



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월14일

(11) 등록번호 10-1482236

(24) 등록일자 2015년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*B01J 23/72* (2006.01) *C07C 69/96* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0143133

(22) 출원일자 2013년11월22일

심사청구일자 2013년11월22일

(56) 선행기술조사문헌

KR101199999 B1

KR100739396 B1

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

김현국

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-26, 103동 303호 (풍경채아파트)

조득희

대전광역시 서구 청사서로 11, 103동 702호 (월평동, 무지개아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 디메틸카보네이트 제조용 구리 담지촉매 및 이의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 알콕시실릴아민 화합물에 의해 표면이 개질된 활성탄을 담지체로 사용하고, 상기 담지체에 활성성분으로 구리이온이 담지되어 있는, 디메틸카보네이트 제조용 구리 담지촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 구리 담지촉매는 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응에 의한 디메틸카보네이트 제조용 촉매로 사용되어서는 높은 촉매활성을 유지하였고, 특히 촉매 안정성이 개선되어 장시간 촉매반응을 운전하는 것이 가능한 효과가 있다.

(72) 발명자

**안성현**

대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 409동  
1801호 (지족동, 열매마을 4단지 아파트 )

**남정광**

경상남도 양산시 덕계3길 18, 105동 303호 (   
덕계동, 대승하이아트아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R000065503\_00192997

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역산업지원사업

연구과제명 친환경 디메틸카보네이트 제조기술 개발(3차)

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

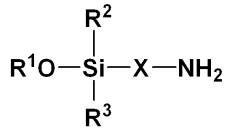
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 알콕시실릴아민 화합물에 의해 표면이 개질된 활성탄 담지체에 활성성분으로 구리이온이 담지되어 있는, 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응에 의한 디메틸카보네이트 제조용 구리 담지촉매.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X는  $-(CH_2)_n-$  또는  $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ 이고;  $R^1$ 은  $C_1\sim C_6$  알킬기이고;  $R^2$  및  $R^3$ 은 서로 같거나 다른 것으로서  $C_1\sim C_6$  알킬기,  $C_1\sim C_6$  알콕시기,  $-(CH_2)_n-NH_2$ , 또는  $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-NH_2$  이고; n 및 m은 각각 1 내지 6의 정수이다)

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 알콕시실릴아민 화합물이 3-(메톡시디메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(디메톡시메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민, 3-(에톡시디메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(디에톡시메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민, 3-((3-아미노프로필)(메톡시)(메틸)실릴)프로판-1-아민, 3-((3-아미노프로필)(에톡시)(메틸)실릴)프로판-1-아민, 3-(비스(3-아미노프로필)(메톡시)실릴)프로판-1-아민, 3-(비스(3-아미노프로필)(에톡시)실릴)프로판-1-아민, N-[3-(메톡시디메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(디메톡시메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(에톡시디메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(디에톡시메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, 또는 N-[3-(트리에톡시실릴)프로필]에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리 담지촉매.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 알콕시실릴아민 화합물은 구리이온을 기준으로 아민 그룹의 당량비가 0.5~5.0 범위 되도록 활성탄에 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 구리 담지촉매.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 구리이온이 담지체 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부 범위로 담지되는 것을 특징으로 하는 구리 담지촉매.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 구리이온으로  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$  또는 이들이 동시에 담지된 것을 특징으로 하는 구리 담지촉매.

**청구항 6**

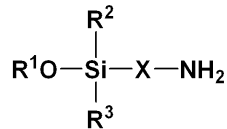
활성탄을 산 용액으로 처리하여 활성탄의 표면을 이온화하는 과정;

이온화된 활성탄과 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시실릴아민 화합물을 반응시켜 활성탄 표면을 개질화하는 과정; 및

개질된 활성탄에 구리 전구물질을 담지시켜 구리 담지촉매를 제조하는 과정;

을 포함하는 구리 담지촉매의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X는  $-(CH_2)_n-$  또는  $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ 이고;  $R^1$ 은  $C_1\sim C_6$  알킬기이고;  $R^2$  및  $R^3$ 은 서로 같거나 다른 것으로서  $C_1\sim C_6$  알킬기, 또는  $C_1\sim C_6$  알콕시기이고; n 및 m은 각각 1 내지 6의 정수이다)

