



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0138591
(43) 공개일자 2011년12월28일

(51) Int. Cl.
C07D 317/34 (2006.01) B01J 31/12 (2006.01)
C07D 233/96 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0058567
(22) 출원일자 2010년06월21일
심사청구일자 2010년06월21일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내
(72) 발명자
김훈식
서울특별시 성북구 상월곡동 동아아파트 110-604
정민석
서울특별시 노원구 상계2동 한일 유엔아이아파트 104-1001
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유수미

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 알킬렌 카보네이트의 제조방법 및 그를 위한 촉매

(57) 요약

본 발명은 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 알킬렌 카보네이트를 제조하는 방법 및 그를 위한 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법에 따르면, 알킬렌 카보네이트를 온화한 조건에서 짧은 시간에 고수율 및 고순도로 제조할 수 있으며, 본 발명에 따른 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연 촉매는 가격이 저렴할 뿐만 아니라 열 안정성이 뛰어나 분해되지 않기 때문에 할라이드 부산물을 생성하지 않는다.

(72) 발명자

누엔딘환

서울특별시 노원구 중계1동 청구3차 109-702

심유나

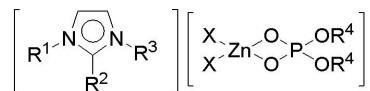
서울특별시 서초구 반포4동 65-1 궁전아파트 2동
303호

특허청구의 범위

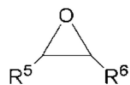
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연 촉매의 존재하에서 하기 화학식 2로 표시되는 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3으로 표시되는 알킬렌 카보네이트의 제조방법:

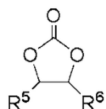
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식에서, R^1 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이고,

R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이며,

X는 할로겐 원자이고,

R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기 또는 아릴기이거나, 결합되어 있는 탄소원자와 함께 6 각형 고리를 형성한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 할로겐 원자가 Br 또는 I인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 알킬렌 옥사이드가 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드 또는 시클로헥실렌 옥사이드인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매의 사용량이 알킬렌 옥사이드 1몰에 대해 0.0005-0.1 몰인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 반응온도가 80-140 °C인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 반응압력이 10-100 기압인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 반응이 용매의 부재하에 진행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 반응이 생성되는 알킬렌 카보네이트와 동일한 물질을 용매로 사용하여 진행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

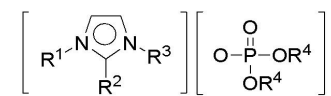
청구항 9

제8항에 있어서, 용매가 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 또는 부틸렌 카보네이트인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연이 하기 화학식 4로 표시되는 1,3-디알킬이미다졸륨 디알킬포스페이트와 하기 화학식 5로 표시되는 아연할라이드를 반응시켜 합성되는 것을 특징으로 하는 제조방법:

[화학식 4]



[화학식 5]



상기 식에서, R^1 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이고,

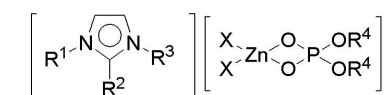
R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이며,

X는 할로젠 원자이다.

청구항 11

하기 화학식 1로 표시되는 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연:

[화학식 1]



상기 식에서, R^1 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이고,

R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이며,

X는 할로젠 원자이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 알킬렌 카보네이트의 제조방법 및 그를 위한 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연 촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 알킬렌 카보네이트를 온화한 조건에서 고수율 및 고순도로 제조하는 방법 및 그를 위한 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 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.

[0003] 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 고압 하에서 반응을 진행시켜야 하기 때문에 원료인 알킬렌 옥사이드가 분해 또는 중합하여 부산물이 다량 생성되는 문제와 더불어 폭발의 위험성을 지니고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 다양한 종류의 촉매를 사용하여 반응온도를 낮추는 방법이 개발되었다. 일본공개특허 평9-67365호, 일본공개특허 소59-13776호, 일본공개특허 평9-235252호, 미국특허 제2,773,070호 등에서는 무기염, 포스포늄 할라이드(phosphonium halide) 및 암모늄 할라이드 계열의 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 수율이 50-95 %가 된다고 기술하고 있으나, 보다 높은 알킬렌 카보네이트 수율을 얻기 위해서는 높은 온도와 긴 반응시간을 필요로 하고, 원료인 이산화탄소와 알킬렌 옥사이드의 수분함량을 수백 ppm 이하로 조절해야 하는 문제점을 가지고 있다.

