

Zn/La/Mg 삼원계 금속 산화물 촉매를 이용한 글리시돌 합성

하지해¹, 이만식^{2,3*}

¹KPX케미칼 부설연구소, ²한국생산기술연구원 울산본부, ³과학기술연합대학원대학교 청정공정·시스템공학과

Synthesis of glycidol over Zn/La/Mg ternary metal oxide catalysts

Ji Hae Ha¹, Man Sig Lee^{2,3*}

¹R&D Lab., KPX Chemical Co., Ltd.

²Ulsan Division, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)

³Department of Green Process and System Engineering, University of Science and Technology (UST)

요약 본 연구에서는 바이오디젤의 부산물인 글리세롤로부터 생성된 글리세롤 카보네이트의 고부가가치화를 위해 글리세롤 카보네이트의 탈카르복시화(Decarboxylation)를 통하여 글리시돌을 제조하였다. Zn, La, Mg의 삼원계 촉매를 함침법으로 제조하였고, 제조된 촉매를 이용하여 글리세롤카보네이트의 탈카르복시화 반응을 통해 글리시돌 합성을 진행하여 담지 금속 종류에 따른 촉매 특성분석과 활성의 상관관계에 대하여 연구하였다. 제조된 촉매는 X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption isotherm, Field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) 및 NH₃/CO₂-temperature programmed desorption (TPD)를 이용하여 물리·화학적 특성 분석을 진행했으며, 글리세롤 카보네이트의 전화를 및 생성된 글리시돌 수율을 확인하여 촉매 특성과의 관계를 확인하였다. Zn/La 이원계 촉매에 Mg이 담지된 경우 산 및 염기점의 비율이 1.85로 가장 높게 나타났고, 그에 따라 88.06%의 글리시돌 수율로 가장 높은 촉매 활성을 나타내었다. 본 실험 결과를 통하여 글리시돌의 합성에서 촉매 표면의 산 및 염기점의 높은 비율이 중요하게 작용된다는 것을 알 수 있었다.

Abstract In this study, glycidol was synthesized by the decarboxylation of glycerol carbonate to increase its sustainability caused by a glycerol surplus in bio-diesel production. The ternary mixed oxide catalysts were prepared using Zn, La, Mg using an excess impregnation method. The glycidol was synthesized by the decarboxylation of glycerol carbonate over the prepared catalysts. The physicochemical properties of the catalysts were analyzed by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption isotherm, field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM), and NH₃/CO₂-temperature programmed desorption (TPD), the properties were correlated with the conversion of glycerol carbonate and the glycidol yield. The Mg-doped Zn/La ternary catalyst showed the highest catalytic activity with an 88.06% glycidol yield. The acid/base site density ratio on this catalyst was 1.85, indicating that the acid site is more distributed than the base site. In conclusion, the acid site density was a more decisive factor in the decarboxylation of glycerol carbonate than the base site density.

Keywords : Decarboxylation, Glycerol Carbonate, Glycidol, Ternary Metal Oxide Catalyst, Mg-Doped Zinc Lanthanum

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 “세라믹 3D 적층성형기반 RM 체제 구축(2/5) (KITECH EH-21-0006)”, 울산광역시 “세라믹 3D 적층성형기반 신소재생산체제 구축 사업(2/2) (KITECH IZ-21-0064)”의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

*Corresponding Author : Man Sig Lee(Korea Institute of Industrial Technology)

