

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 21일 (21.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/160044 A2

- (51) 국제특허분류:
B01J 31/02 (2006.01) C07C 68/04 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002712
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 14일 (14.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0032648 2016년 3월 18일 (18.03.2016) KR
- (71) 출원인: 경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스내, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김훈식 (KIM, Hoon Sik); 02448 서울시 동대문구 천장산로 11길 17, 204동 1102호, Seoul (KR). 김영진 (KIM, Young Jin); 05281 서울시 강동구 상암로 79길 62, 523동 305호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 유수미 (YU, Su Mi); 06123 서울시 강남구 봉은사로 116, 5층 스카이특허법률사무소, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING AN ALKYLENE CARBONATE AND CATALYST COMPOSITION THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 알킬렌 카보네이트의 제조방법 및 그를 위한 촉매 조성물

(57) Abstract: The present invention provides a catalyst composition containing an imidazolium halide and a zinc halide in an alkylene carbonate solvent, a method for preparing the catalyst composition, and a method for preparing an alkylene carbonate from an alkylene oxide and carbon dioxide using the catalyst composition. The catalyst composition according to the present invention can produce an alkylene carbonate from an alkylene oxide and carbon dioxide in high yield and high purity. In addition, the catalyst composition according to the present invention is excellent in terms of economy since the catalyst composition is prepared in the alkylene carbonate solvent and can be immediately used without further separation and purification processes.

(57) 요약서: 본 발명은 알킬렌 카보네이트 용매 중에 이미다졸륨 할라이드와 아연할라이드를 포함하는 촉매 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 알킬렌 카보네이트를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 촉매 조성물은 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 고수율 및 고순도로 알킬렌 카보네이트를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 알킬렌 카보네이트 용매 중에서 제조하여 추가적인 분리 정제 과정 없이 바로 사용할 수 있으므로 경제적인 관점에서도 우수하다.



WO 2017/160044 A2

명세서

발명의 명칭: 알킬렌 카보네이트의 제조방법 및 그를 위한 촉매 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 알킬렌 카보네이트의 제조방법 및 그를 위한 촉매 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 알킬렌 카보네이트를 고수율 및 고순도로 제조하는 방법 및 그를 위한 촉매 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 알킬렌 카보네이트는 폴리카보네이트의 원료, 제약공정의 중간체, 염료(dyestuff) 합성 과정의 옥시알킬화 시약(oxyalkylation agent), 공정설비 보호제, 섬유 생산 공정의 용매 등의 용도뿐 아니라 이차전지의 고분자 전해질 용매 등 그 사용 범위가 날로 확대되고 있다. 또한 최근 들어서는 에틸렌글리콜을 고수율로 생산하기 위한 중간체로 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate)를 사용하는 신 공정이 개발되는 등 알킬렌 카보네이트의 제조에 대한 관심이 더욱 증대되고 있다.
- [3] 알킬렌 카보네이트의 제조에는 종래 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)과 포스젠(COCl_2)을 반응시키는 방법이 이용되었으나, 원료물질인 포스젠의 맹독성과 환경오염 물질인 염화수소의 부생문제 등으로 인해 최근에는 주로 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소를 반응시키는 공정이 사용되고 있다. 그러나 상기 알킬렌 옥사이드와 CO_2 를 반응시켜 알킬렌 카보네이트를 제조하는 반응 공정은 상온에서 무촉매로 진행되는 포스젠 공정과는 달리 고온 고압하에서 반응을 진행시켜야 하기 때문에 촉매의 활성 및 열 안정성이 낮으면 촉매의 분해 및 원료인 알킬렌옥사이드의 중합에 의한 부산물 생성문제와 더불어 생성물이 색깔을 띠는 문제가 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 다양한 종류의 촉매가 개발되었다. 일본공개특허 평9-67365호, 일본공개특허 소59-13776호, 일본공개특허 평9-235252호, 미국특허 제2,773,070호 등에서는 무기염, 포스포늄 할라이드(phosphonium halide) 및 암모늄 할라이드 계통의 화합물을 촉매로 사용하는 방법을 개시하고 있다. 상기 일본공개특허 평9-67365호에서는 촉매로 KI를, 일본공개특허 소59-13776호에서는 트리부틸메틸포스포늄 이오다이드(tributyl methyl phosphonium iodide)와 같은 테트라알킬포스포늄 할라이드(tetraalkyl phosphonium halide)를 이용하는 방법을 개시하고 있다. 또한 일본공개특허 평9-235252호에서는 말단기에 4급 포스포늄 할라이드를 갖고 있는 폴리스티렌 공중합 고분자를 이용하는 방법을 개시하고 있다. 이들 특허에서는 반응온도를 100 - 170 °C로 1 - 5시간 동안 반응시켰을 때 알킬렌 카보네이트 수율이 50 - 95 %가 된다고 기술하고 있으나, 보다 높은 알킬렌

카보네이트 수율을 얻기 위해서는 높은 온도와 긴 반응시간을 필요로 하고, 원료인 이산화탄소와 알킬렌 옥사이드에 포함된 수분 함량을 수백 ppm 이하로 조절해야 하는 문제점을 가지고 있다.