[0004] 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.

[0005] 상기에 언급된 촉매들 외에 미국특허 제5,283,356호에서는 Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Zr 등을 포함하는 프탈로시아닌(phthalocyanin)을 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.

[0006] 상기 언급한 바와 같이 종래 기술은 알킬렌 카보네이트를 공업적으로 제조하기 위해서 높은 온도가 필요하고, 원료의 수분제거 등 반응조건이 까다로울 뿐만 아니라, 선택성과 수율이 낮고 반응시간이 오래 걸리는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 한국특허 제10-0531131호 및 제10-0531132호에서는 이미다졸륨 또는 암모늄 할라이드와 아연할라이드를 반응시켜 얻어진 디알킬이미다졸륨 아연테트라할라이드 또는 테트라알킬암모늄 아연테트라할라이드를 촉매로 사용함으로써 알킬렌 카보네이트를 온화한 조건에서 고수율로 얻을 수 있었다. 그러나 상기 아연테트라할라이드계 촉매는 열 안정성이 다소 떨어져 고온의 반응 또는 증류 정제 과정 중에 일부 분해하여 할라이드 이온을 생성하고, 생성된 할라이드 이온이 알킬렌 옥사이드와 반응하여 할라이드계 부산물을 생성하는 원인을 제공하기도 한다. 뿐만 아니라 이들 촉매는 알킬렌 카보네이트를 생성하는 정반응 뿐만 아니라 증류 정제과정, 즉 CO_2 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 증류과정을 통하여 정제되는데, 이때 아연테트라할라이드가 에틸렌 카보네이트를 에틸렌 옥사이드와 이산화탄소로 분해하는 반응의 촉매로 작용하게 되어 결과적으로 생성물인 에틸렌 카보네이트의 손실을 초래하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 상기한 종래의 알킬렌 카보네이트의 제조방법이 가지는 문제점을 해결하기 위해 예의 연구 검토한 결과, 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연 화합물이 디알킬포스페이트의 킬레이션 효과로 인

해 우수한 열 안정성을 지니며, 또 상기 화합물을 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소간의 반응에 촉매로 사용 시 온화한 반응조건에서 빠른 시간 내에 높은 수율로 알킬렌 카보네이트를 제조함과 동시에 할라이드계 부산물 생성을 획기적으로 줄일 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

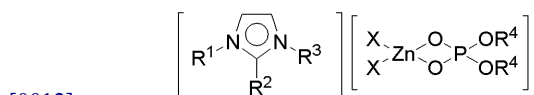
[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 1,3-디알킬이미다졸류 디할로디알킬포스페이트아연 촉매의 존재하에 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소를 반응시켜 온화한 반응조건에서 고수율 및 고순도로 알킬렌 카보네이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기한 알킬렌 카보네이트의 제조방법에 사용되는 유용한 촉매인 1,3-디알킬이미다졸류 디할로디알킬포스페이트아연을 제공하는 것이다.

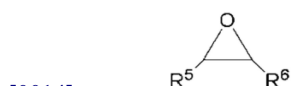
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 1,3-디알킬이미다졸류 디할로디알킬포스페이트아연 촉매의 존재하에서 하기 화학식 2로 표시되는 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3으로 표시되는 알킬렌 카보네이트의 제조방법에 관한 것이다.

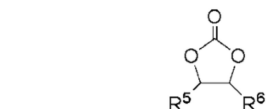
[0011] [화학식 1]



[0013] [화학식 2]



[0015] [화학식 3]



[0017] 상기 식에서, R^1 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이고,

[0018] R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이며,

[0019] X는 할로젠 원자, 바람직하게는 Br 또는 I이고,

[0020] R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기 또는 아릴기이거나, 결합되어 있는 탄소원자와 함께 6각형 고리를 형성한다.

