(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0020118
(43) 공개일자 2010년02월22일

(51) Int. Cl.
*C10G 21/20* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0078774
(22) 출원일자 2008년08월12일
심사청구일자 2008년08월12일

(71) 출원인
**경희대학교 산학협력단**
경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제캠퍼스내
(72) 발명자
**김훈식**
서울시 성북구 상월곡동 동아아파트 110-604
**김진형**
서울시 동대문구 회기동 120-90번지 3층 2호
**이정민**
서울시 도봉구 창1동 주공3단지아파트 310동 903호
(74) 대리인
**유수미**

전체 청구항 수 : 총 12 항

# (54) 이온성 액체계 흡수제를 이용한 올레핀으로부터 아세틸렌류의 제거방법

## (57) 요 약

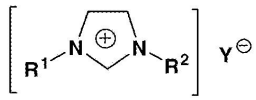
본 발명은 이미다졸륨계 이온성 액체와 구리 할라이드를 포함하는 이온성 액체계 흡수제를 사용하여 탄소수 2 내지 4의 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 이온성 액체계 흡수제는 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 선택적 제거율이 높고, 장시간 운전 후에도 아세틸렌 제거성능이 저하되지 않을 뿐만 아니라, 올레핀으로부터 쉽게 분리가 가능하여 재사용이 용이하다. 또한, 본 발명의 이온성 액체계 흡수제는 액상으로 되어 있을 뿐만 아니라 자체 증기압이 없으므로, 기존의 아세틸렌류 제거에 이용되는 일반적인 흡수제에 비해 유실율이 매우 적으며, 슬러리 상태의 흡수제를 사용한 경우에 비해 공정이 훨씬 용이한 장점이 있다. 따라서, 본 발명의 이온성 액체계 흡수제를 사용하면 올레핀의 손실이 없이 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 간단하고 효율적으로 제거할 수 있다.

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체와 CuX로 표시되는 구리 할라이드를 포함하는 이온성 액체계 흡수제를 사용한 탄소수 2 내지 4의 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거방법:

[화학식 1]



상기 식에서,

$R^1$ 및 $R^2$는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기를 나타내고,

Y는 할로겐이온, 포스파이트이온$[R^3OPH(=O)O]^-$ 또는 포스페이트이온$[(R^3O)_2P(=O)O]^-$을 나타내며,

$R^3$은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고,

X는 할로겐 원자이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, X가 Cl, Br 또는 I인 것을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법.

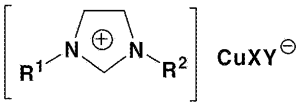
**청구항 3**

제2항에 있어서, X가 Cl인 것을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 이온성 액체계 흡수제가 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물과 CuX로 표시되는 구리 할라이드가 반응하여 생성되는 하기 화학식 2로 표시되는 이온성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법:

[화학식 2]



상기 식에서, $R^1$, $R^2$, Y 및 X는 각각 제1항에서 정의한 바와 같다.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 이온성 액체계 흡수제가 CuX로 표시되는 구리 할라이드를 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체에 대하여 5 내지 40 중량% 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 아세틸렌류가 탄소수 2 내지 4의 아세틸렌 화합물인 것을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 아세틸렌류가 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 에틸아세틸렌, 비닐아세틸렌 또는 이들의 혼합물인 것

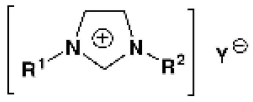
을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법.

**청구항 8**

(i) 하기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체와 CuX로 표시되는 구리 할라이드를 포함하는 이온성 액체계 흡수제로 탄소수 2 내지 4의 올레핀을 처리하여 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 흡수시키는 단계; 및

(ii) 상기 이온성 액체계 흡수제와 상기 올레핀을 분리하는 단계를 포함하는 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거방법:

[화학식 1]