- [4] 한편, 이온교환수지를 이용하는 방법으로 일본공개특허 평7-206846호에서는 이온교환수지에 CsOH, RbOH, 암모늄 할라이드를 치환시킨 촉매를 사용한 방법을 개시하고 있으며, 미국특허 제4,233,221호에는 도웁스(DOWEX)와 앰버라이트(Amberlite) 계열의 이온교환수지를 사용하는 방법을 개시하고 있으나, 알킬렌 카보네이트 수율이 30 - 80 %정도에 불과하다.

- [5] 상기에 언급된 촉매들 외에 미국특허 제5,283,356호에서는 Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Zr 등의 금속을 포함하는 프탈로시아닌(phthalocyanin)계 화합물을 촉매로 사용하는 방법을, 일본공개특허 평7-206547호에서는 헤테로폴리산(heteropoly acid)의 수소이온 대신 루비듐(Rb) 또는 세슘(Cs) 이온을 치환시킨 촉매를 사용하는 방법을 제시하고 있는데, 두 경우 모두 고가의 촉매를 필요로 하고 반응온도가 120 - 180 °C로 높을 뿐 아니라 수율도 30 - 90 %로 낮은 편이다.

- [6] 상기 언급한 바와 같이 종래 기술은 알킬렌 카보네이트를 공업적으로 제조하기 위해서 높은 온도가 필요하고, 원료의 수분제거 등 반응조건이 까다로울 뿐만 아니라, 선택성과 수율이 비교적 낮고 반응시간이 오래 걸리는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 한국특허 제10-0531131호 및 제10-0531132호에서는 이미다졸류 또는 암모늄 할라이드와 아연할라이드를 반응시켜 얻어진 디알킬이미다졸류 아연테트라할라이드 또는 테트라알킬암모늄 아연테트라할라이드를 촉매로 사용함으로써 알킬렌 카보네이트를 온화한 조건에서 고수율로 얻을 수 있었다. 그러나 상기 아연테트라할라이드계 촉매는 통상 유기용매를 사용하는 2 단계의 반응, 즉 알킬할라이드와 1-알킬이미다졸을 아세트니트릴과 같은 유기용매상에서 반응시켜 이온성액체를 합성하는 1단계 반응과 생성된 이온성액체를 테트라히드로푸란과 같은 유기용매상에서 아연할라이드 화합물과 반응시켜 아연테트라할라이드 화합물을 합성하는 2단계 반응을 거쳐 합성되기 때문에 촉매의 분리·정제 및 용매 회수에 과도한 에너지가 소비되는 문제가 있었다. 또한 상기 디알킬이미다졸류 아연테트라할라이드 화합물은 활성이 너무 높아 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 알킬렌 카보네이트를 생성하는 정반응 뿐만 아니라 생성물의 진공증류 및 정제과정 중, 즉 CO₂ 압력이 없는 상태에서는 생성된 알킬렌 카보네이트를 다시 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로 분해시키는 역반응도 촉진하는 문제를 지니고 있다. 예를 들어 알킬렌 카보네이트의 일종인 에틸렌 카보네이트는 통상 130 °C 이상의 온도와 50 mmHg 이하의 감압하에서 증류공정을 통하여 정제되는데, 이때 아연테트라할라이드가 에틸렌 카보네이트를 에틸렌 옥사이드와 이산화탄소로 분해하는 반응의 촉매로 작용하게 되어 결과적으로 생성물인 에틸렌 카보네이트의 손실을 초래하게 될 뿐만 아니라 분해 과정 중 생성된 에틸렌 옥사이드가 이차 반응을 일으켜

부산물이 생성되고 또 이로 인해 반응생성물이 변색되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