email: lms5440@kitech.re.kr

Received April 6, 2021

Revised May 21, 2021

Accepted August 5, 2021

Published August 31, 2021

1. 서론

최근 원유의 짧은 가채연수, 지구온난화를 대비하기 위해 환경친화적이고 공해 발생이 적은 바이오디젤의 사용 및 공급이 급증하고 있다. 바이오디젤 산업에서 바이오디젤 100 kg당 10 kg의 글리세롤이 발생하며, 바이오디젤의 생산이 폭발적으로 증가함에 따라서 부산물인 글리세롤 생산량이 수요량을 초과하여 글리세롤의 가격이 폭락함에 따라 잉여 글리세롤을 고부가 화학제품으로 전환하는 기술에 대한 연구가 진행되고 있다. 글리세롤은 산화반응(oxidation), 에테르화반응(etherification), 에스테르화반응(esterification), 중합반응(polymerization) 등을 통한 다수의 복합체 제조를 위한 합성 중간체로 사용될 수 있으며, 그 중 중요한 유도체는 화학적 중간체, 첨가제 및 용제로 광범위하게 사용되는 글리세롤카보네이트(glycerol carboante)가 있다. 이러한 글리세롤카보네이트는 저독성, 저휘발성, 저인화점과 보습성 때문에 친환경 화학산업의 여러 분야에서 수요가 증가하고 있다[1-6]. 또한 값싼 글리세롤 카보네이트는 글리시돌(glycidol)과 같은 새로운 고분자 물질의 출발물질로 전환된다. 글리시돌은 기존에는 아릴알콜(allyl alcohol)을 염소화 반응시킨 에피크로로히드린(epichlorohydrin)으로 합성했으나 최근 글리세롤로부터 글리세롤카보네이트를 합성하는 저렴한 공정이 고안되어 저가의 글리시돌과 응용상품에 적용될 수 있을 것이다. 글리시돌을 출발 물질로 사용한 거대가지를 지닌 고분자(highly branched polymers)는 유리온도(glass temperature)가 상온 이하로 상온에서는 투명한 액체로 물과 용매에 모두 잘 녹는 특성이 있는 등 다양한 새로운 특성으로 인해 유용한 시장제품의 개발 가능성을 예고하고 있다. 특히 고부가 가치 영역인 센서, 의약품, 인체용품 또는 유기전도체에의 응용이 제안되고 있다. 이러한 글리시돌은 글리세롤 카보네이트로부터 다공성의 제올라이트 A, 금속염, 이온성 액체 등을 촉매로 하여 합성되며 이에 따른 연구들이 이루어지고 있다[7,8]. 또한, Mg, Zn, La과 같은 혼합 금속 산화물 촉매가 표면의 산 및 염기성의 활성점을 가지고 있고, 이는 높은 수율의 글리시돌을 얻기 위한 중요한 성질이라고 할 수 있다[9].

본 연구에서는 글리세롤카보네이트를 출발 물질로 하여 글리시돌을 합성하는 반응에 대하여 삼원계 금속 산화물 촉매(ternary mixed metal oxide catalysts)를 제조하고, 제조된 촉매를 통해 글리시돌을 합성하는 실험을 진행하였다. 삼원계 촉매는 Zn, La, 그리고 Mg을 이

용하여 제조되었으며, 촉매 특성 중 산 및 염기점 비율이 글리시돌 합성 반응에서 수율의 변화에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 촉매의 제조

본 연구에 사용된 촉매는 먼저 Zn과 La이 공침법으로 제조된 Zn/La 혼합 산화물에 Mg가 함침된 방법으로 제조되었다. 먼저 zinc nitrate hexahydrate [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich]와 lanthanum nitrate hexahydrate [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich]를 Zn/La의 몰비가 5:5가 되게 하여 증류수에 금속염의 농도가 1.2 M이 되게 용해시켰다. 그 후 sodium nitrate (NaNO_3 , Aldrich)와 sodium hydroxide (NaOH , Yakuri)으로 적정하여, 최종 pH가 6.0이 되게 하였다. 금속염이 침전된 용액을 50 °C에서 18시간동안 숙성(aging)시킨 후, 생성된 입자를 필터하고 증류수를 사용하여 알칼리 이온 등의 불순물을 완전히 세척하였다. 이 후 얻어진 입자를 100 °C에서 24시간 건조한 후, 공기 분위기의 450 °C에서 6시간 소성하여 Zn/La 혼합 산화물 촉매를 제조하였다. 이후 magnesium nitrate hexahydrate [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich]와 Zn/La 촉매(8g)를 증류수에 녹여 1시간 동안 상온에서 교반해준 후, 용액을 100 °C에서 24시간 건조한 후, 공기 분위기의 450 °C에서 6시간 소성하여 20wt%의 Mg가 Zn/La에 담지된 촉매를 제조하였다. 같은 방법으로 Mg/La 및 Zn/Mg 이원계 금속 촉매 제조 후 각각 20wt%의 Zn 및 La를 담지시켜 Zn이 Mg/La에 담지된 촉매와 La이 담지된 Zn/Mg 촉매를 제조하였다.