상기 식에서,

$R^1$ 및 $R^2$는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기를 나타내고,

Y는 할로겐이온, 포스파이트이온$[R^3OPH(=O)O]^-$ 또는 포스페이트이온$[(R^3O)_2P(=O)O]^-$을 나타내며,

$R^3$은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고,

X는 할로겐 원자이다.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 단계 (i)에서 올레핀의 처리량이 이온성 액체계 흡수제에 대하여 0.01 내지 5 중량비 범위인 것을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 단계 (i)에서 올레핀의 처리 온도가 0 ℃ 내지 100 ℃ 범위인 것을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서, 단계 (ii)에서 이온성 액체계 흡수제와 올레핀을 층 분리에 의해 분리하는 것을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서, 단계 (ii)에서 분리된 이온성 액체계 흡수제를 20 ℃ 내지 120 ℃의 온도 및 1 mmHg 내지 200 mmHg의 압력 조건에서 탈기 과정을 통해 재생하여 재사용하는 것을 특징으로 하는 아세틸렌류의 제거방법.

# *명 세 서*

## *발명의 상세한 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 이온성 액체계 흡수제를 이용한 올레핀으로부터 아세틸렌류의 제거방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 이미다졸륨계 이온성 액체와 구리 할라이드를 포함하는 이온성 액체계 흡수제를 사용하여 탄소수 2 내지 4의 올레핀 중에 미량으로 함유된 아세틸렌계 탄화수소 화합물을 간단하고 효율적으로 제거하는 방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 화학산업의 기초 원료 중의 하나인 올레핀은 주로 나프타 또는 천연가스를 크래킹(cracking)하여 얻어지는데, 이 과정에서 비점이 유사한 파라핀계 탄화수소와 더불어 아세틸렌계 화합물이 함께 생성되기 때문에 순수한 올레핀을 얻기 위해서는 복잡한 분리 정제 공정을 거쳐야 한다. 특히 아세틸렌계 화합물은 올레핀을 원료로 하는 폴리올레핀의 생산 공정에서 촉매 독(poison)으로 작용할 뿐 아니라 제품의 질을 저하시키고, 공정 중에 종종 고체 아세틸렌계 화합물로 변환되고 축적되어 유체의 흐름을 막거나 폭발을 일으키는 위험을 수반할 수도 있으므로 올레핀에 포함된 미량의 아세틸렌계 화합물의 제거는 필수적이다.

[0003] 실제 상용 공정에서는 올레핀에 미량 포함되어 있는 아세틸렌계 화합물을 촉매하에서 수소화시켜 올레핀으로 전환시키는 방법을 채택하고 있다. 그러나 아세틸렌계 화합물의 수소화 반응과정에서 생성된 올레핀과 원료 올레핀 자체가 수첨반응을 일으켜 파라핀을 생성할 수 있기 때문에 올레핀 손실이 야기될 수 있다. 이러한 이유로 수첨반응에 의해 아세틸렌계 화합물을 제거하기 위해서는 아세틸렌류만을 선택적으로 수소화시킬 수 있는 촉매가 사용되어야만 한다. 현재 상업적으로는 α-알루미나에 팔라듐을 담지시킨 촉매가 가장 많이 이용되고 있으나, 높은 수소화 활성으로 인한 파라핀의 과다 생성 및 탄소침적에 의한 촉매의 피독 현상이 심하여, 미국특허 제3,755,448호 및 제3,792,981호에서 제시한 바와 같이 촉매 재생 단계가 추가로 필요하다.