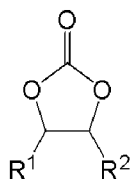
- [7] 본 발명자들은 상기한 종래의 알킬렌 카보네이트 제조용 아연테트라할라이드 촉매가 가지는 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구 검토한 결과, 알킬렌 카보네이트 용매 중에서 알킬할라이드를 이미다졸과 반응시켜 할라이드 음이온을 지닌 이온성 액체를 합성한 후, 여기에 아연할라이드를 첨가하여 얻어진 알킬렌 카보네이트 용액을 분리·정제 과정 없이 직접 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소 간의 반응에 촉매로 사용하는 경우 알킬렌 카보네이트를 높은 수율로 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.
- [8] 본 발명의 목적은 알킬렌 카보네이트의 제조에 사용되는 유용한 촉매 조성물을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 상기한 촉매 조성물을 경제적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 촉매 조성물을 이용하여 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 고수율 및 고순도로 알킬렌 카보네이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 실시형태는 하기 화학식 1로 표시되는 알킬렌 카보네이트 용매 중에 하기 화학식 2로 표시되는 이미다졸류 할라이드와 하기 화학식 3으로 표시되는 아연할라이드를 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다.

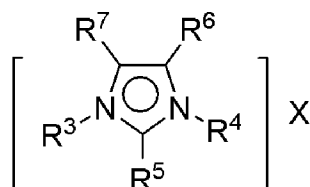
[12] [화학식 1]

[13]



[14] [화학식 2]

[15]



[16] [화학식 3]

[17] ZnY_2

[18] 상기 화학식에서,

[19] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기 또는 아릴기이거나, 결합되어 있는 탄소원자와 함께 6각형 고리를

형성하고,

[20] R^3 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기 또는 아릴기이며,

[21] R^4 는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 6의 히드록시알킬기 또는 아릴기이고,

[22] R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 아릴기이며,

[23] X 및 Y는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 구체적으로 Cl, Br 또는 I이다.

[24]

[25] 본 명세서에서 사용되는 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[26] 본 명세서에서 사용되는 아릴기는 아로메틱기와 헤테로아로메틱기 및 그들의 부분적으로 환원된 유도체를 모두 포함한다. 상기 아로메틱기는 5 내지 15각형으로 이루어진 단순 또는 융합 고리형이며, 헤테로아로메틱기는 산소, 황 또는 질소를 하나 이상 포함하는 아로메틱기를 의미한다. 대표적인 아릴기의 예로는 페닐, 벤질, 나프틸, 피리디닐(pyridinyl), 푸라닐(furanyl), 티오펜일(thiophenyl), 인돌릴(indolyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 이미다졸리닐(imidazolyl), 옥사졸릴(oxazolyl), 티아졸릴(thiazolyl), 테트라히드로나프틸 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아릴기는 한 개 또는 그 이상의 수소가 알킬기, 할로알킬기, 알콕시기, 히드록시, 할로젠, 아미노 등으로 치환될 수 있다.

[27] 본 명세서에서 사용되는 할로알킬기는 한 개 또는 그 이상의 수소가 할로젠으로 치환된 알킬기를 의미하며, 트리플로오로메틸, 클로로에틸 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[28] 본 명세서에서 사용되는 히드록시알킬기는 한 개 또는 그 이상의 수소가 히드록시기로 치환된 알킬기를 의미하며, 히드록시메틸, 히드록시에틸 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[29] 본 명세서에서 사이클로알킬기는 단순 또는 융합 고리형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[30]

[31] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 아연할라이드의 함량은 상기 이미다졸류 할라이드 1몰에 대해 0.05 내지 0.5 몰, 특히 0.1 내지 0.3 몰일 수 있다. 상기 함량이 0.05몰 미만이면 알킬렌 카보네이트 용액 중에 포함된 이미다졸류 할라이드에 비해 아연할라이드 농도가 크게 낮아지기 때문에 촉매 작용에 필요한 루이스 산도를 충족할 수 없어 본 발명의 촉매 조성물을 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 반응에 촉매로 사용하는 경우 알킬렌 카보네이트의

수율이 떨어지는 문제가 있고, 0.5몰을 초과하는 경우에는 알킬렌 카보네이트 용액 중에 존재하는 루이스산인 아연할라이드의 함량이 필요 이상으로 높아지기 때문에 본 발명의 촉매 조성물을 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 반응에 촉매로 사용하는 경우 생성물의 색깔이 진해지고 부산물 생성이 많아지는 문제가 있다.

[32]

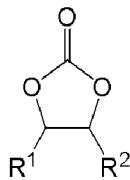
[33] 상기 알킬렌카보네이트 용매의 함량은 이미다졸류 할라이드 1몰에 대해 1 내지 10몰일 수 있다. 상기 함량이 1몰 미만이면 반응물의 점도가 높아지기 때문에 반응기로의 촉매 이송이 어려워지고, 10몰을 초과하면 투입되는 촉매 조성물의 양이 불필요하게 많아지기 때문에 촉매 용액 이송에 에너지가 많이 소모되는 문제가 있다.

