(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0110782
(43) 공개일자 2008년12월19일

(51) Int. Cl.
C07D 317/36 (2006.01) *C07C 29/12* (2006.01)
C07C 31/18 (2006.01) *C07C 69/96* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7024405
(22) 출원일자 2008년10월06일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년10월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/052270
국제출원일자 2007년03월12일
(87) 국제공개번호 WO 2007/104730
국제공개일자 2007년09월20일
(30) 우선권주장
06110999.7 2006년03월13일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
셸 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30
(72) 발명자
반 데르 하이드, 에버트
네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그 3
반 케젤, 게라르두스 마르티누스 마리스
네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그 3
니스벳, 티모시 마이클
네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그 3
(74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 알킬렌 카보네이트의 생산 방법 및 생산된 알킬렌 카보네이트를 알칸 디올 및 디알킬 카보네이트의 제조에 사용하는 방법

(57) 요 약

(a) 산화 알킬렌, 이산화탄소 및 포스포늄 촉매가 연속적으로 반응 구역으로 유입되고, 이 반응 구역으로부터 알킬렌 카보네이트 및 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 생성물 흐름이 유출되는 단계, (b) 이 생성물 흐름으로부터 알킬렌 카보네이트, 및 사용된 포스포늄 촉매 함유 흐름이 분리되는 단계, (c) 단계 (b)에서 분리된 알킬렌 카보네이트가 생성물로써 회수되는 단계, (d) 사용된 포스포늄 촉매를 함유하는 흐름의 적어도 일부를 정제 처리하여 정제된 포스포늄 촉매를 수득하는 단계, 및 (e) 정제된 포스포늄 촉매를, 경우에 따라 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 흐름의 다른 부분과 함께 반응 구역으로 재순환시키는 단계를 포함하는 방법에서 포스포늄 촉매의 존재하에 산화 알킬렌과 이산화탄소의 반응으로 알킬렌 카보네이트가 생산된다.

특허청구의 범위

청구항 1

포스포늄 촉매의 존재하에 산화 알킬렌과 이산화탄소를 반응시켜 알킬렌 카보네이트를 생산하는 방법으로서,

(a) 산화 알킬렌, 이산화탄소 및 포스포늄 촉매가 연속적으로 반응 구역으로 유입되고, 이 반응 구역으로부터 알킬렌 카보네이트 및 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 생성물 흐름이 유출되는 단계,

(b) 이 생성물 흐름으로부터 알킬렌 카보네이트, 및 사용된 포스포늄 촉매 함유 흐름이 분리되는 단계,

(c) 단계 (b)에서 분리된 알킬렌 카보네이트가 생성물로써 회수되는 단계,

(d) 사용된 포스포늄 촉매 함유 흐름의 적어도 일부를 정제 처리하여 정제된 포스포늄 촉매를 수득하는 단계, 및

(e) 정제된 포스포늄 촉매를 반응 구역으로 재순환시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매가 화학식 R_4PHal인 포스포늄 할로겐화물이고, 여기서 Hal은 할로겐화물을 의미하고, R은 같거나 다를 수 있으며 알킬, 알케닐, 사이클릭 지방족 또는 방향족 기 중에서 선택될 수 있는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 촉매가 테트라 (n-부틸) 포스포늄 브로마이드인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 정제되는, 사용된 포스포늄 촉매 함유 흐름의 일부가 증류로 처리되는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 증류 온도가 50 내지 200℃, 가장 바람직하게는 100 내지 180℃ 범위인 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 증류 시의 압력이 0.1 내지 0.0001 bar(10 내지 0.01 kPa) 범위인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 정제된 포스포늄 촉매가 용매의 존재 하에 반응 구역으로 재순환되는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 포스포늄 촉매 함유 흐름의 1 내지 90wt%, 더욱 바람직하게는 2 내지 50wt%, 가장 바람직하게는 5 내지 25wt%가 정제 처리되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 포스포늄 촉매 함유 흐름의 다른 부분이 반응 구역으로 재순환되는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 포스포늄 촉매, 정제된 포스포늄 촉매, 알콜 및 알킬렌 카보네이트의 혼합물이 반응 구역으로 재순환되는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 알킬렌 카보네이트와 알칸올을 에스테르교환반