제조한 촉매는 도핑된 금속에 따라 Mg-ZL, Zn-ML, La-ZM으로 명명하였다.

2.2 특성분석

촉매의 결정구조 분석을 위해 X선 회절 분석(XRD : PHILLIPS X'Pert-MPD System)을 행하였으며 40 kV, 30 mA에서 Cu-K α target (wavelength 1.54056 Å)을 사용하여 scan 속도를 5 °/min으로 하여 2 theta값을 5~80 ° 범위에서 측정하였다.

담지 금속의 종류에 따른 촉매 입자의 형상 분석을 위하여 전계 방사형 주사전자 현미경(FE-SEM : JEOL.

JSM-6700F)을 이용하였다. SEM 측정은 시료를 샘플 cell 위에 고정시킨 후 백금 코팅 과정을 거쳐 10,000배의 배율로 입자의 형상을 관찰하였다.

촉매 조성 변화에 따른 비표면적의 변화 및 세공 크기의 분포는 비표면적 측정장치 (ASAP 2020, Micromeritics)를 사용하여 액체 질소 온도인 -196°C 에서 측정하였다. 시료의 전처리에는 질소 흡착 전 진공분위기 (약 10^{-4} torr)의 200°C 에서 2시간 동안 실시하였으며, 질소 흡착량의 변화를 BET식에 적용함으로써 비표면적을 구하였다.

실험에 사용된 촉매들에 대한 산-염기 특성을 알아보기 위하여 NH_3 및 CO_2 의 승온탈착 (TPD : temperature programmed desorption, Autochem 2920, Micromeritics) 실험을 행하였다. 촉매를 200°C 에서 1시간 동안 He를 흘려 전처리한 다음 상온까지 냉각한다. 그 후 상온에서 NH_3 또는 CO_2 가스를 30분간 흡착시키고 물리적으로 흡착된 가스를 제거하기 위해 1시간 동안 He를 흘려 퍼지(purge)시킨 후 상온에서 800°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 흡착된 가스를 탈착시키며 열전도 검출기(TCD : Thermal conductivity detector)로 탈착되는 가스의 양을 측정하였다.

2.3 글리시돌 합성

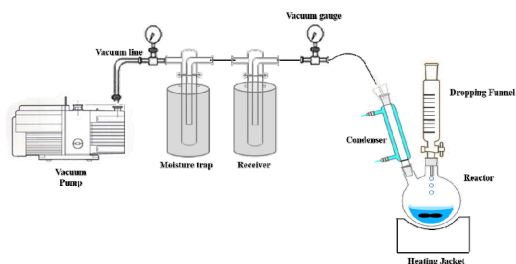


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for reaction

본 연구에 사용된 글리시돌의 합성장치에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 글리시돌 합성반응은 유리제의 100 ml round-bottom flask를 사용하였으며, 반응기에 용매 poly(ethyleneglycol) dimethyl ether(PEG, average $M_n < 500$, sigma-aldrich)와 글리세롤카보네이트 대비 중량비 1 wt%의 촉매를 넣고 일정 속도로 교반시키면서 반응 온도를 180°C 까지 가열하였다. 이 때, 화학적으로 불안정한 형태의 글리시돌과 글리세롤카보네이트와의 부반응을 방지하기 위하여 글리세롤카보네이트 (95%, (주)제우스유화공업) 0.5 mol을 1 ml/min의 속

도로 적하(drop-wise)하여 주는 dropping 방법을 사용하였다. 반응 중에 생성되는 이산화탄소 가스는 합성장치에 연결된 진공 line을 통해서 제거되었으며, 반응기내의 진공도는 0.05 MPa로 일정하게 유지하였다. 또한 생성된 기상의 글리시돌을 receiver에서 액화시키기 위해 acetonitrile과 액체 질소를 이용하여 약 -41°C 로 유지하였다. 적하 완료 후, 반응시간을 1시간으로 하여 글리시돌 합성을 완료하였으며, 이후 여과하여 촉매 분리 후 가스크로마토그래피 (gas chromatography)로 분석하였다. 글리시돌 합성의 반응식은 Fig. 2와 같다.