[0021] 본 명세서에서 사용되는 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 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), 티오펜닐(thiophenyl), 인돌릴(indolyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 이미다졸리닐(imidazolyl), 옥사졸릴(oxazolyl), 티아졸릴(thiazolyl), 테트라히드로나프틸 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 할로알킬기는 한 개 또는 그 이상의 수소가 할로젠으로 치환된 알킬기를 의미하며, 트리플로오로메틸, 클로로메틸 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0024] 상기 화학식 2로 표시되는 알킬렌 옥사이드는 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 에피클로로히드

린, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 시클로헥실렌 옥사이드 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 본 발명의 제조방법에서, 상기 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연 촉매의 사용량은 알킬렌 옥사이드 1몰에 대해 바람직하게는 0.0001-0.3 몰, 보다 바람직하게는 0.0005-0.1 몰이다. 사용량이 0.0005 몰 미만인 경우에는 반응속도가 너무 느려지고 0.1 몰 초과인 경우에는 더 이상 반응속도 및 선택성이 향상되지 않기 때문에 경제적 이득이 없다.

[0026] 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.

[0027] 반응압력은 반응속도 및 수율에 크게 영향을 끼치지 않으나, 장치비 등을 고려할 때 10-100 기압에서 진행되는 것이 유리하다. 반응압력이 10기압 미만이 되면 반응속도가 약간 느려지는 경향을 보이며, 100기압 초과인 경우에는 반응속도의 증진효과는 없는 반면 장치비가 과다하게 소요된다.

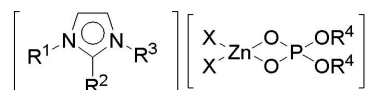
[0028] 반응온도는 40-200 ℃가 바람직하며, 80-140 ℃가 보다 바람직하다. 반응온도가 낮으면 반응속도가 느려지고, 반응온도가 너무 높으면 알킬렌 옥사이드가 자체 고분자화반응(self-polymerization)을 일으켜 반응 선택성이 떨어진다.

[0029] 본 발명에 따른 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 반응은 주로 용매가 없는 상태에서 진행되나, 급격한 발열을 방지하기 위하여 용매를 사용할 수 있다. 용매는 반응원료 알킬렌 옥사이드로부터 생성되는 알킬렌 카보네이트와 동일한 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 에틸렌 옥사이드로부터 에틸렌 카보네이트를 제조하는 경우에는 에틸렌 카보네이트를, 프로필렌 옥사이드로부터 프로필렌 카보네이트를 제조하는 경우에는 프로필렌 카보네이트를 용매로 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 다른 알킬렌 카보네이트를 사용할 수도 있는데, 예를 들어 에틸렌 카보네이트의 제조시 프로필렌 카보네이트를 사용하는 것도 무관하다.

[0030] 본 발명에 따른 제조방법에는 교반기가 설치된 반응기를 이용한 회분식 공정과 버블 칼럼(bubble column) 또는 루프 반응기(loop reactor)를 이용한 연속공정이 모두 이용될 수 있다.

[0031] 다른 한편으로, 본 발명은 상기한 알킬렌 카보네이트의 제조방법에 사용되는 유용한 촉매인 하기 화학식 1로 표시되는 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연에 관한 것이다.

[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] 상기 식에서, R¹, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이고,

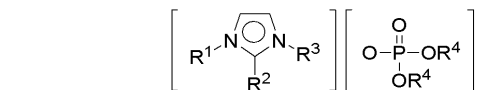
[0035] R²는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이며,

[0036] X는 할로젠 원자, 바람직하게는 Br 또는 I이다.

[0037] 본 발명에 따른 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연은 디알킬포스페이트 리간드의 킬레이트 구조로 인해 열적 안정성이 뛰어나 기존 이미다졸륨 아연테트라할라이드 촉매계의 단점인 촉매 분해에 따른 할라이드계 부산물 생성이 방지된다. 또한 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연은 리간드의 루이스 염기 특성과 이미다졸륨 양이온에 의한 루이스 산 특성을 동시에 가질 수 있어 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 반응에 높은 촉매 활성을 나타내는 것으로 판단된다.