[34]

[35] 본 발명의 일 실시형태에 따른 촉매 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 알킬렌 카보네이트 용매 중에서 하기 화학식 4로 표시되는 알킬할라이드를 하기 화학식 5로 표시되는 이미다졸과 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 이미다졸류 할라이드를 수득하고, 생성된 반응 용액에 하기 화학식 3으로 표시되는 아연할라이드를 부가하여 제조할 수 있다.

[36] [화학식 1]

[37]

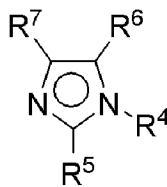


[38] [화학식 4]

[39] R^3-X

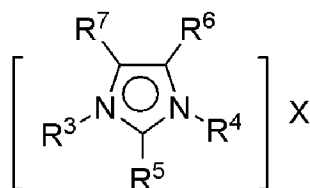
[40] [화학식 5]

[41]



[42] [화학식 2]

[43]



[44] [화학식 3]

[45] ZnY_2

[46] 상기 화학식에서,

[47] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ 및 R^7, X 및 Y 는 상기에서 정의한 바와 같다.

[48]

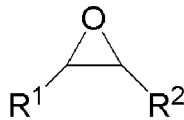
[49] 본 발명의 일 실시형태에서, 화학식 4로 표시되는 알킬할라이드의 사용량은 화학식 5로 표시되는 이미다졸 1몰 당 1 내지 2몰일 수 있다. 알킬할라이드의 사용량이 1몰 미만인 경우에는 알킬렌 카보네이트 용액에 미반응 이미다졸이 존재하게 되어 아연할라이드 첨가 시 활성이 떨어지는 비스이미다졸 아연할라이드가 생성되는 문제가 있고, 2 몰 초과인 경우에는 이미다졸류 할라이드 생성속도는 더 이상 증가하지 않는 반면 반응 후 제거해야 할 알킬할라이드의 양이 많아지기 때문에 경제적 이득이 없다.

[50]

[51] 본 발명의 일 실시형태는 상술한 촉매 조성물 중에서 하기 화학식 6으로 표시되는 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 알킬렌 카보네이트의 제조방법에 관한 것이다.

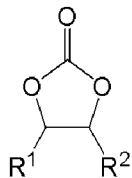
[52] [화학식 6]

[53]



[54] [화학식 1]

[55]



[56] 상기 화학식에서,

[57] R^1 및 R^2 는 상기에서 정의한 바와 같다.

[58]

[59] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 화학식 6으로 표시되는 알킬렌 옥사이드는 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 시클로헥실렌 옥사이드 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[60]

[61] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 촉매 조성물의 사용량은 상기 촉매 조성물 중에 포함된 이미다졸류 할라이드의 양이 상기 알킬렌 옥사이드 1몰에 대해 0.0001 내지 0.1몰이 되도록 하는 양일 수 있다. 이미다졸류 할라이드의 양이 0.0001몰 미만인 경우에는 반응속도가 느려지고, 0.1몰 초과인 경우에는 더 이상 반응속도 및 알킬렌 카보네이트 수율이 향상되지 않을 뿐만 아니라 부산물 생성이 많아지고 생성물의 색깔이 진해지는 문제가 있다.

[62]

[63] 본 발명의 일 실시형태에서, 반응원료로 사용되는 이산화탄소와 알킬렌 옥사이드는 질소, 수소, 일산화탄소, 낮은 농도의 탄화수소, 물 등이 들어 있어도 반응에 큰 영향을 주지 않기 때문에 공업적으로 생산되는 이산화탄소와 알킬렌 옥사이드를 추가적인 정제과정 없이 사용할 수 있다.

[64] 반응압력은 반응속도 및 수율에 크게 영향을 끼치지 않으나, 반응의 안전성과 장치비 등을 고려할 때 10 내지 150 기압, 바람직하게는 20 내지 100 기압에서 진행되는 것이 유리하다. 반응압력이 10 기압 미만이면 반응속도가 다소 느려지는 경향이 있으며, 150 기압 초과인 경우에는 반응속도 및 수율 증진효과는 없는 반면 장치비가 과다하게 소요는 문제가 있다.