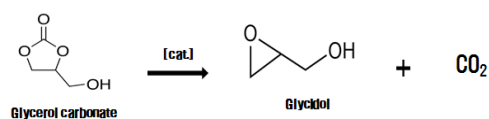


Fig. 2. Decarboxylation of glycerol carbonate to glycidol

2.4 전하율 및 수율의 계산

글리세롤카보네이트의 전하율 및 글리시돌의 수율을 계산하기 위하여 가스크로마토그래피(gas chromatography, Agilent, 7890A)의 불꽃 이온화 검출기(FID: Flame Ionization Detector)를 사용하여 반응 잔류물 및 생성물의 성분을 분석하였다. 컬럼(column)은 HP-INNOWax Capillary GC Column (30 m X 320 mm X 25 μm)을 사용하고, 시료 주입부(injection)와 검출기(detector)의 온도는 250°C 와 300°C 로 각각 설정하였다. 오븐 온도는 40°C 에서 240°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온하고 그 후에 240°C 에서 10분간 유지하여 분석을 하였다.

글리시돌의 합성 반응 후 글리세롤카보네이트의 전하율(C, %)과 생성된 글리시돌 선택도(S, %) 및 수율(Y, %)은 아래의 Eq. (1), Eq. (2), 그리고 Eq. (3)을 이용하여 계산하였다.

$$C(\%) = \frac{\text{Moles of glycerol carbonate consumed}}{\text{Moles of initial glycerol carbonate}} \times 100 \quad (1)$$

$$S(\%) = \frac{\text{Moles of glycidol}}{\text{Moles of glycerol carbonate consumed}} \times 100 \quad (2)$$

$$Y(\%) = \frac{(\% \text{ Glycerol carbonate conversion})(\% \text{ Glycidol selectivity})}{100} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 결정 구조를 확인하기 위하여 XRD로

분석하였으며, 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 세 촉매 모두 혼합상의 구조가 아닌 단일 금속 산화물 형태의 피크를 나타내었다. Mg 및 Zn을 담지한 촉매의 경우, 담지 금속의 특성피크가 관찰된 반면에 La를 담지한 촉매에서는 담지 금속인 La의 특성피크가 나타나지 않았다. 이는 담지체인 La가 Zn/Mg 이원계 금속 표면에 분산된 형태로 담지되어 합성된 것으로 판단된다.

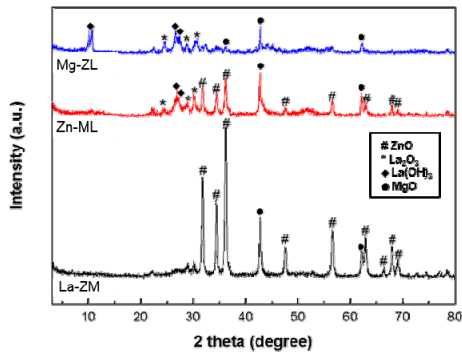


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ternary mixed metal oxide catalysts (#: ZnO; *: La₂O₃; ◆: La(OH)₃; ●: MgO)

제조된 Mg-ZL, Zn-ML, La-ZM 촉매 입자의 SEM 사진 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 세 가지 촉매 각각 다른 형태로 관찰되었는데, Mg-ZL 입자는 무정형, Zn-ML 입자는 적층된 판상구조의 형태를 보였고, La-ZM의 경우 Zn/Mg 이원계 촉매 표면에 분산되어 담지된 형태가 관찰되었다. 이는 XRD 분석에서 나타난 결과와 상응하는 것을 알 수 있었다.