[0038] 본 발명에 따른 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연은 이온성 액체인 하기 화학식 4로 표시되는 1,3-디알킬이미다졸륨 디알킬포스페이트와 아연할라이드를 반응시켜 합성할 수 있다.

[0039] [화학식 4]



[0040]

[0041] [화학식 5]

[0042] ZnX_2

[0043] 상기 식에서, R^1 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이고,

[0044] R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이며,

[0045] X는 할로겐 원자이다.

발명의 효과

[0046] 본 발명의 제조방법에 따르면, 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연을 촉매로 사용하여 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소로부터 낮은 온도 및 압력하에서 짧은 시간에 고수율 및 고순도로 알킬렌 카보네이트를 제조할 수 있다. 또한, 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연 촉매는 가격이 저렴하고 안정성이 뛰어나 할라이드 부산물을 생성하지 않기 때문에 경제적인 관점에서도 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 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.

[0048] 실시예 1: 1,3-디알킬이미다졸륨 디할로디알킬포스페이트아연 촉매의 제조

[0049] 목적하는 1,3-디알킬이미다졸륨 디알킬포스페이트는 참고문헌[J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2002, **4**, 407-413]에 기재된 방법에 따라 합성하였다.

[0050] 환류 장치가 부착된 100 mL 2 구 플라스크에 상기한 방법에 의해 합성된 [1,3-디메틸이미다졸륨][Me_2PO_4](9.7 g, 50 mmol)와 ZnBr_2 (11.26 g, 50 mmol) 및 테트라히드로푸란(THF) 30 mL를 충전하고, 60 °C에서 교반하면서 2 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 후 THF는 회전식 증발기(rotary evaporator)를 이용하여 감압하에서 제거하였으며, 얻어진 점액성의 [1,3-디메틸이미다졸륨][$\text{Zn}(\text{Me}_2\text{PO}_4)\text{Br}_2$]는 ^1H NMR을 이용하여 분석하였다.

[0051] ^1H NMR [300 MHz, DMSO-d, 25 °C, d (ppm)] = 3.50 (d, 6H, O-CH₃), 3.86(s, 6H, N-CH₃), 7.69[s, 2H, C(3,4)-H), 9.07 [s, 1H, C(2)-H)].

[0052] 본 발명에 사용된 여타 촉매들도 실시예 1과 유사한 방법으로 제조하였다.

[0053] 실시예 2: 알킬렌 카보네이트의 제조

[0054] 200 mL 고압반응기에 반응물인 에틸렌 옥사이드(E0, 66 g, 1.5 mol)와 촉매로 실시예 1에서 얻어진 [1,3-디메틸이미다졸륨][$\text{Zn}(\text{Me}_2\text{PO}_4)\text{Br}_2$](0.126g, 0.0003 mol)을 충전한 후, 10 기압의 이산화탄소(CO_2)를 채워 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 실온에서 냉각하고 질소를 이용하여 휘발성분을 제거한 다음, 고체생성물을 회수하여 무게를 측정하고 가스-액체 크로마토그래피로 고체생성물의 조성을 분석한 결과, 에틸렌 카보

네이트(EC)의 수율은 96.9 %, TOF (h^{-1})는 4845였으며, 할라이드계 불순물은 생성되지 않았다.

수율과 TOF (h^{-1})는 다음과 같이 산출하였다.

