

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0082102 (43) 공개일자 2014년07월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C07C 67/31</i> (2006.01) <i>C07C 67/48</i> (2006.01) <i>C07C 69/96</i> (2006.01) <i>B01J 21/06</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0151481 (22) 출원일자 2012년12월21일 심사청구일자 2012년12월21일	(71) 출원인 주식회사 포스코 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동) 재단법인 포항산업과학연구원 경북 포항시 남구 효자동 산-32번지 (72) 발명자 백준현 경북 포항시 남구 지곡로 260, 108동 305호 (지곡동, 효자그린1차아파트) 김경태 경북 포항시 남구 지곡로 155, 6동 504호 (지곡동, 교수아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 메틸카바메이트를 이용한 디메틸카보네이트 제조방법

(57) 요약

본 발명은 $ZrO(NO_3)_2$ 또는 $Ce(NO_3)_3$ 또는 이의 혼합물로 이루어진 촉매의 존재 하에서, 메틸카바메이트(methyl carbamate)에 메탄올을 반응시켜 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate)를 제조하는 디메틸카보네이트 제조방법을 제공한다.

본 발명의 제조방법은 부가적인 설비 또는 용액 등이 요구되지 않아, 경제적이면서, 효율적으로 디메틸카보네이트를 제조하도록 한다.

(72) 발명자

고재천

경북 포항시 남구 연일읍 유강길10번길 34-6, 502호 (첨단빌딩)

최혜지

경상북도 포항시 남구 대잠동 로즈빌 203호

고동준

경북 포항시 남구 지곡로 155, 4동 602호 (지곡동, 교수아파트)

사영삼

경북 포항시 남구 지곡로 294, 221동 1504호 (지곡동, 효자그린2차아파트)

김수한

경북 포항시 남구 지곡로 155, 8동 1001호 (지곡동, 교수아파트)

서영웅

서울 강남구 학동로 405, 삼성청담래미안 101-1003 (청담동)

최진순

경북 포항시 남구 연일읍 유강길 32, 102동 1106호 (우방타운)

황선엽

울산 남구 거마로66번길 33, A동 305호 (신정동, 한일아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ 또는 이의 혼합물로 이루어진 촉매의 존재 하에서, 메틸카바메이트(methyl carbamate)와 메탄올을 반응시켜 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate)를 제조하는 단계를 포함하는 디메틸카보네이트 제조방법.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 메틸카바메이트는 메탄올과 요소의 반응에 의해 중간 생성물로 얻어진 것인 디메틸카보네이트 제조방법.

청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 촉매는 질산염 전구체에 의해 활성화된 디메틸카보네이트 제조방법.

청구항 4

제3 항에 있어서, 상기 질산염 전구체는 $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ 에서 선택된 1종 이상인 디메틸카보네이트 제조방법.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 메틸카바메이트 및 메탄올은 메틸카바메이트가 메탄올에 용해되어 있는 용액의 형태로 공급되는 디메틸카보네이트 제조방법.

청구항 6

제5 항에 있어서, 상기 용액에서 메틸카바메이트 및 메탄올의 몰비는 1 내지 30 인 디메틸카보네이트 제조방법.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 제조방법은 100 내지 180℃의 온도범위에서 수행되는 디메틸카보네이트 제조방법.

청구항 8

제7 항에 있어서, 상기 제조방법은 반응 압력이 대기압 또는 대기압 미만의 범위에서 수행되는 디메틸카보네이트 제조방법.

