

## 상압조건에서 뇨소알콜분해반응을 리용한 탄산디메틸에스테르합성

홍영범, 전학민, 김응광

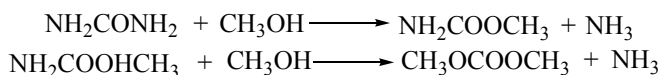
지금 세계적으로 환경에 부정적영향을 주지 않으면서 반응활성이 매우 높은 탄산디메틸에스테르를 개발하기 위한 연구[1-3]가 활발히 벌어지고있다.

탄산디메틸에스테르는 폴리카르보나트, 농약 및 의약품중간체, 고에너지전지 전해액 등 정밀화학제품의 생산원료로 그 생산량과 판매시장은 날마다 늘어나고있다.[4, 5]

우리는 고비점용매인 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르(PGDE, 평균분자량 250)를 리용하여 상압조건에서 탄산디메틸에스테르를 합성하기 위한 연구를 하였다.

### 실 험 방 법

뇨소알콜분해반응에 의한 탄산디메틸에스테르제조반응식은 다음과 같다.



합성반응에 리용되는 시약으로는 무수메틸알콜, 뇨소(분석순), 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르(PGDE, 평균분자량 250), 촉매로는 산화아연(99.0%), ZnO(99.1%), MgO(99.0%)을, 기구로는 500mL 3구플라스크, 자석교반기가 달린 항온가열기를 리용하였다. 탄산디메틸에스테르합성반응장치는 그림 1과 같다. 반응기 1에 고비점용매인 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 뇨소, 촉매를 일정한 량의 배합비로 넣고 일정한 속도로 메틸알콜을 공급하면서 반응을 진행시킨다. 일정한 시간간격으로 반응물을 분취하여 기체크로마토그래프분석을 진행하고 거둢률을 결정한다.

생성물에 대한 분석은 기체크로마토그래프(《GC-14B》, PEG-20M, FID, 온도 120℃, 탑길이 2m, 압력 80kPa)로 진행하였다

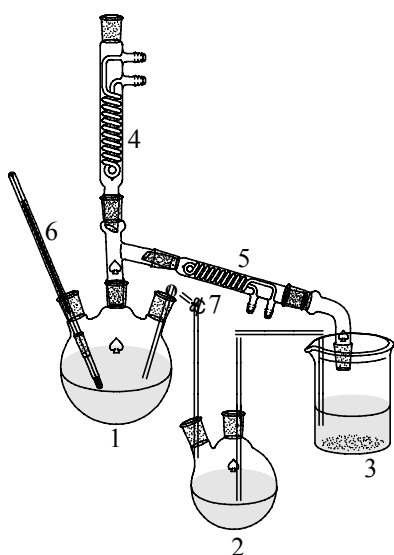


그림 1. 탄산디메틸에스테르  
합성반응장치

1-반응기, 2-메틸알콜증기, 3-수집관,  
4, 5-응축기, 6-온도계, 7-류량계

### 실험결과 및 고찰

촉매종류 및 촉매량의 영향 촉매종류와 촉매량에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거둢률변화는 표 1과 같다.

표 1. 촉매종류와 촉매량에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거동률변화

촉매량/질량%	산화마그네슘	산화칼슘	산화아연
1	7.3	12.3	15.1
2	9.1	14.6	17.8
3	11.7	16.2	21.2
4	11.7	16.2	21.2
5	11.7	16.2	21.2

반응온도 160℃, 반응시간 10h, 노소/PGDE=7질량%, 메틸알콜주입속도 3mL/min

표 1에서 보는바와 같이 산화아연을 촉매로 리용하는 경우 거동률이 제일 높았으며 산화아연촉매가 반응물총액의 3%이상부터는 거동률에서 거의 변화가 없었다.

반응온도의 영향 반응온도에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거동률변화는 표 2와 같다. 표 2에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 거동률은 증가하다가 감소하는 경향을 보여주었다. 이것은 반응온도가 증가함에 따라 탄산디메틸에스테르의 부반응이 촉진되기때문이라고 본다. 따라서 제일 적합한 반응온도를 160℃로 정하였다.