[65] 반응온도는 60 내지 200 °C, 바람직하게는 100 내지 180 °C일 수 있다. 반응온도가 60 °C 미만이면 반응속도가 느려지고, 반응온도가 200 °C를 초과하면 알킬렌 옥사이드가 자체 고분자화반응(self-polymerization)을 일으켜 반응 선택성이 떨어질 수 있다.

[66]

[67] 본 발명의 일 실시형태에 따른 알킬렌 카보네이트의 제조방법에서, 촉매 조성물 중에 포함된 알킬렌 카보네이트 용매는 반응원료 알킬렌 옥사이드로부터 제조되는 알킬렌 카보네이트와 동일한 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 에틸렌 옥사이드로부터 에틸렌 카보네이트를 제조하는 경우에는 에틸렌 카보네이트 용매를 포함하는 촉매 조성물을, 프로필렌 옥사이드로부터 프로필렌 카보네이트를 제조하는 경우에는 프로필렌 카보네이트 용매를 포함하는 촉매 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.

[68] 본 발명의 일 실시형태에 따른 알킬렌 카보네이트의 제조방법에는 교반기가 설치된 반응기를 이용한 회분식 공정과 버블 칼럼(bubble column) 또는 루프반응기(loop reactor)를 이용한 연속공정이 모두 이용될 수 있다.

발명의 효과

[69] 본 발명에 따른 촉매 조성물은 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 낮은 온도 및 압력하에서 짧은 시간에 고수율 및 고순도로 알킬렌 카보네이트를 제조할 수 있으며, 부산물 생성 및 생성물의 변색문제를 해결할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 알킬렌 카보네이트 용매 중에서 제조하여 추가적인 분리 정제 과정 없이 바로 사용할 수 있으므로 경제적인 관점에서도 우수하다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[70] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[71]

[72] 실시예 1: 촉매 조성물의 제조

- [73] 환류 장치가 부착된 250 mL 3 구 플라스크에 에틸렌 카보네이트(66 g, 0.75 mol), 1-메틸이미다졸(15.6 g, 0.2 mol) 및 1-브로모부탄(27.4 g, 0.2 mol)을 충전하고, 80 °C에서 교반하면서 2.5 시간 동안 반응시켜 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드를 합성하였다. 반응의 진행은 FT-IR로 확인하였으며, 1-메틸이미다졸이 완전히 반응한 것을 확인한 후에, 질소 기류하에서 ZnBr_2 (22.5 g, 0.1 mol)를 추가하여 0.5 시간 더 반응시켜 에틸렌 카보네이트 촉매 조성물 131.5 g을 제조하였다.
- [74]
- [75] 실시예 2 - 11: 촉매 조성물의 제조
- [76] 이미다졸, 알킬할라이드(RX), 아연할라이드(ZnY_2), 알킬렌 카보네이트(AC)의 종류 및 양을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 조성물을 제조하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 반응에 사용한 과량의 알킬할라이드는 반응이 끝난 후 진공하에서 제거하였다.

[77] [표1]

실시 예	이미다졸(몰수)	RX (몰수)	ZnY ₂ (몰수)	AC (몰수)	촉매 조성물 총량(g)	이미다졸류 할라이드 총량(g)
2	1-메틸이미다졸 (0.2)	1-BuBr (0.3)	ZnBr ₂ (0.01)	EC (0.2)	64	43.8
3	1-메틸이미다졸 (0.2)	EtBr (0.4)	ZnBr ₂ (0.05)	EC (0.4)	86	38.2
4	1-부틸이미다졸 (0.2)	EtBr (0.3)	ZnCl ₂ (0.1)	EC (0.6)	113	46.6
5	1-헥실이미다졸 (0.2)	1-BuCl (0.2)	ZnBr ₂ (0.05)	EC (0.8)	132	48.9
6	1-(2-히드록시 에틸)이미다졸 (0.2)	BzCl (0.24)	ZnI ₂ (0.02)	EC (1.0)	156	47.7
7	1-페닐이미다졸 (0.2)	BzBr (0.2)	ZnCl ₂ (0.1)	PC (0.8)	289	65.0
8	1,2-메틸이미다졸 (0.2)	DeCl (0.2)	ZnBr ₂ (0.05)	EC (0.6)	120	54.5
9	1-클로로에틸이미다 졸 (0.2)	DDeBr (0.2)	ZnCl ₂ (0.08)	BC (0.4)	135	77.1
10	1-(4-클로로페닐)이미 다졸 (0.2)	1-BuCl (0.22)	ZnCl ₂ (0.08)	SC (0.6)	168	71.1
11	1-메틸이미다졸 (0.2)	CyBr (0.2)	ZnBr ₂ (0.02)	CMEC (1.0)	191	49.0
Bu : 부틸, Et : 에틸, Bz : 벤질, De : 데실, DDe : 도데실, Cy : 사이클로헥실, EC : 에틸렌 카보네이트, PC : 프로필렌 카보네이트, BC : 부틸렌 카보네이트, SC : 스티렌 카보네이트, CMEC : 클로로메틸에틸렌카보네이트						