명세서

기술 분야

본 발명은 촉매의 존재 하에서 메틸카바메이트와 메탄올을 원료로 하여 디메틸카보네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 대표적인 디알킬카보네이트 물질인 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)는 무색, 무취하고 인체에 독성이 없는 친환경적인 분자 구조를 가지고 있다. 또한, 디메틸카보네이트는 여러 가지 화학 반응성이 있어 메틸, 메톡시 또는 메톡시카보닐기 등의 반응성기를 도입할 수 있고, 이러한 반응성기를 도입함으로써, 디메틸설페이트 또는 메틸할라이드 등과 같은 독성 및 부식성이 강한 화학 약품을 대체할 수 있다. 그리고, 디메틸카보네이트는 높은 용해성을 나타내므로 클로로벤젠과 같은 용매를 대체하여 친환경 용매로 사용될 수 있고, 최근에는 폴리카보네이트의 원료인 포스겐의 대체 물질, 자동차의 옥탄가 향상을 위한 첨가제, 또는 이차전지의 전해액 등으로 사용되고 있다.
- [0003] 이러한 디메틸카보네이트 등은 통상 메탄올 등의 알코올, 포스겐 및 고농도의 가성소다 용액을 이용하여 제조되어 왔으나, 유독성인 포스겐과 고농도의 가성소다 용액으로 인해 안전성 및 환경적인 측면에서 문제가 많은 것으로 알려진 바 있다.
- [0004] 디메틸카보네이트를 제조하는 또 다른 방법으로는 에니켄(EniChem) 공정이 있다. 에니켄 공정은 일산화탄소와 메탄올을 1가의 염화구리 촉매를 이용하여 공기 중의 산소로 산화시켜 디메틸카보네이트를 제조하는 방법이다.
- [0005] 그러나, 에니켄 공정은 유독한 일산화탄소를 원료로 사용하는 문제가 있고, 전환율이 낮으며, 부산물로 물이 생성됨으로 인하여 미반응 메탄올의 정제와 순환에 사용되는 에너지 비용이 많이 소비되는 문제가 있다. 또한, 1가의 염화구리 촉매가 2가 구리 이온으로 쉽게 산화되어 촉매 활성이 저하되고, 부식으로 인한 반응 장치 보완 및 폭발에 대한 대처 등의 문제가 있다. 나아가, 생성물에 미량의 염소 이온이 잔류하여 전해액 등으로 사용 시 정제 비용이 급격히 상승하는 문제가 있다.
- [0006] 디메틸카보네이트를 제조하는 다른 방법으로 메탄올을 이산화질소로 산화시켜 메틸나이트레이트를 만들고 수분을 제거한 후, 일산화탄소와 백금 촉매 하에서 반응시켜 디메틸카보네이트를 제조하고, 산화 질소는 다시 공기와 접촉시켜 이산화질소로 전환 및 순환시키는 우베(Ube) 공정이 있다. 상기 우베 공정은 분리 및 정제를 위한 에너지 비용이 상대적으로 적지만, 유독하고 부식성이 강한 일산화탄소 및 산화질소를 사용함으로써 부식 방지를 위한 반응 장치, 폭발 방지를 위한 안전 장치 및 정밀한 농도조절 장치 등이 요구되며 반응물의 누출 위험 등의 문제가 있다.
- [0007] 디메틸카보네이트를 제조하는 또 다른 방법으로는 에틸렌옥사이드(또는 프로필렌옥사이드)와 탄산 가스를 촉매 하에서 고압 반응시켜 에틸렌카보네이트(또는 프로필렌카보네이트)를 제조한 후, 메탄올로 에스테르 교환반응시켜 디메틸카보네이트와 에틸렌글리콜(또는 프로필렌 글리콜)을 생산하는 텍사코(Texaco)공정이 있다. 텍사코 공정은 일산화탄소 등을 사용하지 않아 에니켄 공정 및 우베 공정보다 안전성 면에서 우수하지만, 고온, 고압 분위기에서 수행됨으로써 원료로 사용되는 에틸렌옥사이드의 누출로 인한 폭발 위험성이 있다. 또한, 에스테르 교환 반응은 높은 온도에서 수행됨에도 불구하고 전환율이 높지 않아서, 미반응 물질과 생성물인 디메틸카보네이트 및 에틸렌글리콜의 분리 및 정제에 많은 에너지가 사용되는 문제가 있다.
- [0008] 한편, 최근 들어 요소와 메탄올을 촉매 하에서 직접 반응시켜 디메틸카보네이트를 제조하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 방법은 가격이 저렴한 요소를 원료로 사용할 뿐만 아니라, 부산물인 물이 생성되지 않으므로 메탄올-물-디메틸카보네이트와 같은 3성분에 의한 공비 혼합물이 생성되지 않고 분리와 정제 과정이 용이하게 이루어질 수 있다. 또, 부산물로 생성되는 암모니아는 탄산가스와 반응하여 다시 요소로 전환 및 재사용될 수 있으므로, 보다 환경 친화적인 공정으로 디메틸카보네이트를 제조할 수 있다.