[0004] 아세틸렌계 화합물의 제거방법으로서는 수소화 반응 외에도 저온증류법, 액체흡수법, 고체흡착법, 막분리법 등이 알려져 있다. 이중 저온증류법과 액체흡수법이 기체 혼합물로부터 일산화탄소 또는 올레핀과 같은 불포화 화합물을 분리하는데 흔히 쓰이고 있는 방법이긴 하지만, 저온증류법은 장치비 및 운전비용이 많이 들며 일반적인 액체흡수법은 용매의 손실이 커서 경제적인 측면에서 문제가 있다. 미국특허 제4,019,879호 및 제4,034,065호에서는 분자체(molecular sieve)를 이용하여 일산화탄소와 같은 불포화 화합물을 흡착 제거하는 방법을 제시하고 있으나, 흡착용량에 한계가 있을 뿐만 아니라 탈착 시 고진공이 필요한 문제가 있다. 미국특허 제4,717,398호에서는 포자자이트(faujasite)형 제올라이트에 $Cu^+$ 또는 $Ag^+$을 치환시킨 흡착제와 압력순환흡착법(pressure swing adsorption)을 사용하여 불포화 화합물을 제거하는 방법을 제시하고 있으나, 아세틸렌계 화합물이 $Cu^+$ 또는 $Ag^+$과 반응하여 불안정하고 폭발성이 있는 구리아세틸라이드 또는 은아세틸라이드를 생성하는 문제가 있어 이들의 생성을 방지할 수 있는 보다 개선된 흡착제의 개발이 필요한 실정이다.

[0005] 독일특허 제2,059,794호에서는 1가의 구리화합물과 모노에탄올아민과 같은 알칸올아민을 주성분으로 한 액체흡수제를 사용하여 아세틸렌류를 포함한 불포화 화합물을 제거하는 방법을 제시하고 있으나, 알칸올아민에 의한 최종 생성물의 오염으로 인하여 추가적인 정제 장치가 필요하다. 참고문헌[*Ind. Eng. Chem. Res.* 2571(1998)]에서도 올레핀 및 아세틸렌과 가역적인 반응을 하는 은염이나 구리 화합물 용액을 사용하여 불포화 화합물과 파라핀을 분리하는 방법이 제시되어 있으나, 용액 재생과정이 복잡하고 용이하지 않은 단점이 있다.

[0006] 미국특허 제3,758,603호에는 미세기공을 지닌 분리막에 은염을 담지시켜 만든 액막을 사용하여 불포화 화합물과 포화 화합물을 분리하는 방법이 개시되어 있다. 이러한 액막법에서는 도입되는 기체에 의해서 촉진수송 염이 유실되고 용매가 쉽게 휘발되어 분리효율을 장시간 유지하기 어렵다는 단점이 있다. 미국특허 제4,318,714호에 개시된 것과 같이 은이온이 유실되는 것을 방지하기 위하여 양이온을 은이온($Ag^+$)으로 치환한 이온교환수지막을 사용하더라도, 고정된 액막을 사용하는 경우와 마찬가지로 수분이 있는 상태에서만 촉진수송이 일어나기 때문에 분리막 내의 수분을 일정한 수준으로 유지시켜야 하고 분리 후에는 다시 수분을 제거해야 하는 단점이 있다. 또한, 분리막이 100 내지 500 ㎛ 이상으로 두꺼워야 하므로 실용적이지 못하고 분리 효율도 떨어진다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

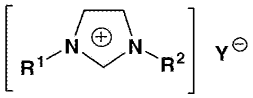
[0007] 이에, 본 발명자들은 기존의 수첨법, 저온증류법, 액체흡수법, 고체흡착법, 및 막분리법에 의해 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 제거하는 방법에서의 문제점을 해결하고자 예의 연구 검토한 결과, 이미다졸륨계 이온성 액체와 구리 할라이드를 사용하여 올레핀 중에 미량으로 함유된 아세틸렌계 탄화수소 화합물을 간단하고 효율적으로 제거할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 이미다졸륨계 이온성 액체와 구리 할라이드를 포함하는 이온성 액체계 흡수제를 사용하여 탄소수 2 내지 4의 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제 해결수단

[0009] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체와 CuX로 표시되는 구리 할라이드를 포함하는 이온성 액체계 흡수제를 사용하여 탄소수 2 내지 4의 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 제거하는 방법에 관한 것이다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 식에서,

[0013] $R^1$ 및 $R^2$는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기를 나타내고,

[0014] Y는 할로겐이온, 포스파이트이온[$R^3OPH(=O)O]^-$ 또는 포스페이트이온[$(R^3O)_2P(=O)O]^-$을 나타내며,

[0015] $R^3$은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고,

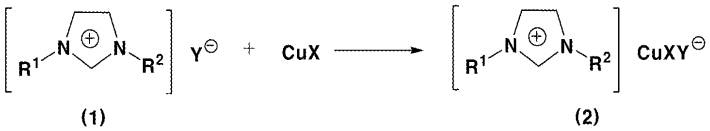
[0016] X는 할로겐 원자. 바람직하게는 Cl, Br 또는 I, 가장 바람직하게는 Cl이다.