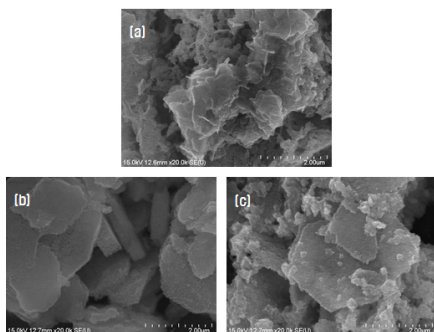


Fig. 4. FE-SEM images of ternary mixed metal oxide catalysts (a) Mg-ZL (b) Zn-ML (c) La-ZM

제조된 촉매의 산-염기적인 특성을 알아보고자 NH₃ 및 CO₂-TPD 분석을 한 결과와 비표면적 측정 결과를

Table 1에 나타내었다. 산점의 양은 Mg-ZL > Zn-ML > La-ZM 순서로 많이 분포되어 있는 반면, 염기점의 양은 Zn-ML > Mg-ZL > La-ZM의 순서를 나타내었다. 산점에 대한 염기점의 비율을 계산한 결과, Mg-ZL 촉매의 비율은 1.85로, 산점이 염기점에 비해 더 많이 분포되어 있다는 것을 알 수 있다. 또한 비표면적의 경우 La를 담지한 La-ZM 촉매가 가장 큰 비표면적을 나타내었다.

Table 1. Physicochemical properties of catalysts

Catalysts	Surface area (m ² /g)	Acid site density ^a (μmol/g)	Base site density ^b (μmol/g)	Acid/base site density
Mg-ZL	12.28	9.42	5.09	1.85
Zn-ML	14.35	8.10	9.97	0.81
La-ZM	16.19	3.85	3.49	1.1

^a measured by NH₃-TPD, ^b by measured by CO₂-TPD

3.2 촉매 표면 특성과 반응활성과의 상관관계

글리세롤카보네이트의 탈카르복시화를 통한 글리시돌 합성에서 ZnO 단일 금속 산화물 촉매의 경우 낮은 촉매 활성을 나타내는 반면, 혼합 금속 산화물 촉매 사용 시 비표면적 증가 및 활성점으로 작용하는 산/염기점 양의 증가로 인해 촉매 활성이 증가되는 것으로 알려져 있다[10].

Table 2. Decarboxylation of glycerol carbonate to glycidol over ternary metal oxide catalysts

Catalysts	Conversion (%)	Glycidol Selectivity (%)	Glycidol Yield (%)	Acid/base site density ^a
Mg-ZL	95.73	91.99	88.06	1.85
Zn-ML	94.87	66.20	62.80	0.81
La-ZM	98.63	79.43	78.34	1.1

^a estimated by NH₃ and CO₂-TPD

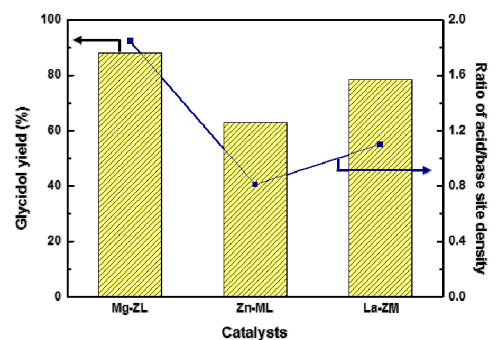


Fig. 5. Correlation of glycidol yield and ratio of acid/base site density on the catalysts surface

본 연구에서 제조된 촉매를 사용하여 글리세롤카보네이트로부터 글리시돌을 합성한 반응시험 결과를 Table 2과 Fig. 5에 나타내었다.

Mg를 담지한 Mg-ZL 촉매를 사용했을 때 글리시돌 수율이 88.06%로 가장 높게 나타났으며, 다른 삼원계 촉매보다 높은 것을 확인하였다. 이를 통하여 Zn/La 이원계 촉매에서 Mg이 담지된 경우 촉매 활성이 향상되는 것을 확인하였다.