표 2. 반응온도에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거동률변화

반응온도/℃	120	140	160	180	200
거동률/%	11.5	15.7	21.2	20.3	18.6

촉매량 3%, 반응시간 10h, 노소/PGDE=7질량%, 메틸알콜주입속도 3mL/min

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거동률변화는 표 3과 같다. 표 3에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 거동률은 증가하다가 반응시간 10h이후로는 변화가 없었다.

표 3. 반응시간에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거동률변화

반응시간/h	6	8	10	12	14
거동률/%	9.3	15.2	21.2	21.2	21.2

반응온도 160℃, 촉매량 3%, 노소/PGDE=7질량%, 메틸알콜주입속도 3mL/min

메틸알콜주입속도의 영향 메틸알콜주입속도에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거동률변화는 표 4와 같다. 표 4에서 보는바와 같이 메틸알콜주입속도가 증가함에 따라 거동률은 증가하다가 메틸알콜주입속도 3mL/min이상에서는 변화가 없었다. 즉 적합한 메틸알콜주입속도를 3mL/min로 정하였다.

표 4. 메틸알콜주입속도에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거동률변화

메틸알콜주입속도/(mL·min <sup>-1</sup> )	1	2	3	4	5
거동률/%	13.6	17.1	21.2	21.2	21.1

반응온도 160℃, 반응시간 10h, 노소/PGDE=7질량%, 촉매량 3%

노소/PGDE질량비의 영향 노소/PGDE질량비에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거동률변화는 표 5와 같다.

표 5. 노소/PGDE질량비에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거동률변화

노소/PGDE질량비	5	6	7	8	9
거동률/%	14.5	17.9	21.2	19.1	17.4

반응온도 160℃, 반응시간 10h, 촉매량 3%, 메틸알콜주입속도 3mL/min

표 5에서 보는바와 같이 노소/PGDE질량비가 증가함에 따라 거둬들은 증가하다가 질량비 7%이상에서 다시 감소하는 경향이 나타났다. 이것은 노소의 함량이 증가하면 부반응이 진행되어 탄산디메틸에스테르가 감소되기때문이다. 따라서 노소/PGDE질량비를 7로 정하였다.

메틸알콜/노소물질량비의 영향 메틸알콜/노소물질량비에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거둬들변화는 표 6과 같다. 표 6에서 보는바와 같이 메틸알콜/노소물질량비가 증가함에 따라 거둬들은 증가하다가 메틸알콜/노소물질량비 15이상에서는 거둬들에서 거의 변화가 없었다. 따라서 메틸알콜과 노소의 물질량비를 15로 정하였다.

표 6. 메틸알콜/노소물질량비에 따르는 탄산디메틸에스테르의 거둬들변화

메틸알콜/노소물질량비	5	10	15	20	25
거둬들/%	14.5	17.9	21.2	21.2	21.2

노소알콜분해법에 의한 탄산디메틸에스테르합성반응의 합리적인 반응조건은 반응온도 160°C, 반응시간 10h, 메틸알콜주입속도 3mL/min, 노소/PGDE질량비=7질량%, 메틸알콜/노소물질량비 15이며 이때 거둬들은 21.2%였다.

## 맺 는 말

상압조건에서 노소알콜분해반응을 리용한 탄산디메틸에스테르합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 고찰하여 적합한 합성조건을 확립하였다.

## 참 고 문 헌

- [1] J. Corneely et al.; Green Chem., 5, 34, 2003.
- [2] C. Zhang et al.; Catalysis Science and Technology, 2, 305~309, 2012.
- [3] S. A. Anderson et al.; Applied Catalysis, A280, 117~124, 2005.
- [4] M. Yang et al.; Int. J. Hydrogen Energy, 37, 8360~8369, 2014.
- [5] Xiaomin Wu et al.; Applied Catalysis A, General, 473, 13~20, 2014.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

## Synthesis of Dimethyl Carbonate by Using Alcoholysis of Urea under the Atmospheric Pressure

*Hong Yong Bom, Jon Hak Min and Kim Ung Gwang*

We considered the influence of some factors on the synthesis of the dimethyl carbonate by using alcoholysis of urea under the atmospheric pressure and established the suitable synthesis conditions.

Key words: dimethyl carbonate, urea