



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07C 68/08 (2006.01) C07C 68/06 (2006.01)		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월15일 10-0683034 2007년02월08일
(21) 출원번호	10-2004-0093604	(65) 공개번호	10-2006-0054536
(22) 출원일자	2004년11월16일	(43) 공개일자	2006년05월22일
심사청구일자	2004년11월16일		

(73) 특허권자	에스케이케미칼주식회사 경기 수원시 장안구 정자1동 600번지
(72) 발명자	이민혁 경기 수원시 장안구 정자동 백설마을 진로아파트 526-905 박정호 경기 수원시 장안구 조원동 주공아파트 217-1301 김승환 경기도 수원시 권선구 금곡동 삼익 3차아파트 303동 903호 박성삼 경기도 수원시 장안구 정자동 SK한화아파트 622-803

(74) 대리인 이상헌

(56) 선행기술조사문헌
KR2000-0055022 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김동석

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 비대칭 선형 카보네이트의 제조방법

(57) 요약

리튬 2차 전지용 용매 등으로 유용한 비대칭 선형 카보네이트를 대칭 선형 카보네이트로부터 제조하는 방법이 개시된다. 상기 비대칭 선형 카보네이트의 제조방법은, 염기성 촉매의 존재 하에서, 디메틸카보네이트와 아세테이트 화합물을 에스테르 교환 반응시키면서 반응의 부산물인 메틸아세테이트를 분별증류로 제거하는 단계; 및 상기 에스테르 교환 반응의 생성물로부터 비대칭 선형 카보네이트를 분리하는 단계를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

염기성 촉매의 존재 하에서, 디메틸카보네이트와 아세테이트 화합물을 에스테르 교환 반응시키면서 반응의 부산물인 메틸 아세테이트를 분별증류로 제거하는 단계; 및

상기 에스테르 교환 반응의 생성물로부터 비대칭 비고리형 카보네이트를 분리하는 단계를 포함하는 비대칭 비고리형 카보네이트의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 아세테이트 화합물은 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 이소프로필아세테이트, n-부틸아세테이트 및 t-부틸아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되어지는 것인 비대칭 비고리형 카보네이트의 제조방법.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 염기성 촉매는 리튬 메톡사이드, 리튬 에톡사이드, 소듐 메톡사이드, 리튬 아마이드, 칼슘히드라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되어지는 것인 비대칭 비고리형 카보네이트의 제조방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 디메틸카보네이트와 아세테이트 화합물의 혼합 몰비는 1:1 내지 1:2인 것인 비대칭 비고리형 카보네이트의 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 비대칭 비고리형 카보네이트를 분리하는 단계는 상기 에스테르 교환 반응의 생성물을 증류하여 수행되는 것인 비대칭 비고리형 카보네이트의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비대칭 선형 카보네이트의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 디메틸카보네이트와 아세테이트 화합물을 에스테르 교환 반응시켜, 리튬 2차 전지용 용매 등으로 유용한, 비대칭 선형 카보네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate: EMC) 등의 비대칭 선형 카보네이트는 리튬 2차전지용 용매(전해질)로서 주로 사용되고 있는데, 기존의 용매와 비교하여 에너지 저장 밀도, 충전 용량, 충방전 회수, 안정성 등이 우수하므로, 특히 리튬 2차 전지용 용매로서 주로 사용되고 있다.