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 알콕시실릴아민 화합물이 3-(메톡시디메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(디메톡시메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민, 3-(에톡시디메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(디에톡시메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민, 3-((3-아미노프로필)(메톡시)(메틸)실릴)프로판-1-아민, 3-((3-아미노프로필)(에톡시)(메틸)실릴)프로판-1-아민, 3-(비스(3-아미노프로필)(메톡시)실릴)프로판-1-아민, 3-(비스(3-아미노프로필)(에톡시)실릴)프로판-1-아민, N-[3-(메톡시디메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(디메톡시메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(에톡시디메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(디에톡시메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, 또는 N-[3-(트리에톡시실릴)프로필]에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리 담지촉매의 제조방법.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서,

상기 알콕시실릴아민 화합물은 구리이온을 기준으로 아민 그룹의 당량비가 0.5~5.0 범위 되도록 사용하는 것을 특징으로 하는 구리 담지촉매의 제조방법.

**청구항 9**

제 6 항에 있어서,

상기 구리이온이 담지체 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부 범위로 담지되는 것을 특징으로 하는 구리 담지촉매의 제조방법.

**청구항 10**

제 6 항에 있어서,

상기 구리 전구물질이 염화제일구리( $CuCl$ ), 염화제이구리( $CuCl_2$ ), 산화구리( $CuO$ ),  $Cu(OH)Cl$ , 및  $Cu_2(OH)_3Cl$ 로 이

루어진 군으로부터 선택된 이중 이상인 것을 특징으로 하는 구리 담지촉매의 제조방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 5 항 중에서 선택된 어느 한 항의 구리 담지촉매 존재 하에서 메탄올을 산화성 카르보닐화 반응시키는 디메틸 카보네이트의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

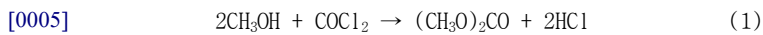
[0001] 본 발명은 알콕시실릴아민 화합물에 의해 표면이 개질된 활성탄을 담지체로 사용하고, 상기 담지체에 활성성분으로 구리이온이 담지되어 있는, 디메틸카보네이트 제조용 구리 담지촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0002]

**배경기술**

[0003] 디메틸카보네이트(DMC)는 산소 함량이 53%로 높고, 가솔린과 잘 희석되며, 인체에 무해하고, 물에 잘 용해되지 않는 특성을 가지고 있기 때문에 내연기관의 공해 저감을 위한 옥탄가 향상제로 사용되고 있다. 또한, 디메틸카보네이트(DMC)는 잠재적 지하수 오염원인 MTBE(methyl tertiarybutyl ether)의 대체 물질로서, 또는 메틸 할라이드나 디메틸설페이트와 같은 메틸화제의 대체 물질로도 고려되고 있다. 그 밖에도 디메틸카보네이트(DMC)는 폴리우레탄 수지, 의약품 및 농약을 합성하는 중간체로 이용되고 있고, 전자부품 산업, 그리고 정밀화학 및 자동차 산업 분야에도 광범위하게 적용되고 있다. 상기한 바와 같이 디메틸카보네이트(DMC)는 친환경 소재로서 광범위한 산업분야에서 이용되고 있다.

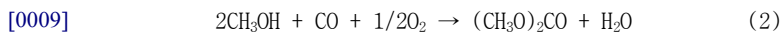
[0004] 디메틸카보네이트(DMC)의 일반적인 제조방법은 하기 반응식 (1)에 나타낸 바와 같이 메탄올과 포스젠을 직접 반응시켜 제조한다.



[0006] 그러나, 상기 반응식 (1)에 따른 제조방법에서는 맹독성 물질인 포스젠을 사용하고 있고, 부산물로 염화수소(HCl)가 다량 부생되는 등의 환경적인 문제로 인하여 점차 다른 공정으로 대체되고 있다.

[0007] 상기 반응식 (1)에 따른 공정을 대체하는 디메틸카보네이트(DMC)의 제조방법으로는 메틸나이트라이드(methylnitrite)의 카본화 반응, 유기 할라이드와 메탈카보네이트의 알킬화 반응, 디메틸옥사라이드의 탈카르보닐화 반응 등이 개발되어 있다.

[0008] 이러한 대체공정의 하나로 메탄올 산화법은, 하기 반응식 (2)에 나타낸 바와 같이 메탄올과 일산화탄소를 반응물로 하여 디메틸카보네이트(DMC)를 제조하는 반응으로, 가장 환경 친화적인 방법으로 많은 관심의 대상이 되고 있다.