수율(%) = (알킬렌카보네이트의 생성몰수/원료 알킬렌옥사이드의 몰수) $\times 100$

TOF(h^{-1}) = 알킬렌카보네이트의 생성몰수/(촉매몰수 $\times$ 반응시간(h))

실시예 3 - 11:

실시예 2와 동일한 조건에서 촉매의 종류를 변화시키면서 반응을 수행한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	촉매	EC 수율	TOF
3	[1-에틸-3-메틸이미다졸륨][Zn(Et ₂ PO ₄)Br ₂]	97.8	4,890
4	[1-부틸-3-메틸이미다졸륨][Zn(Bu ₂ PO ₄)Br ₂]	98.4	4,920
5	[1,3-디부틸이미다졸륨][Zn(Bu ₂ PO ₄)Br ₂]	98.5	4,925
6	[1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨][Zn(Bu ₂ PO ₄)Br ₂]	98.3	4,915
7	[1-메틸-3-옥틸이미다졸륨][Zn(Me ₂ PO ₄)Br ₂]	97.2	4,860
8	[1-메틸-3-페닐이미다졸륨][Zn(Me ₂ PO ₄)Br ₂]	95.8	4,790
9	[1-벤질-3-에틸이미다졸륨][Zn(Et ₂ PO ₄)Br ₂]	96.9	4,845
10	[1,3-디메틸이미다졸륨][Zn(Me ₂ PO ₄)Cl ₂]	16.1	805
11	[1,3-디메틸이미다졸륨][Zn(Me ₂ PO ₄)I ₂]	99.1	4,955
Me : 메틸, Et : 에틸, Bu : 부틸			

실시예 12 - 17:

실시예 2와 동일한 조건에서 반응온도를 변화시키면서 반응을 수행한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예	반응온도(°C)	EC 수율(%)	TOF (h^{-1})
12	40	27.1	1,355
13	80	55.1	2,755
14	100	78.3	3,915
15	140	100	5,000
16	160	98.1	4,905
17	200	95.9	4,795

실시예 18 - 21:

실시예 2와 동일한 조건에서 촉매의 양을 EO/촉매=5000으로 고정하고, CO₂ 압력을 변화시키면서 반응을 수행한 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

실시예	반응압력(atm)	EC 수율(%)	TOF(h^{-1})
18	10	95.2	4,760
19	50	98.9	4,945
20	70	99.9	4,995
21	100	100	5,000

[0068] 실시예 22 - 26:

[0069] 실시예 2와 동일한 조건에서 에틸렌 옥사이드의 양을 66 g(1.5 mol)으로 고정하고, 촉매의 양을 변화시키면서 반응을 수행한 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0070]

실시예	촉매/에틸렌옥사이드 (몰비)	EC 수율(%)	TOF(h ⁻¹)
22	0.0001	38.9	3,890
23	0.00015	84.8	5,653
24	0.0005	99.9	1,998
25	0.01	100	1,000
26	0.1	100	100

[0071] 실시예 27 - 31:

[0072] 실시예 2와 동일한 조건에서 촉매 [1,3-디메틸이미다졸륨][Zn(Me₂PO₄)Br₂]의 양을 0.0003 mol, 알킬렌 옥사이드/촉매의 비율을 2000으로 고정하고, 알킬렌 옥사이드의 종류를 변화시키면서 반응을 수행한 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0073]

실시예	알킬렌 옥사이드	수율(%)	TOF(h ⁻¹)
27	프로필렌 옥사이드	98.1	1,962
28	에피클로로히드린	88.2	1,764
29	스티렌 옥사이드	89.3	1,786
30	부틸렌 옥사이드	95.3	1,906
31	시클로헥실렌 옥사이드	86.7	1,734

[0074] 실시예 32 - 34:

[0075] 실시예 2와 동일한 조건에서 촉매 [1,3-디메틸이미다졸륨][Zn(Me₂PO₄)Br₂]의 양을 0.0002 mol, 알킬렌 옥사이드/촉매의 비율을 2000으로 고정하고, 반응시간을 1시간으로 제한한 조건에서 용매로써 알킬렌 옥사이드에 대해 중량비로 100 %의 알킬렌 카보네이트를 사용하여 반응을 수행한 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0076]

실시예	알킬렌 옥사이드	용매	수율(%)	TOF(h ⁻¹)
32	에틸렌 옥사이드	에틸렌 카보네이트	99.7	1,994
33	프로필렌 옥사이드	프로필렌 카보네이트	97.8	1,956
34	부틸렌 옥사이드	부틸렌 카보네이트	94.7	1,894