응 촉매 상에서 반응시키는 단계 및 수득되는 반응 혼합물로부터 알칸 디올과 디알킬 카보네이트를 회수하는 단계를 포함하여 알칸 디올과 디알킬 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 정제된 포스포늄 촉매가 반응 구역으로 재순환되는 가운데 알칸 디올이 용매로서 사용되는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 알킬렌 카보네이트의 생산 방법 및 이렇게 생산된 알킬렌 카보네이트를 알칸 디올 및 디알킬 카보네이트의 제조에 사용하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 알킬렌 카보네이트의 제조 방법은 알려져 있다. WO-A 2005/003113은 적당한 촉매의 존재하에 이산화탄소를 산화 알킬렌과 접촉시키는 방법을 개시한다. 개시된 촉매는 테트라알킬 포스포늄 화합물이다. 이 명세서에서는 상기 촉매가 재순환되었음을 개시한다. 또한, 이 명세서에는 촉매가 알콜, 특히 프로필렌 글리콜 (1,2-프로판 디올) 중에서의 알킬렌 카보네이트의 제조로 재순환된다면 촉매의 성능이 매우 안정하다고 개시한다.

<3> US-A 4,434,105도 알킬렌 카보네이트의 제조 방법을 개시한다. 다양한 촉매가 개시되어 있다. 이 문헌은 또한 반응 완료 후에 촉매가 재사용될 수 있음을 설명하고 있다.

<4> 연속방법에서, 알킬렌 카보네이트와 촉매를 함유하는 반응 산물은 워크업(work-up) 처리를 받아야 한다. 이러한 워크업 처리는 일반적으로 촉매로부터 생성물을 분리하기 위한 하나 이상의 증류 단계를 포함한다. 재활용되는 촉매 내의 불순물을 제거하기 위한 적당한 단계를 거치지 않고 촉매가 재사용된다면, 촉매 활성은 저하되는 것으로 밝혀져 있다. 이러한 불순물은 포스포늄 촉매의 분해 산물을 포함한다. 하지만, 전술한 문헌 중에서 이러한 임의의 불순물의 축적을 피할 수 있는 방법을 제공하는 문헌은 없었다.

<5> 이에, 본 연구에서는 생성물로부터 촉매의 적어도 일부를 정제함으로써 촉매 활성을 유지시킬 수 있다는 것을 발견했다.

발명의 상세한 설명

<6> 따라서, 본 발명은 포스포늄 촉매의 존재하에 산화 알킬렌과 이산화탄소를 반응시켜 알킬렌 카보네이트를 생산하는 방법으로서,

<7> (a) 산화 알킬렌, 이산화탄소 및 포스포늄 촉매가 연속적으로 반응 구역으로 유입되고, 이 반응 구역으로부터 알킬렌 카보네이트 및 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 생성물 흐름이 유출되는 단계,

<8> (b) 이 생성물 흐름으로부터 알킬렌 카보네이트, 및 사용된 포스포늄 촉매 함유 흐름이 분리되는 단계,

<9> (c) 단계 (b)에서 분리된 알킬렌 카보네이트가 생성물로써 회수되는 단계,

<10> (d) 사용된 포스포늄 촉매 함유 흐름의 적어도 일부를 정제 처리하여 정제된 포스포늄 촉매를 수득하는 단계, 및

<11> (e) 정제된 포스포늄 촉매를 반응 구역으로 재순환시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

<12> 본 발명에 따른 방법은 연속방법에서 촉매가 장기간 동안 사용될 수 있게 한다. 따라서, 동기가 알킬렌 카보네이트의 제조 동안에 촉매에 분해 산물이 형성되는 것과 관련이 있을 수 있는 것으로 밝혀졌다. 포스포늄 촉매의 불순물은 산화포스핀을 포함하는 것으로 밝혀졌다. 사용된 촉매의 정제를 통해, 산화포스핀은 효과적으로 제거될 수 있어, 단계 (a)의 반응 구역으로 활성 촉매가 재순환될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 또 다른 장점은 오염된 촉매가 공정으로부터 배출되어야 함으로써, 본 공정이 방출(bleed) 흐름을 포함할 필요를 없앤다는 사실에 있다.