[0017] 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물은 상기 구리 할라이드를 완전히 용해시킬 수 있어야 하며, 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

[0018] 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물은 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 참고문헌 [Green Chemistry, 2008, 10, 44-46; Green Chemistry, 2003, 5, 143-152; Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 5192-5200]에 개시된 바와 같이 1-알킬이미다졸과 할로겐, 다이알킬포스파이트[$(R^3O)_2PH(=O)$] 또는 트라이알킬포스페이트[$(R^3O)_3P=O$]를 반응시켜 제조할 수 있다.

[0019] 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물과 구리 할라이드(CuX)는 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이 서로 반응하여 생성되는 하기 화학식 2로 표시되는 이온성 화합물로서 포함될 수 있다.

[0020] [반응식 1]




[0021]

[0022] 상기 식에서, $R^1$, $R^2$, X 및 Y는 각각 상기에서 정의한 바와 같다.

[0023] 이미다졸륨 화합물과 구리 할라이드(CuX)가 반응하여 생성되는 상기 화학식 2로 표시되는 이온성 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물에 용해될 수 있는 또 다른 형태의 이온성 액체 물질이다. 본 발명에 따르면 구리 할라이드(CuX)가 이미다졸륨 화합물과 반응하여 상기 화학식 2로 표시되는 안정한 이온성 화합물 형태로 존재하므로, 1가 구리이온($Cu^+$)이 2가 구리이온($Cu^{2+}$)으로 산화되는 현상이 방지된다. 따라서, 아세틸렌 제거능이 높은 1가 구리이온($Cu^+$)의 성능이 장시간 유지된다.

[0024] 일반적으로 구리 할라이드(CuX)는 유기 용매에 녹지 않으며, 알코올 또는 아민 등과 반응하여 산화되는 성질이 있을 뿐만 아니라, 아세틸렌류와 반응하여 폭발성이 있는 구리아세틸라이드를 생성하는 경향이 있다. 또한, 구리 할라이드(CuX)는 이중결합 화합물 및 삼중결합 화합물과 상호작용 시, 결합력이 비슷하여 삼중결합 화합물을 선택적으로 제거하지 못하므로, 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 선택적 제거능이 약할 수밖에 없다.

[0025] 그러나, 이미다졸륨 화합물과 구리 할라이드(CuX)가 반응하여 생성되는 상기 화학식 2로 표시되는 이온성 화합물은 일반적인 구리 할라이드(CuX)와는 달리 쉽게 산화되지 않으며, 아세틸렌계 화합물의 수소원자와의 상호작용도 약한 편이어서 아세틸라이드를 생성하지 않는 장점이 있다. 뿐만 아니라 상기 화학식 2로 표시되는 이온성 화합물내에 포함된 $CuXY^-$는 이중결합 화합물 및 삼중결합 화합물에 대한 결합력이 떨어지긴 하나, 이중결합

화합물에 비해 삼중결합 화합물에 대한 결합력이 훨씬 우세하여 올레핀 중에 포함된 미량의 아세틸렌류를 선택적으로 제거하는 성능이 현저하게 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[0026] 본 발명의 이온성 액체계 흡수제를 구성함에 있어, 구리 할라이드(CuX)는 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체에 대하여 바람직하게는 5 내지 40 중량% 범위, 보다 바람직하게는 10 내지 25 중량% 범위로 포함된다. 구리 할라이드(CuX)의 함량이 너무 적으면 아세틸렌류 제거 성능이 떨어지게 되고, 그 함량이 너무 많으면 용액의 점도가 높아져 아세틸렌류 제거 공정상 어려움이 발생할 수 있다.