[0010] 상기한 메탄올 산화법은 산화반응이 수반되기 때문에 '산화성 카르보닐화 반응'이라고 불리워지고 있으며, 촉매로는 주로 구리촉매를 사용하고 있다. 상기 구리촉매로는 CuCl 또는 CuCl<sub>2</sub>와 같은 구리 염화물을 촉매로 사용하거나, 또는 담지체에 CuCl 또는 CuCl<sub>2</sub>를 담지시킨 구리 담지촉매를 사용하고 있다.

[0011] 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응용 구리 담지촉매로서, 제올라이트 담지체에 구리이온, 알칼리 또는 알칼리토 금속 이온 및 4B족 금속이온이 담지된 촉매가 알려져 있다. [한국등록특허 제10-1199999호]. 또한, 활성탄 담지체에 구리이온이 담지된 구리 담지촉매가 알려져 있다. [Applied Catalysis A: General 205 (2001) 85-92]

[0012] 활성탄을 담지체로 사용한 구리 담지촉매의 경우 다른 담지촉매에 비교하여 촉매활성이 우수하다는 장점이 있는 반면에, 상대적으로 촉매의 수명이 짧은 것이 문제점으로 지적되고 있다. 이처럼 활성탄에 담지된 구리 담

지촉매의 수명이 짧은 이유가, 활성성분으로 담지된 구리 염화물내의 염소이온이 침출(leaching)하거나 또는 구리 염화물이 활성탄과 약한 결합을 형성하고 있어 구리 염화물이 소결되는데 그 원인이 있다. [Applied Catalysis A: General 366 (2009) 71-83]

[0013]

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0014] 상기한 과제해결을 위하여, 본 발명은 디메틸카보네이트 제조를 위한 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응용 촉매로 사용되어 우수한 촉매 활성을 가짐은 물론이고 반응 안정성이 뛰어나 장시간 촉매반응이 가능하도록 하는 개선된 구리 담지촉매를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 구리 담지촉매의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

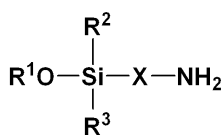
[0016] 또한, 본 발명은 상기 구리 담지촉매 존재 하에서 메탄올을 산화성 카르보닐화 반응시켜 디메틸카보네이트를 제조하는 방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

[0017]

**과제의 해결 수단**

[0018] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시실릴아민 화합물에 의해 표면이 개질된 활성탄 담지체에, 활성성분으로 구리이온이 담지되어 있는 구리 담지촉매를 그 특징으로 한다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] (상기 화학식 1에서, X는  $-(CH_2)_n-$  또는  $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ 이고;  $R^1$ 은  $C_1\sim C_6$  알킬기이고;  $R^2$  및  $R^3$ 은 서로 같거나 다른 것으로서  $C_1\sim C_6$  알킬기,  $C_1\sim C_6$  알콕시기,  $-(CH_2)_n-NH_2$ , 또는  $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-NH_2$  이고; n 및 m은 각각 1 내지 6의 정수이다)

[0022] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 활성탄을 산 용액으로 처리하여 활성탄의 표면을 이온화하는 과정; 이온화된 활성탄과 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시실릴아민 화합물을 반응시켜 활성탄 표면을 개질화하는 과정; 및 개질된 활성탄에 구리 전구물질을 담지시켜 구리 담지촉매를 제조하는 과정; 을 포함하는 구리 담지촉매의 제조방법을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 구리 담지촉매 존재 하에서 메탄올을 산화성 카르보닐화 반응시켜 디메틸 카보네이트를 제조하는 방법을 특징으로 한다.

[0024]

**발명의 효과**

[0025] 본 발명에 따른 구리 담지촉매는 액상 또는 기체상 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응에 사용되어 메탄올의 전환율과 디메틸카보네이트의 선택도를 높임으로써, 디메틸카보네이트의 수율을 향상시키는 효과가 있다.

[0026] 본 발명에 따른 구리 담지촉매는 구리 염화물을 전구물질로 담지하였을 때도, 염소이온의 침출(leaching)을 방지하여 촉매의 안정성을 개선함으로써, 촉매 활성이 장시간 유지되는 효과가 있다.