비대칭 선형 카보네이트를 제조하기 위한 방법으로는, 염기성 촉매의 존재 하에서 알킬 클로로포르메이트(alkyl chloroformate) 및 알코올의 에스테르 반응을 이용하는 방법이 있으나, 상기 방법은 에스테르 반응이 매우 격렬하고, 포스젠과 비스페놀-A 등의 맹독성 화합물을 출발물질로 사용하여야 하는 문제점이 있다. 상기 문제점을 보완하기 위하여, 일본국 특허공개 제6-166660호는 금속 탄산염 등의 염기성 촉매의 존재 하에서, 대칭 선형 카보네이트 및 알킬기를 가지는 알코올의 에스테르 교환반응을 이용하는 방법을 개시하고 있으나, 상기 방법은 촉매의 활성이 낮으므로 생산 수율이 낮고, 3종의 선형 카보네이트 및 2종의 알코올을 포함하는 반응 생성물로부터 최종 목적 화합물인 에틸메틸카보네이트 등의 비대칭 선형 카보네이트를 분리 정제하여야 하는 문제점이 있다. 또한 미국 특허 제5,962,720호는 친핵성 또는 환원성 화합물인 1족 또는 2족 금속의 알콕사이드염 또는 아마이드염 등의 염기성 촉매의 존재 하에서, 서로 다른 2종의 대칭 선형 카보네이트를 불균등화 에스테르 교환 반응시켜 비대칭 선형 카보네이트를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 알코올을 사용하지 않고 생산 수율이 높다는 장점이 있으나, 사용된 염기성 촉매를 알루미늄이나 또는 실리카겔 컬럼으로 분리해야 하고, 원료에 존재하는 수분 또는 알코올로 인한 촉매 활성의 저하를 막기 위하여, 반응을 수행하기 전에 원료의 수분을 제거하여야 하는 문제점이 있다. 또한 일본 특허공개 제2000-344715호 및 제2000-344718호는 3B족 희토류 금속의 혼합산화물을 이용하여 수분이나 알코올의 존재 하에서도 비대칭 선형 카보네이트를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 반응이 5 내지 10기압의 가압 하에서, 200시간 이상의 장시간 동안 수행되어야 하는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 목적은 수분 또는 알코올이 존재하는 경우에도 촉매 활성의 저하가 상대적으로 적으므로, 단시간에 고수율 및 고순도로 비대칭 선형 카보네이트를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 반응원료 및 공정의 관리가 용이하므로 대량생산이 가능한, 비대칭 선형 카보네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

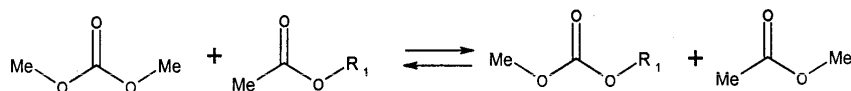
발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 염기성 촉매의 존재 하에서, 디메틸카보네이트와 아세테이트 화합물을 에스테르 교환 반응시키면서 반응의 부산물인 메틸아세테이트를 분별증류로 제거하는 단계; 및 상기 에스테르 교환 반응의 생성물로부터 비대칭 선형 카보네이트를 분리하는 단계를 포함하는 비대칭 선형 카보네이트의 제조방법을 제공한다. 상기 염기성 촉매로는 리튬 메톡사이드, 리튬 에톡사이드, 소듐 메톡사이드, 리튬 아마이드, 칼슘하이드라이드, 이들의 혼합물 등을 사용하는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따라 비대칭 선형 카보네이트를 제조하기 위해서는 먼저, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 염기성 촉매의 존재 하에서, 디메틸카보네이트와 아세테이트 화합물을 에스테르 교환 반응시킨다.

반응식 1



상기 반응식 1에서 R₁은 선형(linear) 알킬기, 가지형(branched) 알킬기 또는 환형(cyclic) 알킬기이며, 바람직하게는 탄소수 2 내지 10개의 선형 알킬기, 탄소수 3 내지 10개의 가지형 알킬기 또는 탄소수 5 내지 10개의 환형 알킬기이다. 상기 아세테이트 화합물로는, 바람직하게는 탄소수 2 내지 4개의 선형 알킬기를 가지는, 에틸아세테이트(ethyl acetate), 프로필아세테이트(propyl acetate), 이소프로필아세테이트(isopropyl acetate), n-부틸아세테이트(n-butyl acetate), t-부틸아세테이트(t-butyl acetate) 등을 사용할 수 있다. 상기 디메틸카보네이트와 아세테이트 화합물의 사용량은 몰비로 10:1 내지 1:10인 것이 바람직하고, 1:1 내지 1:2이면 더욱 바람직하며, 1:1 내지 1:1.5이면, 수율이 최대가 되므로, 가장 바람직하다. 만일 몰비가 상기 범위를 벗어나면 최종 생성물인 비대칭 선형 카보네이트의 수율이 저하되는 문제가 있다.