[0027] 본 발명에서 제거되는 올레핀에 포함된 아세틸렌류는 탄소수 2 내지 4의 아세틸렌 화합물, 구체적으로는 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 에틸아세틸렌, 비닐아세틸렌 또는 이들의 혼합물이다.

[0028] 다른 한편으로, 본 발명은

[0029] (i) 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체와 CuX로 표시되는 구리 할라이드를 포함하는 이온성 액체계 흡수제로 탄소수 2 내지 4의 올레핀을 처리하여 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 흡수시키는 단계; 및

[0030] (ii) 상기 이온성 액체계 흡수제와 상기 올레핀을 분리하는 단계를 포함하는 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거방법에 관한 것이다.

[0031] 단계 (i)에서 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거 공정은 흡수 공정에 의해 이루어진다. 탄소수가 2 내지 4인 올레핀은 상온에서 기체이므로 흡수 공정을 통해 아세틸렌류를 제거하는 것이 에너지 소비를 최소로 할 수 있다.

[0032] 올레핀에 포함된 아세틸렌류 제거를 위해 본 발명의 이온성 액체계 흡수제에 적용되는 올레핀의 처리량은 이온성 액체계 흡수제에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 5 중량비 범위, 보다 바람직하게는 0.03 내지 1 중량비 범위이다. 올레핀의 처리량이 상기 범위 미만으로 너무 적게 사용하는 경우에는 생산성에 문제가 생기고, 올레핀의 처리량이 상기 범위를 초과하여 너무 많은 경우에는 아세틸렌 화합물 제거율이 낮아져 다단계의 흡수 공정을 거쳐야 하는 번거로움이 있다.

[0033] 본 발명에 따른 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거를 위한 흡수 공정에서 처리 온도는 바람직하게는 0 내지 100 ℃ 범위, 보다 바람직하게는 20 내지 50 ℃ 범위이다. 공정에 적용되는 온도를 너무 높거나 낮게 유지하는 것은 불필요한 에너지 소모로 생산비가 상승되는 원인이 될 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 이온성 액체계 흡수제는 올레핀 또는 아세틸렌류의 탄화수소류와 서로 혼합되지 않는 특성이 있기 때문에, 흡수 공정 후에는 간단한 층 분리에 의하여 탄화수소류로부터 용이하게 분리할 수 있다.

[0035] 또한, 분리된 이온성 액체계 흡수제에는 탄화수소류, 구체적으로는 올레핀 및 아세틸렌류가 존재하는데, 이들 탄화수소류는 비교적 약하게 결합되어 있으므로 진공 및/또는 고온을 이용한 탈기 과정을 통해 쉽게 제거함으로써 이온성 액체계 흡수제를 재사용할 수 있다. 이온성 액체계 흡수제의 재생온도는 탈기조건에 따라 달라지나, 바람직하게는 20 내지 120 ℃의 범위, 보다 바람직하게는 50 내지 100 ℃의 범위이다. 재생온도가 너무 낮으면 재생 효율이 떨어지고, 그 온도가 너무 높으면 상기 화학식 2로 표시되는 이온성 화합물이 일부 분해될 가능성이 있다. 탈기 시 진공도는 1 내지 200 mmHg가 가능하나 공업적 측면에서는 50 내지 100 mmHg가 바람직하다. 진공도가 너무 높으면 탈기 성능이 떨어질 수 있고, 진공도가 너무 낮으면 에너지 소비가 늘어나는 문제가 있다.

## 효 과

[0036] 본 발명의 이미다졸륨계 이온성 액체와 구리 할라이드를 포함하는 이온성 액체계 흡수제는 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 선택적 제거율이 높고, 장시간 운전 후에도 아세틸렌 제거성능이 저하되지 않을 뿐만 아니라, 올레핀으로부터 쉽게 분리가 가능하여 재사용이 용이하다. 또한, 본 발명의 이온성 액체계 흡수제는 액상으로 되어 있을 뿐만 아니라 자체 증기압이 없으므로, 기존의 아세틸렌류 제거에 이용되는 일반적인 흡수제에 비해 유실율이 매우 적으며, 슬러리 상태의 흡수제를 사용한 경우에 비해 공정이 훨씬 용이한 장점이 있다. 따라서, 본 발명의 이온성 액체계 흡수제를 사용하면 올레핀의 손실이 없이 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 간단하고 효율적으로 제거할 수 있다.