[78] 실시예 12 : 에틸렌 카보네이트의 제조

[79] 200 mL 고압반응기에 반응물인 에틸렌 옥사이드(EO, 66 g, 1.5 mol)와 촉매로 실시예 1에서 얻어진 에틸렌 카보네이트 촉매 조성물(0.2 g, 1-메틸이미다졸 3.04×10^{-4} mol)을 충전한 후, 10 기압의 이산화탄소(CO₂) 압력하에서 온도를 120 °C로 올린 후 다시 이산화탄소를 가하여 반응기의 압력을 30 기압이 되도록 하였다. 반응이 진행되는 동안 소모되는 양만큼의 이산화탄소는 외부에서 지속적으로 공급하여 반응기의 압력은 30 기압으로 유지시켰다. 120 °C에서 1시간 동안

반응시킨 후 반응기를 40 °C로 냉각하고 질소 기류하에서 휘발성분을 제거한 다음, 고체생성물을 회수하여 무게를 측정하고, 가스-액체 크로마토그래피로 고체생성물의 조성을 분석한 결과, 에틸렌 카보네이트(EC)의 수율은 99.2%, TOF-1 (h⁻¹) 및 TOF-2 (h⁻¹)는 각각 4,931 및 9,862이었으며, 불순물은 생성되지 않았음을 확인할 수 있었다.

[80] 수율과 TOF (h⁻¹)는 다음과 같이 산출하였다.

[81]
$$\text{수율}(\%) = (\text{알킬렌 카보네이트의 생성 몰수} / \text{원료 알킬렌 옥사이드의 몰수}) \times 100$$

[82]
$$\text{TOF-1}(\text{h}^{-1}) = \text{알킬렌 카보네이트의 생성 몰수} / (\text{촉매 조성물 중 이미다졸륨 할라이드의 몰수} \times \text{반응시간}(\text{h}))$$

[83]
$$\text{TOF-2}(\text{h}^{-1}) = \text{알킬렌 카보네이트의 생성 몰수} / (\text{촉매 조성물 중 아연할라이드 몰수} \times \text{반응시간}(\text{h}))$$

[84]

[85] 실시예 13 - 22:

[86] 실시예 2 - 11에서 제조한 촉매 조성물 0.2g을 사용하여 실시예 12와 동일한 조건에서 촉매 반응을 수행한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[87] [표2]

실시예	촉매	EC 수율(%)	TOF-1(h ⁻¹)	TOF-2(h ⁻¹)
13	실시예 2	94.8	2,275	45,500
14	실시예 3	99.6	3,213	12,582
15	실시예 4	98.5	4,282	8,564
16	실시예 5	99.3	4,916	19,664
17	실시예 6	96.7	5,850	58,502
18	실시예 7	91.5	9,917	19,834
19	실시예 8	95.9	4,500	18,000
20	실시예 9	93.6	4,738	11,846
21	실시예 10	92.7	5,840	14,600
22	실시예 11	97.7	2,046	20,460

[88] 실시예 23 - 29:

[89] 실시예 3에서 제조한 촉매 조성물 0.2 g을 사용하여 실시예 12와 동일한 조건에서 온도를 변화시키면서 촉매 반응을 수행한 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[90] [표3]

실시예	온도 (°C)	EC 수율(%)	TOF-1(h ⁻¹)	TOF-2(h ⁻¹)
23	60	44.8	1,335	5,340
24	80	65.6	2,116	8,464
25	100	85.4	2,755	11,020
26	140	99.9	3,223	12,892
27	160	99.9	3,223	12,892
28	180	99.3	3,203	12,812
29	200	98.9	3,190	12,764

[91] 실시예 30 - 36:

[92] 실시예 3에서 제조한 촉매 조성물 0.2 g을 사용하여 실시예 12와 동일한 조건에서 CO₂ 압력을 변화시키면서 촉매 반응을 수행한 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[93] [표4]

실시예	압력 (atm)	EC 수율(%)	TOF-1(h ⁻¹)	TOF-2(h ⁻¹)
30	10	97.9	3,158	12,632
31	20	98.6	3,181	12,724
32	40	99.9	3,223	12,892
33	60	99.9	3,223	12,892
34	100	99.9	3,223	12,892
35	120	99.9	3,223	12,892
36	150	99.9	3,223	12,892