상기 에스테르 교환 반응에 사용되는 염기성 촉매로는 친핵성 또는 환원성 금속염 촉매를 사용할 수 있고, 구체적으로는 1족 또는 2족 금속의 알콕사이드염, 1족 또는 2족 금속의 아마이드염, 금속의 하이드라이드(hydride), 바람직하게는 1족 또는 2족 금속의 하이드라이드, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 메톡사이드(LiOCH₃), 리튬 에톡

사이드(LiOC_2H_5), 소듐 메톡사이드(NaOCH_3), 리튬 아마이드(LiNH_2), 칼슘히드라이드(CaH_2) 등을 사용할 수 있다. 본 발명에 사용되는 촉매의 사용량은 반응물인 디메틸카보네이트 및 아세테이트 화합물 전체에 대하여 0.01 내지 10중량%인 것이 바람직하고, 0.1 내지 5중량% 이면 더욱 바람직하다. 만일 촉매의 사용량이 0.01중량% 미만이면 반응속도가 저하되고, 10중량%를 초과하면 별다른 장점 없이 경제적으로 불리할 뿐이다.

본 발명에 따른 에스테르 교환 반응의 부산물인 메틸아세테이트는, 반응이 수행되는 동안, 분별증류로 반응물로부터 제거된다. 즉, 본 발명의 에스테르 교환반응이 수행되는 동안, 아세테이트 화합물이 메틸아세테이트로 전환되면서, 반응물에는 3종의 선형 카보네이트와 2종의 아세테이트 화합물이 존재하는데, 반응의 부산물인 메틸아세테이트는 분별 증류 장치의 최상단으로부터 메틸아세테이트를 다량 함유하는 증기를 응축시킴으로서 제거된다. 상기 분별증류공정은, 바람직하게는 30단 이상, 더욱 바람직하게는 50단 이상의 분별증류장치가 설치된 통상적인 배치식 화학 반응기에서, 에스테르 교환 반응과 동시에 수행된다. 분별 증류 장치의 최상단의 온도는 메틸아세테이트의 비점인 58°C 이상으로 할 수 있으며, 최상단으로부터 유출되는 증기의 응축액의 일부를 환류시키면, 보다 고순도의 메틸아세테이트를 포함하는 응축액을 얻을 수 있다. 이때 얻어진 메틸아세테이트는 회수하여 재사용될 수 있다. 한편, 부산물인 메틸아세테이트의 비점(58°C)이 디메틸카보네이트의 비점(90°C)보다 30°C 이상 작고, 메틸아세테이트는 물 및 메탄올과 공비 혼합물을 형성하므로, 메틸아세테이트와 함께 물 및 알코올도 반응물로부터 쉽게 제거될 수 있다.

상기 에스테르 교환 반응의 온도는 50 내지 250°C 인 것이 바람직하며, 70 내지 120°C 이면 더욱 바람직하다. 만일 상기 반응온도가 50°C 미만이면 반응 속도가 느려져 생산성이 저하되고, 250°C 를 초과하면 반응물의 분해되어 부산물이 다량 생성되는 문제점이 있다. 상기 반응 압력으로는 특별한 제한이 없으나 바람직하게는 대기압에서 수행할 수 있고, 상기 반응 시간도 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 0.1 내지 10시간, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 4시간의 범위 내에서, 기체크로마토그래피를 이용하여 일정 간격으로 샘플링되는 반응물의 조성이 변화되지 않을 때까지 수행될 수 있다.