Zn-ML 촉매와 La-ZM 촉매를 사용하여 반응한 경우, 전화율이 각 94.87%, 98.63%이고, 수율이 각 62.8%, 78.34%를 나타내었다. 또한 반응 과정에서 얻고자 하는 최종 생성물인 글리시돌 외에 다른 부산물의 형성으로 글리시돌로의 전화율과 수율이 감소되었다. 이 원인은 반응 온도에 의해 글리세롤카보네이트의 탈양성자화가 진행되는 동시에 생성물인 글리시돌 간의 중합으로 판단된다[11].

이러한 수율의 변화를 촉매의 TPD 결과에서 얻어진 산-염기점과 연관지어 생각할 수 있다. Table 2의 결과와 같이 글리시돌의 수율 변화와 촉매의 산점, 염기점을 비교하면, Zn를 담지하는 것보다는 La, Mg를 담지하는 경우 총 활성점의 수가 증가했으며, La를 담지한 촉매보다는 Mg를 담지한 촉매가 염기점의 수에 대한 산점의 수가 더 많은 것을 확인할 수 있다.

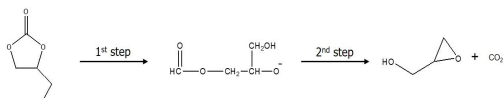


Fig. 6. Reaction mechanism for decarboxylation of glycerol carbonate to glycidol

글리세롤 카보네이트의 개환 반응으로 글리시돌이 형성되는 반응과정은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 두 단계의 반응 메커니즘을 따르는 것으로 볼 수 있다[12-14]. 첫 번째 단계로 촉매의 염기점에 의해 글리세롤 카보네이트의 히드록시기(-OH)가 탈양성자화되고, 전자 이동에 의해 탈고리화가 진행된다. 두 번째 단계로서 촉매의 산점으로부터 말단의 산소 원자로 양성자가 이동하게 되고 이산화탄소가 분리되어 나오면서 최종 생성물인 글리시돌로의 고리화 반응이 일어나게 된다. 이 때 탈고리화가 진행된 중간체에 대해 선택적으로 산점이 작용하여 염기점의 양에 비해 산점의 양이 우세할수록 글리시돌의 선택도에 영향을 미치는 것으로 사료된다[11-12]. 또한 Zn-ML촉매를 사용한 글리시돌의 전화율과 수율에서 나타난 것과 같이, 염기점에 의해 글리세롤 카보네이트의

탈고리화가 진행되더라도 글리시돌로의 고리화가 진행되기 위한 산점의 양이 충분하지 않아 글리시돌의 선택도가 낮게 나온 것으로 보인다.

이와 같이 본 연구에서도 산/염기점의 비율이 높을수록 글리시돌 수율이 높게 나타나는 것을 확인하였고, 이는 촉매 표면에 산점의 밀도가 염기점의 밀도보다 높은 데에 기인한 결과라고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 Zn, La, 그리고 Mg를 이용하여 삼원계 금속 산화물 촉매를 제조한 후, 글리세롤 카보네이트의 탈카르복시화를 통해 글리시돌을 합성하는 반응을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zn, La, Mg를 이용하여 촉매를 제조한 후, XRD 패턴 결과를 통해 담지 금속이 단일 산화물 또는 분산되어 담지된 구조를 확인하였다.
2. 글리시돌 합성 반응 결과, Mg가 담지된 Mg-Zn/La 촉매를 사용했을 때, 글리세롤 카보네이트의 전화율이 95.73%이고, 수율은 88.06%를 얻었으며 부반응이 억제되는 결과를 얻었다.
3. 이 때 Mg-Zn/La 촉매의 표면 특성 분석 결과, 염기점의 밀도에 대한 산점의 밀도가 높게 나타났고 이는 높은 글리시돌 수율에 영향을 미친 것으로 판단된다.
4. 따라서 글리세롤 카보네이트의 탈카르복시화 반응이 잘 진행되기 위해서 가장 중요한 것은 촉매 표면의 높은 산/염기점의 비율임을 확인하였다.