## 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0037] 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.

[0038] 제조예 1: 1-부틸-3-에틸이미다졸륨 에틸포스파이트의 합성

[0039] 환류장치가 부착된 500 mL 2구 플라스크에 60 g의 1-부틸이미다졸과 67 g의 다이에틸포스파이트를 넣고, 120 ℃에서 12시간 교반하였다. 반응이 끝난 후 생성물을 에틸아세테이트 또는 에테르로 수차례 세척하여 미 반응 1-부틸이미다졸과 다이에틸포스파이트를 제거한 후에, 60 ℃에서 진공 건조하여 상기 표제의 이온성 액체를 93%의 수율로 수득하였다.

[0040] 상기 화학식 1로 표시되는 이온성 액체로서 여타의 다이알킬이미다졸륨 알킬포스파이트는 상기 제조예 1의 방법을 이용하여 용이하게 합성할 수 있다.

[0041] 제조예 2: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 다이에틸포스페이트의 합성

[0042] 환류장치가 부착된 500 mL 2구 플라스크에 60 g의 1-메틸이미다졸과 133 g의 트라이에틸포스파이트를 넣고, 120 ℃에서 12시간 교반하였다. 반응이 끝난 후 생성물을 에틸아세테이트 또는 에테르로 수차례 세척하여 미 반응 1-메틸이미다졸과 트라이메틸포스파이트를 제거한 후에, 60 ℃에서 진공 건조하여 상기 표제의 이온성 액체를 98%의 수율로 수득하였다.

[0043] 상기 화학식 1로 표시되는 이온성 액체로서 여타의 다이알킬이미다졸륨 다이알킬포스페이트는 상기 제조예 2의 방법을 이용하여 용이하게 합성할 수 있다.

[0044] 실시예 1: 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거

[0045] 올레핀 시료로서는, 아세틸렌이 1,000 ppm 포함되어 있는 에틸렌 시료를 사용하였다. 그리고 이온성 액체계 흡수제로는, CuCl 0.4 g이 상기 제조예 1에서 제조된 1-부틸-3-에틸이미다졸륨 에틸포스파이트에 용해되어 있는 이온성 액체계 흡수제 2.0 g을 사용하였다.

[0046] 상기한 이온성 액체계 흡수제 2.0 g이 들어 있는 60 mL 고압 용기에 0.3 g에 해당하는 에틸렌 시료를 채운 후 25 ℃에서 30 분 동안 교반하였다. 아세틸렌 흡수가 끝난 후 기체상 및 이온성 액체계 흡수제 층의 조성을 각각 GC(Agilent 회사, 모델명 6890N, HP-PLOT 컬럼 부착) 및 $^{1}H$ NMR(Brucker 회사, 400 MHz NMR)을 이용하여 분석하였다.

[0047] 분석 결과, 에틸렌 시료 중에 포함되어 있던 아세틸렌의 95%가 이온성 액체흡수제에 흡수되었음을 알 수 있었다.

[0048] 실시예 2-11: 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거

[0049] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 에틸렌에 포함된 아세틸렌을 제거하였으며, 다만 상기 화학식 1로 표시되는 이온성 액체의 종류를 하기 표 1과 같이 변화시켜 이온성 액체계 흡수제를 제조하여 사용하였다. 30분 흡수 후에 아세틸렌의 제거율을 하기 표 1에 나타내었다.