[94] 실시예 37 - 42:

[95] 실시예 12와 동일한 조건에서 에틸렌 옥사이드의 양을 66 g(1.5 mol)으로 고정하고, 실시예 3에서 제조한 에틸렌 카보네이트 촉매 조성물의 양을 변화시키면서 촉매 반응을 수행한 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[96] [표5]

실시예	촉매 조성물의 양(g)	이미다졸륨 브로마이드/EO (몰비)	EC 수율(%)	TOF-1(h ⁻¹)	TOF-2(h ⁻¹)
37	0.0645	0.0001	67.1	6,712	26,848
38	0.3225	0.0005	99.7	1,995	7,980
39	0.645	0.001	99.9	999	3,996
40	1.29	0.002	100	500	2,000
41	6.45	0.01	100	150	600
42	64.5	0.1	98.2	9.8	39

[97] 실시예 43 - 51:

[98] 1-메틸이미다졸(0.2 몰), 1-브로모부탄(0.2 몰), 에틸렌 카보네이트(0.4 몰)의 양을 고정된 상태에서 아연할라이드의 종류 및 양을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌 카보네이트 촉매 조성물을 제조하고, 이중 일부를 취하여 에틸렌옥사이드와 이산화탄소로부터 에틸렌 카보네이트를 제조하는 반응의 촉매로 사용하였다. 에틸렌 옥사이드의 양을 66 g(1.5 mol), 촉매로 사용한 에틸렌 카보네이트 조성물 중 포함된 1-부틸-3-메틸이미다졸륨의 몰수는 0.001 몰, 에틸렌 옥사이드/1-부틸-3-메틸이미다졸륨의 몰비는 1,500으로 고정된 상태에서 실시예 12와 동일한 방법으로 진행하였으며, 그 결과는 표 6에 나타내었다.

[99] [표6]

실시예	1-부틸-3-메틸 이미다졸륨 몰수(A)	아연할라이드 몰수(B)	B/A	EC 수율(%)	TOF-1(h ⁻¹)	TOF-2(h ⁻¹)
43	0.001	ZnCl ₂ (0.00005)	0.05	78.3	1,175	2,350
44	0.001	ZnCl ₂ (0.0002)	0.2	85.2	1,278	6,390
45	0.001	ZnCl ₂ (0.0005)	0.5	96.7	1,451	2,902
46	0.001	ZnBr ₂ (0.00005)	0.05	91.5	1,373	27,460
47	0.001	ZnBr ₂ (0.0002)	0.2	100	1,500	7,500
48	0.001	ZnBr ₂ (0.0005)	0.5	98.8	1,482	2,964
49	0.001	ZnI ₂ (0.00005)	0.05	97.1	1,457	29,140
50	0.001	ZnI ₂ (0.0002)	0.2	100	1,500	7,500
51	0.001	ZnI ₂ (0.0005)	0.5	99.9	1,499	2,998

[100] 실시예 52 - 55:

[101] 1-메틸이미다졸(0.2 몰), 1-브로모부탄(0.2 몰), ZnBr_2 (0.004몰)의 양을 고정 한 상태에서 에틸렌 카보네이트의 양을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌 카보네이트 촉매 조성물을 제조하고, 이중 일부를 취하여 에틸렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 에틸렌 카보네이트를 제조하는 반응의 촉매로 사용하였다. 촉매 반응은 촉매로 사용한 에틸렌 카보네이트 조성물 중 포함된 1-부틸-3-메틸이미다졸류의 몰수는 0.001 몰, ZnBr_2 의 양은 0.0002몰로 고정 한 상태에서 실시예 12와 동일한 방법으로 진행하였으며, 그 결과는 표 7에 나타내었다.

[102] [표7]

실시예	1-부틸-3-메틸 이미다졸류 몰수(A)	에틸렌 카보네이트의 몰수(C)	C/A	EC 수율(%)	TOF-1(h ⁻¹)	TOF-2(h ⁻¹)
52	0.001	0.001	1	100	1,500	7,500
53	0.001	0.002	2	100	1,500	7,500
54	0.001	0.005	5	100	1,500	7,500
55	0.001	0.01	10	100	1,500	7,500

[103] 실시예 56 - 60:

[104] 실시예 3에서 제조한 촉매 조성물 0.2 g을 사용하여 실시예 12와 동일한 조건에서 알킬렌 옥사이드의 양을 66 g(1.5 mol), 알킬렌 옥사이드/1-부틸-3-메틸이미다졸류의 몰비를 3,225로 고정 한 상태에서 알킬렌 옥사이드의 종류를 변화시키면서 촉매 반응을 수행한 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