[0027]

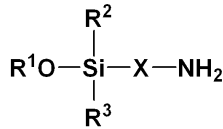
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0028] 본 발명은 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응에 사용되는 구리 담지촉매에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 구리 담지촉매는 알콧시실릴아민 화합물에 의해 표면이 개질된 활성탄 담지체에, 활성성분으로 구리 이온이 담지되어 있는 촉매이다. 본 발명의 촉매는 담지체로서 알콧시실릴아민 화합물에 의해 개질된 활성탄을 사용한다. 이로써 본 발명의 구리 담지촉매는 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응용 촉매로서 우수한 촉매 활성을 유지함은 물론이고, 구리 염화물을 전구물질로 담지하더라도 염소이온의 침출이 억제되어 장시간동안 높은 촉매활성을 유지하는 것이 가능하다.

[0030] 본 발명이 활성탄 담지체의 표면 개질을 위해 사용하는 알콧시실릴아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] (상기 화학식 1에서, X는  $-(\text{CH}_2)_n-$  또는  $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ 이고;  $\text{R}^1$ 은  $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  알킬기이고;  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 서로 같거나 다른 것으로서  $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  알킬기,  $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  알콧시기,  $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ , 또는  $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$  이고; n 및 m은 각자 1 내지 6의 정수이다)

[0034] 상기 화학식 1로 표시되는 알콧시실릴아민 화합물은 구체적으로 3-(메톡시디메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(디메톡시메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민, 3-(에톡시디메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(디에톡시메틸실릴)프로판-1-아민, 3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민, 3-((3-아미노프로필)(메톡시)(메틸)실릴)프로판-1-아민, 3-((3-아미노프로필)(에톡시)(메틸)실릴)프로판-1-아민, 3-(비스(3-아미노프로필)(메톡시)실릴)프로판-1-아민, 3-(비스(3-아미노프로필)(에톡시)실릴)프로판-1-아민, N-[3-(메톡시디메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(디메톡시메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(에톡시디메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(디에톡시메틸실릴)프로필]에틸렌디아민, 또는 N-[3-(트리에톡시실릴)프로필]에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 포함될 수 있다.

[0035] 상기 화학식 1로 표시되는 알콧시실릴아민 화합물은 실란 금속원자에 하나 이상의 알콧시 그룹과 하나 이상의 아민 그룹이 포함된 구조를 이루고 있다. 실란 금속원자에 결합된 알콧시 그룹은 활성탄 표면에 존재하는 극성 그룹과 화학적 결합을 이루므로써, 활성탄이 알콧시실릴아민 화합물에 의해 표면 개질될 수 있도록 하는 역할을 한다. 그리고 실란 금속원자에 결합된 아민 그룹은 활성탄 표면에 결합되어 존재하면서 구리이온과 킬레이팅 결합을 이루어 안정된 구조를 유지함으로써 높은 촉매활성이 장시간 유지될 수 있도록 하는 역할을 한다. 또한, 실란 금속원자와 아민 그룹 사이에는  $-(\text{CH}_2)_n-$  또는  $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ 의 링커(linker)가 존재하고 있고, 상기 링커를 통해 실란 금속원자와 아민 그룹 사이의 간격을 조절하여 아민 그룹과 구리이온간의 상호작용을 제어하는 것도 가능하다. 실란 금속원자(Si)와 아민 그룹( $\text{NH}_2$ ) 간의 간격은 n 또는 m값에 의해 조절될 수 있으며, n 또는 m은 1 내지 6의 정수일 수 있고, 더욱 좋기로는 2 내지 4의 정수일 수 있다.

[0036] 이상에서 설명한 바와 같은 구리 담지촉매에 대해서는 제조방법을 통해 보다 구체적으로 설명하도록 한다.

[0037] 먼저, 활성탄을 산 용액으로 처리하여 활성탄 표면을 이온화한다. 즉, 산 용액에 활성탄을 담그거나, 또는 활성탄에 산 용액을 분무시키는 등의 통상의 방법을 통해 활성탄을 산 용액으로 접촉시켜 표면을 이온화한다. 이때 산 용액으로는 염산, 황산, 질산, 인산 등의 무기산 용액이거나, 포름산, 아세트산, 구연산 등의 유기산 용액을 사용할 수 있다. 바람직하기로는 무기산 용액을 사용할 수 있으며, 특히 바람직하기로는 질산 용액을 사용할 수 있다. 산 용액의 농도는 1 내지 10M 농도 범위에서 적절히 조절이 가능하다. 산 용액으로 처리된 활성탄은 증류수 등의 세척액을 사용하여 pH가 7.5에 도달할 때까지 여러 번 세척하여 질산을 제거하는 것이 좋다.