References

- [1] M. Mofijur, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, A. E. Atabani, M. Shahabuddin, S. M. Palash, M. A. Hazrat, "Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.28, pp.441-455, Dec. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.051>
- [2] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, "Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol", *Green Chemical*, Vol.10, No.1, pp.1-140, Jan. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1039/b710561d>
- [3] J. M. Clomburg, R. Gonzalez, "Anaerobic fermentation

- of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals", *Trends in Biotechnology*, Vol.31, No.1, pp 20-28, Jan. 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.10.006>
- [4] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, "From glycerol to value-added products", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.46, Issue24, pp.4434-4440, May. 2007.
DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200604694>
- [5] T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Naribayashi, Y. Sasaki, "Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂", *Catalysis Communications*, Vol.9, Issue6, pp.1360-1363, Mar. 2008.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.11.034>
- [6] A. Canela-Xandri, M. Balcells, G. Villorquina, P. Christou, R. Canela-Garayoa, "Preparation and Uses of Chlorinated Glycerol Derivatives", *Molecules*, Vol.25, Issue11, 2511, Jun. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25112511>
- [7] M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Ferragina, "Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea", *Journal of Catalysis*, Vol.268, Issue1, pp. 106-114, Nov. 2009.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.008>
- [8] M. Pagliaro, M. Rossi, The future of glycerol: New Usages for a versatile raw material, p.90, RSC Green Chemistry Book Series, 2008, pp.73-85.
DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847558305-00073>
- [9] D. Singh, B. Reddy, A. Ganesh, S. Mahajani, "Zinc/Lanthanum mixed-oxide catalyst for the synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.53, Issue49, pp. 18786-18795, May. 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie5011564>
- [10] J. H. Ha, J. S. Kim, M. H. Kim, K. Y. Lee, M. S. Lee, "Synthesis of glycidol by decarboxylation of glycerol carbonate over Zn-La catalysts with different molar ratio", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.16, No.10, pp.10898-10902, Oct. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.13260>
- [11] Y. Seki, T. Sasa, H. Takeuchi, M. Uno, and M. Namba, "Process for producing glycidol", US 7,868,192B1, 2011.
- [12] J. C. Lee, M. H. Litt, "Ring-opening Polymerization of ethylene carbonate and depolymerization of poly (ethylene oxide-co-ethylene carbonate)", *Macromolecules*, Vol.33, Issue5, pp.1618-1627, Feb. 2000.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ma9914321>
- [13] L. Coulombel, F. Grau, M. Weiwer, I. Favier, X. Chanminade, A. Heumann, J. C. Bayon, P. A. Aguirre, E. Dunach, "Lewis super-acid catalyzed cyclizations: a new route to fragrance compounds", *Chemistry & Biodiversity*, Vol.5, Issue6, pp. 1070-1082, Jun. 2008.
- DOI: <https://doi.org/10.1002/cbdt.200890086>
- [14] J. H. Clements, "Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.42, Issue4, pp. 663-674, Jan. 2003.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie020678i>

하 지 해(Ji Hae Ha)

[정회원]



- 2014년 3월 ~ 2016년 2월 : 한국생산기술연구원 (학생연구원)
- 2016년 2월 : 고려대학교 화공생명공학과 (공학석사)
- 2016년 11월 ~ 현재 : KPX케미칼 선임연구원

<관심분야>

환경, 에너지, 촉매

이 만 식(Man Sig Lee)

[중신회원]



- 1994년 8월 : 동아대학교 화학공학과 (공학석사)
- 2003년 8월 : 부경대학교 화학공학과 (공학박사)
- 2004년 8월 ~ 2005년 9월 : University of British Columbia 박사후연구원
- 2005년 9월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원 수석연구원
- 2019년 8월 ~ 현재 : 과학기술연합대학원대학교 청정공정·시스템공학과 교수

<관심분야>

환경, 에너지, 촉매