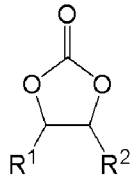
[105] [표8]

실시예	알킬렌 옥사이드	알킬렌 카보네이트 수율(%)	TOF-1(h ⁻¹)
56	프로필렌 옥사이드	95.1	3,067
57	에피클로로하이드린	78.2	2,522
58	스티렌 옥사이드	89.3	2,880
59	1,2-에폭시부탄	93.6	3,019
60	시클로헥실렌 옥사이드	73.2	2,361

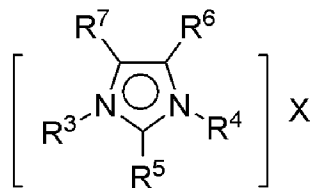
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 알킬렌 카보네이트 용매 중에 하기 화학식 2로 표시되는 이미다졸륨 할라이드와 하기 화학식 3으로 표시되는 아연할라이드를 포함하는 촉매 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기 또는 아릴기이거나, 결합되어 있는 탄소원자와 함께 6각형 고리를 형성하고,

R^3 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기 또는 아릴기이며,

R^4 는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 6의 히드록시알킬기 또는 아릴기이고,

R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 아릴기이며,

X 및 Y 는 각각 독립적으로 할로젠 원자이다.

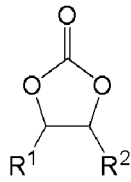
[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 아연할라이드의 함량은 상기 이미다졸륨 할라이드 1몰에 대해 0.05 내지 0.5 몰인 촉매 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 알킬렌카보네이트 용매의 함량은 상기 이미다졸륨 할라이드 1몰에 대해 1 내지 10몰인 촉매 조성물.

[청구항 4] 하기 화학식 1로 표시되는 알킬렌 카보네이트 용매 중에서 하기 화학식 4로 표시되는 알킬할라이드를 하기 화학식 5로 표시되는 이미다졸과 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 이미다졸륨 할라이드를 수득하고, 생성된 반응 용액에 하기 화학식 3으로 표시되는 아연할라이드를 부가하는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른

촉매 조성물의 제조방법:

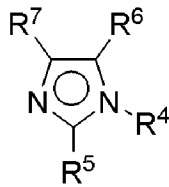
[화학식 1]



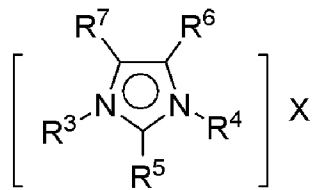
[화학식 4]

R^3-X

[화학식 5]



[화학식 2]



[화학식 3]

ZnY_2

상기 화학식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기 또는 아릴기이거나, 결합되어 있는 탄소원자와 함께 6각형 고리를 형성하고,

R^3 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기 또는 아릴기이며,

R^4 는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 6의 히드록시알킬기 또는 아릴기이고,

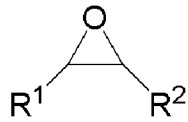
R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 아릴기이며,

X 및 Y 는 각각 독립적으로 할로젠 원자이다.

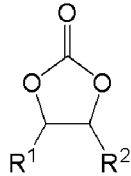
[청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 알킬할라이드의 사용량은 상기 이미다졸 1몰 당 1 내지 2몰인 제조방법.

[청구항 6] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물 중에서 하기 화학식 6으로 표시되는 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 알킬렌 카보네이트의 제조방법:

[화학식 6]



[화학식 1]



상기 화학식에서,

R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기 또는 아릴기이거나, 결합되어 있는 탄소원자와 함께 6각형 고리를 형성한다.

[청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드 또는 시클로헥실렌 옥사이드인 제조방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 촉매 조성물의 사용량은 상기 촉매 조성물 중에 포함된 이미다졸류 할라이드의 양이 상기 알킬렌 옥사이드 1몰에 대해 0.0001 내지 0.1몰이 되도록 하는 양인 제조방법.

[청구항 9] 제6항에 있어서, 반응온도는 60 내지 200 °C인 제조방법.

[청구항 10] 제6항에 있어서, 반응압력은 10 내지 150 기압인 제조방법.

[청구항 11] 제6항에 있어서, 상기 촉매 조성물 중에 포함된 알킬렌 카보네이트 용매는 상기 알킬렌 옥사이드로부터 제조되는 알킬렌 카보네이트와 동일한 물질인 제조방법.