[0038] 본 발명에서 사용되는 활성탄(Activated Carbon)은 촉매 제조분야에서 통상적으로 사용되는 것으로, 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber), 카본블랙(Carbon Black), 흑연 층간물질(Graphite intercalation Compounds), 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes) 등이 포함될 수 있다.

- [0039] 그런 다음, 상기 이온화된 활성탄을 알콕시실릴아민 화합물로 표면 개질한다. 즉, 상기 이온화된 활성탄과 알콕시실릴아민 화합물을 유기용매에 넣고 교반하여 줌으로써 활성탄 표면을 알콕시실릴아민 화합물로 개질한다. 상기 반응은 질소 분위기에서 수행할 수도 있다. 알콕시실릴아민 화합물의 사용량은 활성성분으로 담지되는 구리이온을 기준으로 할 때, 아민 그룹의 당량비가 0.5~5.0 범위, 바람직하기로는 0.8~3.0 범위가 되도록 사용한다. 만약 알콕시실릴아민 화합물의 표면 처리량이 상기 범위 미만으로 적으면 구리이온과의 상호작용 가능성이 적어서 촉매 안정성에 미치는 효과가 미미하고, 상기 범위를 초과하여 과다하게 표면 처리되면 오히려 활성탄의 기공을 막아 구리이온을 충분한 함량으로 담지시킬 수 없다.
- [0040] 상기 활성탄의 표면개질 반응에서는 유기용매로서 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산, 다이메톡시에탄, 다이클로로메탄, 아세토나이트릴, 다이메틸포름아마이드, 메탄올, 에탄올 등을 사용할 수 있다. 반응온도는 상온 내지 용매의 환류온도 범위이며, 구체적으로는 40℃ 내지 150℃ 범위를 유지하는 것이 좋다. 반응시간은 1 내지 48시간, 바람직하게는 2 내지 15시간 동안 반응시킨다.
- [0041] 그런 다음, 상기 개질된 활성탄에 구리 전구물질을 담지시켜 본 발명이 목적하는 구리 담지촉매를 제조한다. 즉, 알콕시실릴아민 화합물로 표면 개질된 활성탄과 구리 전구물질을 유기용매에 넣고 교반하여, 활성탄 담지체에 구리이온을 담지시킨다. 본 발명의 촉매는 활성성분으로 구리이온이 담지되는데, 구리이온은  $Cu^+$  또는  $Cu^{2+}$  또는 이들이 동시에 담지될 수 있다. 구리 전구물질로는  $Cu^+$  또는  $Cu^{2+}$ 의 구리 이온을 함유하는 화합물을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 염화제일구리( $CuCl$ ), 염화제이구리( $CuCl_2$ ), 산화구리( $CuO$ ),  $Cu(OH)Cl$ , 및  $Cu_2(OH)_3Cl$  등으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 활성성분으로 담지되는 구리이온의 담지량은 담지체 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부, 바람직하기로는 2 내지 10 중량부 범위로 담지시킨다. 만약 구리이온의 담지량이 상기 범위 미만으로 적으면 메탄올 전환율 및 디메틸카보네이트 수율이 낮아질 수 있고, 상기 범위를 초과하여 과다하게 함유되면 촉매의 비활성화가 증가되어질 수 있다.
- [0042] 상기 활성성분을 담지시키는 반응에서는 유기용매로서 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산, 다이메톡시에탄, 다이클로로메탄, 아세토나이트릴, 다이메틸포름아마이드, 메탄올, 에탄올 등을 사용할 수 있다. 반응온도는 상온 내지 용매의 환류온도 범위이며, 구체적으로는 40℃ 내지 150℃ 범위를 유지하는 것이 좋다. 반응시간은 1 내지 48시간, 바람직하게는 2 내지 15시간 동안 반응시킨다.
- [0043] 이상의 제조방법을 통해 제조된 구리 담지촉매는 수분 흡수를 방지하기 위해 흡습기에서 보관하는 것이 좋다.
- [0044] 한편, 본 발명은 상기한 구리 담지촉매 존재 하에서 메탄올( $CH_3OH$ ), 일산화탄소( $CO$ ) 및 산소( $O_2$ )를 반응물로 사용하여 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응시켜 디메틸 카보네이트를 제조하는 방법을 특징으로 한다.
- [0045] 본 발명에 따른 디메틸 카보네이트의 제조공정에서는 회분식 액상 반응기 또는 연속식 기체상 반응기를 사용할 수 있다.
- [0046] 회분식 액상 반응기를 사용하는 경우, 반응기 내에 구리 담지촉매를 넣고, 액상 메탄올/일산화탄소/산소를 40~50/30~50/10~30 몰%의 반응비로 반응기 내부로 공급하고, 100~200℃ 반응온도와 40~100 kg/cm<sup>2</sup>의 반응압력을 유지하면서 반응시켜 디메틸카보네이트를 제조할 수 있다.
- [0047] 연속식 기체상 반응기를 사용하는 경우는 구리 담지촉매가 충전된 컬럼을 반응기에 장착하고, 기체상 메탄올/일산화탄소/산소를 0.005~0.1 : 10~70 : 5~20 cc/min 비율로 조절하여 반응기 내부로 공급하고, 100~200℃ 반응온도와 5~20 kg/cm<sup>2</sup>의 반응압력을 유지하면서 반응시켜 디메틸카보네이트를 제조할 수 있다.
- [0048] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 하기의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] [실시예]
- [0050] 실시예 1. Cu/TMSDA-활성탄 촉매의 제조