[0050] [표 1]

[0051]

| 구 분 | 이온성 액체(화학식 1)의 종류 | | | 아세틸렌 제거율(%) |
|---|---|---|---|---|
| | $R^1$ | $R^2$ | Y | |
| 실시예 2 | $CH_3$ | $C_2H_5$ | $OP(=O)(H)(OC_2H_5)$ | 98 |
| 실시예 3 | $CH_3$ | $C_4H_9$ | $OP(=O)(H)(OC_4H_9)$ | 93 |
| 실시예 4 | $C_4H_9$ | $CH_3$ | $OP(=O)(H)(OCH_3)$ | 95 |
| 실시예 5 | $n\text{-}C_6H_{11}$ | $CH_3$ | $OP(=O)(H)(OC_6H_{11})$ | 92 |
| 실시예 6 | $CH_3$ | $n\text{-}C_6H_{11}$ | $OP(=O)(H)(OCH_3)$ | 92 |
| 실시예 7 | $CH_3$ | $CH_3$ | $OP(=O)(OCH_3)_2$ | 87 |
| 실시예 8 | $CH_3$ | $C_2H_5$ | $OP(=O)(OC_2H_5)_2$ | 91 |
| 실시예 9 | $C_4H_9$ | $CH_3$ | $OP(=O)(OC_4H_9)_2$ | 93 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 실시예 10 | $CH_3$ | $n\text{-}C_6H_{11}$ | $OP(=O)(OCH_3)_2$ | 88 |
| 실시예 11 | $CH_3$ | $C_4H_9$ | Cl | 78 |

[0052] 실시예 12-18: 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거

[0053] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 에틸렌에 포함된 아세틸렌을 제거하였으며, 다만 CuCl의 양을 하기 표 2와 같이 변화시켜 이온성 액체계 흡수제를 제조하여 사용하였다. 30 분 흡수 후에 아세틸렌의 제거율을 하기 표 2에 나타내었다.

[0054] [표 2]

[0055]

| 구 분 | CuCl(중량%)* | 아세틸렌 제거율(%) |
|---|---|---|
| 실시예 12 | 5 | 68 |
| 실시예 13 | 10 | 77 |
| 실시예 14 | 15 | 81 |
| 실시예 15 | 20 | 95 |
| 실시예 16 | 25 | 100 |
| 실시예 17 | 30 | 100 |
| 실시예 18 | 40 | 100 |
| *중량%: 이온성 액체(1-부틸-3-에틸이미다졸륨 에틸포스파이트)에 대한 CuCl의 함량 | | |

[0056] 실시예 19-20: 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거

[0057] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 에틸렌에 포함된 아세틸렌을 제거하였으며, 다만 CuCl 대신에 CuBr 또는 CuI로 변화시켜 이온성 액체계 흡수제를 제조하여 사용하였다. 30 분 흡수 후에 아세틸렌의 제거율을 하기 표 3에 나타내었다.

[0058] [표 3]

[0059]

| 구분 | 구리 할라이드(CuX) | 아세틸렌 제거율(%) |
|---|---|---|
| 실시예 19 | CuBr | 73 |
| 실시예 20 | CuI | 67 |

[0060] 실시예 21-23: 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거

[0061] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 에틸렌에 포함된 아세틸렌을 제거하였으며, 다만 상기 화학식 1로 표시되는 이온성 액체로서 하기 표 4와 같이 서로 다른 이미다졸륨 화합물 2종을 함께 사용하여 이온성 액체계 흡수제를 제조하여 사용하였다. 30 분 흡수 후에 아세틸렌의 제거율을 하기 표 4에 나타내었다.

[0062] [표 4]

[0063]

| 구 분 | 이온성 액체(화학식 1) | | 아세틸렌 제거율(%) |
|---|---|---|---|
| | A | B | |
| 실시예 21 | 1-부틸-3-에틸이미다졸륨 에틸포스파이트 | 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸포스파이트 | 96 |
| 실시예 22 | 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 부틸포스파이트 | 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 메틸포스파이트 | 95 |
| 실시예 23 | 1-부틸-3-에틸이미다졸륨 에틸포스파이트 | 1,3-다이메틸이미다졸륨 다이메틸포스페이트 | 96 |

[0064] 실시예 24-29: 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거

[0065] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 에틸렌에 포함된 아세틸렌을 제거하였으며, 다만 에틸렌 시료의 처리량을 하기 표 5와 같이 변화시켜 실험하였다. 30 분 흡수 후에 아세틸렌의 제거율을 하기 표 5에 나타내었다.