<13> 촉매는 포스포늄 화합물이다. 이러한 촉매는 예컨대 US-A 5,153,333, US-A 2,994,705, US-A 4,434,105, WO-A 99/57108, EP-A 776,890 및 WO-A 2005/003113 에 공지되어 있다. 바람직하게는, 상기 촉매는 화학식 R_4PHal의

포스포늄 할로겐화물로, 여기서 Hal은 할로겐화물을 의미하고, R은 같거나 다를 수 있으며 알킬, 알케닐, 사이클릭 지방족 또는 방향족 그룹으로부터 선택할 수 있다. R 그룹은 적합하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 포함한다. R이 C_{1-8} 알킬 기이면 좋은 결과가 수득된다. 가장 바람직한 R 기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 및 t-부틸 기 중에서 선택되는 것이다. 바람직하게는, 상기 할로겐화물 이온은 브롬화물 또는 요오드화물이다. 브롬화물 화합물 및 요오드화물 화합물은 이에 상응하는 염화물 화합물보다 더 안정한 것으로 나타났다. 가장 바람직한 포스포늄 촉매는 테트라 (n-부틸) 포스포늄 브로마이드이다. 본 방법의 또 다른 장점은 할로겐 함유 촉매 방출 흐름의 비용이 많이 드는 처리가 필요없다는 점이다. 사용된 포스포늄 촉매의 정제는 다양한 방식으로 달성할 수 있다. 사용된 촉매는 추출, 결정화 흡착 또는 다른 분리 기술로 처리할 수 있다. 사용된 촉매는 증류 처리하는 것이 바람직하다.

<14> 사용된 촉매는 비교적 고온에 장기간 동안 노출될 때 분해 산물을 형성하는 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 증류는 비교적 저온에서 수행하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 증류는 대기압 이하 압력에서 수행하는 것이 적합하다. 대기압이하 압력을 사용함으로써, 촉매 조성물 중의 불순물은 증류되고 증류 잔류물로서 정제된 포스포늄 촉매만이 남는다. 증류 온도는 250℃를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 증류 온도는 50 내지 200℃ 범위, 가장 바람직하게는 100 내지 180℃ 범위이다. 이러한 증류 온도에 적당한 압력은 0.1 내지 0.0001 bar(10 내지 0.01kPa) 범위이다. 바람직하게는, 압력은 0.05 내지 0.0005 bar(5,000 내지 5 Pa) 범위이다.

<15> 이러한 증류 조건으로 상기 포스포늄 촉매가 처리되었을 때, 그 포스포늄 촉매가 완전히 복구된 활성을 나타낸다는 것은 놀라운 일이다.

<16> 포스포늄 촉매는 고형 물질인 경향이 있다. 이러한 촉매는 고체로서 반응 구역으로 재순환될 수 있다. 또한, 촉매는 용융물로 변환시켜, 용융된 촉매를 반응 구역으로 재순환시킬 수도 있다. 하지만, 용매의 존재는 촉매에 안정화 효과를 나타내는 바, 정제된 포스포늄 촉매는 용매의 존재 하에 반응 구역으로 재순환시키는 것이 바람직하다. 용매는 WO-A 2005/051939에 개시된 바와 같이 카르보닐 함유 화합물, 특히 알데하이드일 수 있다. 용매는 알콜인 것이 더욱 바람직하다. 포스포늄 촉매의 안정성을 증가시키기 위해 다수의 알콜을 선택할 수 있다. 알콜은 일가, 이가 또는 다가일 수 있다. 알콜은 지방족 C_{1-12} 사슬이 1 이상의 하이드록시 기로 치환된 것을 포함할 수 있다. 방향족 알콜 또는 알킬방향족 알콜도 사용할 수 있고, 탄소원자는 6 내지 12개인 것이 적당하다. 또한, 폴리알킬렌 글리콜 또는 이의 모노알킬 에테르도 사용할 수 있다. 또한, 혼합물도 사용할 수 있다.