- [0051] 활성탄 5 g을 5M 질산용액에 담그어 5시간동안 교반하여 활성탄 표면을 이온화하였다. 질산용액으로부터 활성탄을 꺼내어 증류수로 여러 번 세척하였다.
- [0052] 톨루엔 300 mL에 표면 이온화된 활성탄 5 g과 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 (TMSDA) 1.05 g을 넣고, 질소 분위기하에서 8시간 동안 환류 교반하여 아민 개질된 활성탄을 얻었다. 반응용액으로부터 활성탄을 꺼내어 톨루엔으로 3차례 세척한 후에, 진공펌프를 이용하여 거름종이에 여과하였다.
- [0053] 에탄올 300 mL에 아민 활성화된 활성탄 5 g과 무수 염화제이구리( $\text{CuCl}_2$ ) 0.52 g을 넣고, 8시간 동안 100°C 온도로 가열 교반하여 구리 담지촉매를 제조하였다. 제조된 구리 담지촉매는 'Cu/TMSDA-활성탄'으로 표시하였다.
- [0054] 실시예 2. Cu/TMSDA-활성탄 촉매의 제조
- [0055] 활성탄 5 g을 5M 질산용액에 담그어 5시간동안 교반하여 활성탄 표면을 이온화하였다. 질산용액으로부터 활성탄을 꺼내어 증류수로 여러 번 세척하였다.
- [0056] 톨루엔 300 mL에 표면 이온화된 활성탄 5 g과 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 (TMSDA) 0.63 g을 넣고, 질소 분위기하에서 8시간 동안 환류 교반하여 아민 개질된 활성탄을 얻었다. 반응용액으로부터 활성탄을 꺼내어 톨루엔으로 3차례 세척한 후에, 진공펌프를 이용하여 거름종이에 여과하였다.
- [0057] 에탄올 300 mL에 아민 활성화된 활성탄 5 g과 무수 염화제이구리( $\text{CuCl}_2$ ) 0.317 g을 넣고, 8시간 동안 100°C 온도로 가열 교반하여 구리 담지촉매를 제조하였다. 제조된 구리 담지촉매는 'Cu/TMSDA-활성탄'으로 표시하였다.
- [0058] 실시예 3~5.
- [0059] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 표면개질제로서 3-(메톡시디메틸실릴)프로판-1-아민(MDMSPA), 3-((3-아미노프로필)(메톡시)(메틸)실릴)프로판-1-아민(APMMSPA), 3-(비스(3-아미노프로필)(에톡시)실릴)프로판-1-아민(BAPESPA)을 각각 사용하여 구리 담지촉매를 제조하였다.
- [0060] 제조된 구리 담지촉매는 'Cu/MDMSPA-활성탄', 'Cu/APMMSPA-활성탄', 'Cu/BAPESPA-활성탄'으로 표시하였다.
- [0061] 비교예 1.
- [0062] 활성탄 5 g을 5M 질산용액에 담그어 5시간동안 교반하여 활성탄 표면을 이온화하였다. 질산용액으로부터 활성탄을 꺼내어 증류수로 여러 번 세척하였다.
- [0063] 에탄올 300 mL에 표면 이온화된 활성탄 5 g과 무수 염화제이구리( $\text{CuCl}_2$ ) 0.67 g을 넣고, 8시간 동안 100°C 온도로 가열 교반하여 구리 담지촉매를 제조하였다. 제조된 구리 담지촉매는 'Cu/이온화 활성탄'으로 표시하였다.
- [0064] 비교예 2.
- [0065] 활성탄 5 g을 5M 질산용액에 담그어 5시간동안 교반하여 활성탄 표면을 이온화하였다. 질산용액으로부터 활성탄을 꺼내어 증류수로 여러 번 세척하였다.
- [0066] 증류수 300 mL에 표면 이온화된 활성탄 5 g과 염화제이구리( $\text{CuCl}_2$ ) 0.4 g을 넣고, 8시간 동안 100°C 온도로 가열 교반하여 구리 담지촉매를 제조하였다. 제조된 구리 담지촉매는 'Cu/이온화 활성탄'으로 표시하였다.
- [0067] 비교예 3.
- [0068] 증류수 300 mL에 Y-제올라이트 5 g과 염화제이구리( $\text{CuCl}_2$ ) 0.4 g을 넣고, 10시간 동안 80°C 온도로 가열 교반한

