량%

표 6에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 거둠률이 증가하다가 8h이상부터는 거의 일정해지므로 가장 합리적인 반응시간은 8h이다.

에틸렌카르보나트/메틸알콜물질량비의 영향 에틸렌카르보나트/메틸알콜물질량비에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거둠률변화는 표 7과 같다.

표 7. 에틸렌카르보나트/메틸알콜물질량비에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거둠률변화

에틸렌카르보나트/메틸알콜물질량비	14	16	18	20	22
거둠률/%	69.2	75.2	80.5	80.5	80.5

반응시간 8h, 촉매량 5질량%

표 7에서 보는바와 같이 에틸렌카르보나트/메틸알콜물질량비가 증가함에 따라 거둠률이 증가하다가 18이상부터는 거의 변화가 없었다. 따라서 가장 합리적인 물질량비는 18로 정하였다.

촉매종류와 첨가량의 영향 촉매종류와 첨가량에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거둠률변화는 표 8과 같다.

표 8. 촉매종류와 첨가량에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거둠률변화(%)

첨가량/질량%	촉매종류		
	가성소다	산화마그네시움	산화아연
1	45.6	54.1	67.8
3	50.1	59.1	74.7
5	54.7	65.9	80.5
7	54.7	65.9	80.5
9	54.7	65.9	80.5

반응시간 8h, 메틸알콜/에틸렌카르보나트물질량비 18

표 8에서 보는바와 같이 산화아연촉매와 촉매첨가량 5%가 가장 적합하였다.

에틸렌카르보나트에 의한 탄산디메틸에스테르합성의 합리적인 반응조건은 반응시간 8h, 에틸렌카르보나트/메틸알콜물질량비 18, 촉매인 산화아연의 양은 에틸렌카르보나트에 대하여 5질량%일 때 거둠률이 80.5%정도이다.

맺 는 말

에틸렌글리콜과 요소로부터 에틸렌카르보나트를 제조하고 그것을 중간체로 하여 탄산디메틸에스테르를 합성하기 위한 합리적인 합성방법을 확립하였다.

참 고 문 헌

- [1] A. Dibenedetto et al.; Applied Catalysis, A 493, 1, 2015.
- [2] G. Kuriakose et al.; Catal. Commun., 6, 1, 29, 2005.
- [3] Xiaomin Wu et al.; Applied Catalysis, A 473, 13, 2014.
- [4] S. Fukuoka et al.; Green Chem., 5, 497, 2003.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

Synthesis of Dimethylcarbonate by Using Ethylene Carbonate

Hong Yong Bom, Jon Hak Min

We synthesized ethylene carbonate from ethylene glycol and urea and established the reasonable synthesis method of the dimethylcarbonate by using it as the intermediate.

Key words: urea, ethylene carbonate