<17> 사용되는 알콜은 글리세롤, 페놀, C_{1-6} 알킬 치환된 페놀, C_{6-12} 사이클로지방족 알콜 및 이것의 혼합물을 포함해서 C_{1-6} 모노-알칸올, C_{2-6} 알칸 디올, C_{3-6} 알칸 폴리올로 구성된 그룹에서 선택되는 것이 바람직하다. 매우 적합한 것은 C_{2-6} 알칸 폴리올, 특히 1,2-에탄 디올, 1,2-프로판 디올, 소르비톨 및 이것의 혼합물이다. 에탄 또는 프로판 디올의 사용은 알킬렌 카보네이트가 알킬렌 글리콜(알칸 디올)로 변환되고 알킬렌 글리콜이 포스포늄 촉매의 용매로서 사용될 때, 또 다른 장점을 제공한다. 소르비톨은 포스포늄 촉매에 우수한 안정성을 제공한다. 1,2-에탄 또는 프로판 디올과 소르비톨의 배합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다.

<18> 분해된 임의의 촉매를 보충하기 위해, 보충(make-up) 포스포늄 촉매를 반응 구역으로 첨가하는 것이 효과적이다. 보충 포스포늄 촉매는 촉매가 존재하는 공정 중의 임의의 위치에서 첨가될 수 있다. 임의의 보충 포스포늄 촉매는 반응 구역으로 직접 첨가하거나 또는 재순환되어야 하는 정제된 포스포늄 촉매의 흐름으로 첨가함으로써 공정에 첨가되는 것이 적당하다.

<19> 본 발명의 방법에서, 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 흐름의 적어도 일부는 정제 단계로 처리한다. 전체 흐름, 즉 모든 촉매를 이 정제 단계로 처리할 수도 있다. 하지만, 일부만을 처리하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써 불순물의 축적을 피할 수 있다. 더욱이, 포스포늄 촉매가 이러한 불순물을 소량 포함하는 경우에는 이러한 불순물이 촉매 활성에 유해한 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌다. 연속적으로 정제되어야 하는 촉매가 일부라는 사실이 상당한 경제적 장점으로 작용한다는 것은 분명하다. 적당하게는, 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 흐름의 1 내지 90wt%, 더욱 바람직하게는 2 내지 50wt%, 가장 바람직하게는 5 내지 25wt%를 정제 처리한다. 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 흐름의 다른 일부는 정제된 포스포늄 촉매와 함께 반응 구역으로 재순환되는 것이 바람직하다. 이 흐름의 나머지 일부 모두가 반응 구역으로 재순환되는 것이 더욱 바람직하다. 따라서, 방출 흐름에 대한 필요가 없을 수 있지만, 소량의 방출 흐름을 적용하는 것도 가능하다.

<20> 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 흐름은 약간의 알킬렌 카보네이트를 포함하는 것이 적당하다. 알킬렌 카보네이트는 사용된 포스포늄 촉매가 액체 형태로 존재하도록 하고, 이는 수송, 예컨대 재순환을 용이하게 한다. 또

한, 알콜과 알킬렌 카보네이트의 배합물은 촉매에 안정화 효과가 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 사용된 포스포늄 촉매의 일부만이 정제 처리되면, 사용된 촉매의 나머지 부분은 적당하게는 알킬렌 카보네이트와 함께 반응 구역으로 재순환된다. 정제된 포스포늄 촉매가 알콜에 용해되어 있다면, 이 흐름은 사용된 포스포늄 촉매, 정제된 포스포늄 촉매, 알콜 및 알킬렌 카보네이트의 혼합물이 반응 구역으로 재순환되도록 적당히 배합될 수 있다. 사용된 포스포늄 촉매를 함유하는 흐름에 알킬렌 카보네이트가 존재한다면, 알킬렌 카보네이트는 정제 단계를 통해 임의의 함인 불순물 및 촉매로부터 분리한다. 이는 여러 트레이에서 여러 분획이 수득되는 증류 컬럼에서 달성될 수 있다. 하지만, 2차 전용 단계를 통해 달성할 수도 있으며, 그 1차 단계인 촉매와 임의의 중질 불순물로부터 알킬렌 카보네이트를 분리하는 단계 및 그 다음 불순물을 촉매로부터 분리하여 정제된 포스포늄 촉매를 수득하는 단계로 달성할 수 있다. 후자의 방식은 각 분리 시에 최적의 증류 조건이 적용될 수 있다는 장점이 있다.