[0066] [표 5]

[0067]

| 구 분 | 올레핀 시료의 양(g)* | 아세틸렌 제거율(%) |
|---|---|---|
| 실시예 24 | 0.1 | 100 |
| 실시예 25 | 0.2 | 100 |
| 실시예 26 | 0.3 | 95 |
| 실시예 27 | 0.5 | 91 |
| 실시예 28 | 1.0 | 83 |
| 실시예 29 | 3.0 | 65 |

*이온성 액체계 흡수제 1 g을 기준으로 적용된 올레핀 시료의 양

[0068] 실시예 29-32: 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거

[0069] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 제거하였으며, 다만 올레핀 시료의 종류 및 이온성 액체의 종류를 하기와 같이 변화시키면서 실험하였다. 즉, 올레핀 시료로서는 메틸아세틸렌 1000 ppm이 함유된 프로필렌 시료, 에틸아세틸렌 1,000 ppm이 함유된 1-부틸렌 시료, 비닐아세틸렌 1,000 ppm이 함유된 1-부틸렌 시료를 각각 사용하였다. 그리고 이온성 액체계 흡수제로는 CuCl 0.4 g이 하기 표 6에 나타낸 이온성 액체에 용해되어 있는 이온성 액체계 흡수제 2.0 g을 사용하였다. 30 분 흡수 후에 아세틸렌의 제거율을 하기 표 6에 나타내었다.

[0070] [표 6]

[0071]

| 구 분 | 올레핀 시료 (아세틸렌류) | 이온성 액체 | 아세틸렌 제거율(%) |
|---|---|---|---|
| 실시예 29 | 프로필렌 시료 (메틸아세틸렌) | 1-부틸-3-에틸이미다졸륨 에틸포스파이트 | 100 |
| 실시예 30 | 1-부틸렌 시료 (비닐아세틸렌) | 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 디메틸포스페이트 | 98 |
| 실시예 31 | 1-부틸렌 시료 (에틸아세틸렌) | 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 부틸포스파이트 | 100 |
| 실시예 32 | 프로필렌 시료 (메틸아세틸렌) | 1,3-다이메틸이미다졸륨 다이메틸포스페이트 | 97 |

[0072] 실시예 33-37: 올레핀에 포함된 아세틸렌류의 제거

[0073] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 에틸렌에 포함된 아세틸렌을 제거하였으며, 다만 흡수 온도를 하기 표 7과 같이 변화시키면서 실험하였다. 30 분 흡수 후에 아세틸렌의 제거율을 하기 표 7에 나타내었다.

[0074] [표 7]

[0075]

| 구 분 | 흡수 온도(℃) | 아세틸렌 제거율(%) |
|---|---|---|
| 실시예 33 | 20 | 91 |
| 실시예 34 | 25 | 95 |
| 실시예 35 | 30 | 96 |
| 실시예 36 | 40 | 97 |
| 실시예 37 | 50 | 97 |

[0076] 실시예 38-44: 이온성 액체계 흡수제의 재생

[0077] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 에틸렌에 포함된 아세틸렌류를 제거하였다. 그런 다음, 이온성 액체계 흡수제에 포함된 에틸렌 및 아세틸렌을 탈기하였다. 이 때, 탈기 온도 및 압력 조건에 따른 탈기율을 하기 표 8에 나타내었다.

[0078] [표 8]

[0079]

| 구 분 | 탄화수소의 탈기조건 | | 탈기율(%) |
|---|---|---|---|
| | 온도(℃) | 압력(mmHg) | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 실시예 38 | 20 | 50 | 83 |
| 실시예 39 | 50 | 20 | 100 |
| 실시예 40 | 50 | 70 | 98 |
| 실시예 41 | 70 | 50 | 100 |
| 실시예 42 | 100 | 100 | 100 |