다음으로, 상기 에스테르 교환 반응의 생성물로부터 비대칭 선형 카보네이트를 분리하는 단계를 수행한다. 에스테르 교환 반응이 완결된 후, 메틸아세테이트가 제거된 반응 생성물에는 바람직하게는 3종의 선형 카보네이트만이 존재하게 되며, 목적화합물인 비선형 카보네이트는, 통상의 상압 또는 감압 증류법으로, 반응 생성물로부터 분리될 수 있다. 즉, 반응 생성물을 상압 또는 감압 증류시키면 비점이 낮은 화합물부터 비점이 높은 화합물 순서로 증류되기 시작하며, 예를 들어 디메틸카보네이트와 에틸아세테이트의 에스테르 교환 반응 생성물을 증류하면, 반응 생성물이 디메틸카보네이트(비점: 90°C), 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트(비점: 127°C)의 순서로 분리되면서, 99.9%이상의 고순도의 에틸메틸카보네이트를 얻을 수 있다. 이때 분리된 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트는 회수하여 재사용할 수 있다.

이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

이론단수 50단의 분별증류장치가 설치된 500ml 플라스크 반응기에 마그네틱 교반막대를 넣고, 디메틸카보네이트(DMC) 1.1몰(99g), 에틸아세테이트(EA) 1.3몰(114.4g), 촉매인 LiOCH_3 0.21g(0.1중량%)를 첨가한 후, 반응기의 온도가 77°C 가 될 때까지 반응물을 가열하고 교반하면서 반응을 수행하였다. 반응이 수행되는 동안, 반응의 초기에는 분별증류장치 상단의 응축액 전부를 환류시켰으며, 반응이 30분 동안 수행되어 분별증류장치 상단의 온도가 메틸아세테이트의 비점인 58°C 가 되었을 때부터 응축액을 환류(환류비: 3)시키면서 환류되지 않은 응축액을 제거하였다. 반응이 3시간동안 수행된 후, 반응물 내의 아세테이트 화합물이 없음을 기체크로마토그래피로 확인하고, 반응을 종결하였으며, 기체크로마토그래피로 확인한 결과, 반응 생성물 내에 디메틸카보네이트:에틸메틸카보네이트:디에틸카보네이트의 몰비율이 1:2:1로서, 에틸메틸카보네이트의 반응수율은 디메틸카보네이트 대비 50%임을 확인하였다.

다음으로 반응 생성물의 온도를 110°C 로 승온하고, 환류비 5이상으로 하면서 분별증류하여, 순도 99.9%의 에틸메틸카보네이트를 얻었으며(증류수율: 85%), 얻어진 에틸메틸카보네이트의 수분함량은 칼피쳐 측정법(Karl Fisher titration)으로 측정한 결과 50ppm이었다.

[실시예 2]

촉매로서 LiOCH_3 0.1중량% 대신에 LiNH_2 0.5중량%(1.07g)를 사용하고, 반응시간을 4시간으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응 완결 후, 반응물을 기체크로마토그래피를 사용하여 분석한 결과, 반응 생성물 중 디메틸카보네이트:에틸메틸카보네이트:디에틸카보네이트의 몰비율은 1:1.8:1으로서, 에틸메틸카보네이트의

반응 수율은 디메틸카보네이트 대비 47%임을 확인하였다. 다음으로 반응물을 환류비 5이상을 유지하면서 증류하여 순도 99.9%의 에틸메틸카보네이트를 얻었으며(증류 수율: 78%), 얻어진 에틸메틸카보네이트의 수분함량은 칼피쳐 측정법으로 측정한 결과 50ppm이었다.

발명의 효과

본 발명에 따른 비대칭 선형 카보네이트의 제조방법은, 고순도의 비대칭 선형 카보네이트를 제조할 수 있다는 장점이 있고, 수분 또는 알코올이 존재하는 경우에도 촉매 활성의 저하가 상대적으로 적으므로, 단시간에 고수율로 비대칭 선형 카보네이트를 제조할 수 있다는 장점이 있으며, 또한 반응원료 및 공정의 관리가 용이하므로 대량생산이 가능하다는 장점이 있다.