- [0009] 이와 같이, 요소와 메탄올을 이용하여 디메틸카보네이트를 제조하는 종래 방법으로는, (1) 아세테이트아연 (Zincacetate) 촉매 하에서 요소와 메탄올을 반응시키는 방법 (S. Bowden, E. Buther, J. Chem. Soc. 1939, vol.78) 이나, (2) 요소, 메탄올 등의 1급 지방족 알코올, 유기금속화합물 및 포스핀계 유기물의 촉매를 반응시켜 디알킬카보네이트를 합성하는 방법 (Peter Ball, Heinz Fullmann, and Walter Heintz, "Carbonates and Polycarbonates from Urea and Alcohol", Angrew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, vol. 19, No. 9, pp 718-720; WO 95/17369) 등이 있다. 그러나, 이들 방법은 충분한 수율로 디메틸카보네이트 등 디알킬카보네이트를 합성하기 어렵다.
- [0010] (3) 미국등록특허 제6,010,976호에 따르면, 유기 주석계 화합물의 촉매와, 폴리글리콜 에테르화합물 등의 고비점 전자공여 화합물을 조촉매로 사용하여 디알킬카보네이트를 제조하는 방법에 제공되었으며, 이를 기반으로 하는 다양한 공정 특허가 알려진 바 있다. 그러나, 이러한 방법의 경우, 유기 주석계 화합물의 촉매가 물에 불안정하여, 원료에 불순물로 포함된 물에 의해 그 활성이 저하되는 단점이 있으며, 독성 등의 문제점도 있다.
- [0011] 또한, 조촉매로 사용되는 폴리글리콜 에테르 화합물은 고온에서 분해 또는 중합될 수 있고, 점도의 변화나, 탄화 등이 발생하여 조촉매로서 활성이 저하될 수 있다. 더구나, 상기 촉매 및 조촉매는 재생이 어려워 환경오염 등을 유발할 수 있다.
- [0012] (4) 미국등록특허 제6,031,122은 요소 또는 요소 유도체와 알코올을 이용하여 디알킬카보네이트를 제조하는 방법에 관한 것으로, 비등점 180℃ 이상의 고비등점 용매와 촉매의 존재 하에 반응을 진행하여 용매가 암모니아의 배출을 용이하게 하여 반응 속도를 향상시킬 수 있으며, 이를 통해 상압 또는 저압으로 반응을 진행할 수 있다.
- [0013] 그러나, 고비등점 용매의 경우 다양한 탄화수소 계들이 보고 되었지만, 함께 존재하는 촉매로 인해 분해되어, 최종 생성되는 디메틸카보네이트의 순도가 떨어지는 문제점이 있다.
- [0014] (5) 최근 대한민국 등록특허 제1102537호에 따르면, 상기의 문제점을 해결하기 위하여 고온에서 안정적인 이온성 액체를 이용하여 디알킬카보네이트를 제조하는 방법이 제공되었다.
- [0015] 다만, 이온성 액체의 경우 대체로 가격이 높아 최적화를 통한 경제적인 디알킬카보네이트를 제조하는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 메탄올과 요소 반응의 중간 생성물인 메틸카바메이트에 촉매를 적용하여, 효율적이고, 보다 경제적인 방법으로 디메틸카보네이트를 제조하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명은 $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ 또는 이의 혼합물로 이루어진 촉매의 존재 하에서, 메틸카바메이트(methyl carbamate)와 메탄올을 반응시켜 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate)를 제조하는 단계를 포함하는 디메틸카보네이트 제조방법을 제공한다.
- [0018] 상기 메틸카바메이트는 메탄올과 요소의 반응에 의해 중간 생성물로 얻어진 것일 수 있다.