후에, 500℃에서 10시간 소성하여 구리 담지촉매를 제조하였다. 제조된 구리 담지촉매는 'Cu/Y-제올라이트'로 표시하였다.

[0069] 비교예 4.

[0070] 증류수 300 mL에 실리카 5 g과 염화제이구리(CuCl<sub>2</sub>) 0.4 g을 넣고, 10시간 동안 80℃ 온도로 가열 교반한 후에, 500℃에서 10시간 소성하여 구리 담지촉매를 제조하였다. 제조된 구리 담지촉매는 'Cu/실리카'로 표시하였다.

[0071] [실험예]

[0072] 실험예: 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응

[0073] 연속식 기체상 반응기에 제조된 촉매 1 g이 충전된 컬럼을 반응기에 장착하고, 메탄올/일산화탄소/산소를 0.02 : 30 : 2 cc/min 비율로 조절하여 반응기 내부로 공급해주면서 140℃ 온도 및 10 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> 압력조건에서 반응시켜 디메틸카보네이트를 제조하였다.

[0074] 각 촉매 하에서 메탄올의 산화성 카르보닐화 반응을 수행한 결과로서, 메탄올의 전환율과 디메틸카보네이트의 선택도를 기체 크로마토그래피로 측정하였고 이로부터 수율을 계산하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

촉매	구리이온 담지량 <sup>1)</sup> (중량부)	아민함량 <sup>2)</sup> (당량비)	디메틸카보네이트의 수율 <sup>3)</sup> (%)		
			초기	3일	수율 감소량 <sup>4)</sup>
Cu/TMSDA-활성탄 (실시예 1)	5	1.2	20.5	18.5	10%
Cu/TMSDA-활성탄 (실시예 2)	3	1.2	17.5	16.1	8%
Cu/MDMSPA-활성탄 (실시예 3)	3	1.2	15.4	14.3	7%
Cu/APMMSPA-활성탄 (실시예 4)	3	1.2	15.2	14.2	7%
Cu/BAPESPA-활성탄 (실시예 5)	3	1.2	15.0	14.0	7%
Cu/이온화 활성탄 (비교예 1)	5	0	20.8	10.2	51%
Cu/이온화 활성탄 (비교예 2)	3	0	17.7	8.9	50%
Cu/Y-제올라이트 (비교예 1)	3	0	8.9	7.3	18%
Cu/실리카 (비교예 3)	3	0	4.5	3.6	19%

1) 구리이온 담지량: 담지체 100 중량부를 기준으로 한 구리이온의 담지량  
 2) 아민함량: 구리 이온 대비 아민 그룹의 당량비  
 3) 수율: [MeOH의 전환율] × [DMC의 선택도]  
 4) 수율감소량:

[0076] 상기 표 1의 결과에 의하면, 본 발명의 촉매는 알콕시실릴아민 화합물에 의해 표면이 개질된 활성탄 담지체를 사용함으로써 촉매 활성이 우수함은 물론이고, 장시간 촉매반응을 진행하더라도 촉매 활성이 유지되는 효과가 있다.