- [0019] 상기 촉매는 질산염 전구체에 의해 활성화될 수 있다.
- [0020] 상기 질산염 전구체는 $ZrO(NO_3)_2$ 및 $Ce(NO_3)_3$ 에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0021] 상기 메틸카바메이트 및 메탄올은 메틸카바메이트가 메탄올에 용해되어 있는 용액의 형태로 공급될 수 있다.
- [0022] 상기 용액에서 메틸카바메이트 및 메탄올의 몰비는 1 내지 30 일 수 있다.
- [0023] 상기 제조방법은 100 내지 180℃의 온도범위 하에서 수행될 수 있다.
- [0024] 상기 제조방법은 반응압력이 대기압 또는 대기압 미만의 범위에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명은 메탄올과 요소 반응의 중간 생성물인 메틸카바메이트와 촉매를 이용하여 디메틸카보네이트를 제조함으로써, 부가적인 설비 또는 용액 등이 요구되지 않아 경제적이면서, 효율적으로 디메틸카보네이트를 제조하도록 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 본 발명은 디메틸카보네이트 제조방법에 관한 것으로, 이하 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0028] $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ 또는 이의 혼합물로 이루어진 촉매의 존재 하에서, 메틸카바메이트(methyl carbamated) 및 메탄올을 반응시켜 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate)를 제조하는 단계를 포함하는 디메틸카보네이트 제조방법을 제공한다.
- [0029] 상기 메틸카바메이트는 메탄올과 요소의 반응에 의해 중간 생성물로 얻어진 것일 수 있으며, 나아가 상기 메틸카바메이트가 메탄올과 반응하여, 디메틸카보네이트를 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 촉매는 질산염 전구체에 의해 활성화될 수 있다. 촉매 전구체란 촉매반응의 계 내에서, 그 자체는 촉매 사이클 속에 포함되지 않지만, 활성적인 촉매를 생성하는 물질로, 질산염은 메틸카바메이트에 잘 용해될 수 있어, 질산염 전구체를 촉매 전구체로 사용함이 바람직하다.
- [0031] 상기 질산염 전구체는 $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ 에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 제조방법에서 상기 메틸카바메이트 및 메탄올은 메틸카바메이트가 메탄올에 용해되어 있는 용액의 형태로 공급될 수 있다.
- [0033] 이때, 상기 용액에서 메틸카바메이트 및 메탄올의 몰비는 1 내지 30 일 수 있다. 반응식상 메틸카바메이트와 메탄올의 몰비가 1이므로 상기 몰비가 1 미만인 경우 제조되는 디메틸카보네이트의 양이 줄어들 수 있으며, 30을 초과하는 경우 추가적인 효과를 얻기 힘들고 메탄올의 회수가 어렵다. 보다 바람직하게는 상기 몰비가 15일 수 있다.

[0034] 본 발명의 제조방법은 100 내지 180℃의 온도 범위 하에서, 바람직하게는 140 내지 160℃ 온도 범위 하에서, 더욱 바람직하게는 150℃에서 수행될 수 있다. 반응온도가 100℃ 미만인 경우, 반응속도가 현저히 저하되는 문제가 있고, 180℃를 초과하는 경우, 메틸카바메이트의 빠른 기화로 인한 반응시간이 감소되므로, 상기의 범위에서 수행됨이 바람직하다.

[0035] 본 발명의 제조방법은 대기압 또는 대기압 미만의 압력 범위 하에서, 수행될 수 있으며, 대기압 이상의 고압에서도 수행될 수 있다. 바람직하게는 대기압 하에서 수행될 수 있다. 이때, 상기 기재된 ‘대기압’이란 1기압, 즉 760mmHg를 의미하는 것인 바, 본 발명의 제조방법은 종래 제조방법에 비하여 높은 압력 조건을 요구하지 않는다. 즉, 높은 압력뿐만 아니라, 낮은 압력 조건에서도 수행될 수 있으며, 어떠한 압력 조건에서도 디메틸카보네이트의 제조가 가능하다.

[0036] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 실시예

[0038] [실시예 1]

[0039] 메틸카바메이트 50g에 촉매 $ZrO(NO_3)_2$ 5g을 넣고 교반하여 150℃까지 승온하였다. 반응 온도가 150℃에 도달하면 메탄올에 메틸카바메이트가 용해되어 있는 용액(메탄올/메틸카바메이트 몰비 = 15)을 0.5mL/min의 유량으로 주입하여, 반응시간 16시간 이후 생성된 디메틸카보네이트의 수율을 측정하였다. 이때, 측정된 수율은 하기 표 1에 그 결과를 나타내었다.

[0040] [비교예 1]

[0041] 이온성 액체 [Choline][NTf₂] 7.7g을 추가하여 실시예 1의 조건과 동일하게 수행하여 디메틸카보네이트의 수율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	비교예 1
수율(%)	53.5	36.7

[0042] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 제조방법에 의해 디메틸카보네이트가 53.5%의 수율로 생산되었음을 알 수 있다

[0043] 반면, 비교예 1의 제조방법, 즉 이온성 액체를 추가한 경우 디메틸카보네이트의 수율이 36.7%임을 알 수 있다. 이를 통해, 종래의 이온성 액체를 사용하여 디메틸카보네이트를 제조했을 때보다, 중간생성물인 메틸카바메이트를 사용하는 경우 보다 높은 수율로 디메틸카보네이트를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0044] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

[0046]

[0047]