<21> 본 발명의 방법에서 변환되는 산화알킬렌은 C_{2-4} 산화알킬렌, 특히 산화에틸렌 또는 산화프로필렌 또는 이의 혼합물이 적당하다.

<22> 반응 구역에 존재하는 포스포늄 촉매의 양은 산화알킬렌 1몰당 촉매의 몰로 바람직하게 표현할 수 있다. 부산물의 양이 적기 때문에, 당해 공정은 산화알킬렌 1몰당 포스포늄 촉매 0.0001몰 이상의 존재 하에 수행되는 것이 적당하다. 존재하는 포스포늄 촉매의 양은 산화프로필렌 1몰당 포스포늄 촉매가 0.0001 내지 0.1몰 범위인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.001 내지 0.05몰 범위, 가장 바람직하게는 0.003 내지 0.03몰 범위인 것이 좋다.

<23> 산화알킬렌과 이산화탄소의 반응은 가역성이다. 이것은 형성된 알킬렌 카보네이트가 이산화탄소와 산화알킬렌으로 다시 변환될 수 있다는 것을 의미한다. 이산화탄소와 산화알킬렌 사이의 몰비는 적게는 0.5:1, 더 적합하게는 0.75:1 일 수 있다. 반응의 가역성 측면에서, 이산화탄소가 적어도 약간 과량, 예컨대 1.0:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 1.01:1 내지 2:1, 가장 바람직하게는 1.01:1 내지 1.2:1이 되게 하는 것이 바람직하다. 과량의 이산화탄소를 조성하기에 적합한 수단은 상승된 이산화탄소 압력에서 반응을 수행하고, 이 압력을 이산화탄소의 투입으로 일정하게 유지시키는 것이다. 총 압력 범위는 5 내지 200bar가 적당하고; 부분 이산화탄소 부분압은 5 내지 70bar 범위, 더욱 바람직하게는 7 내지 50 범위, 가장 바람직하게는 10 내지 30bar 범위가 바람직하다.

<24> 반응 온도는 다양한 범위에서 선택할 수 있다. 온도는 30 내지 300℃에서 선택되는 것이 적당하다. 비교적 고온이 유리한 점은 반응 속도의 증가이다. 하지만, 반응 온도가 지나치게 높으면, 부반응, 즉 알킬렌 카보네이트의 이산화탄소 및 프로피온알데하이드 또는 아세톤으로의 분해, 알킬렌 옥사이드와 존재한다면 임의의 알칸 디올과의 바람직하지 않은 반응이 일어날 수 있거나, 또는 포스포늄 촉매의 바람직하지 않은 분해가 촉진될 수 있다. 따라서, 온도는 100 내지 220℃ 중에서 선택되는 것이 적당하다.

<25> 당업자라면 다른 반응 조건을 적당하게 채택할 수 있을 것이다. 반응 구역에서의 산화알킬렌과 이산화탄소의 체류 시간은 지나친 부담없이 선택할 수 있다. 체류 시간은 보통 5분에서 24시간 사이, 바람직하게는 10분에서 10시간 사이로 다양할 수 있다. 산화알킬렌의 변환은 적당하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상이다. 온도 및 압력에 따라 체류 시간이 채택될 수 있다. 또한, 촉매 농도는 다양한 범위 중에서 달라질 수 있다. 적당한 농도는 총 반응 혼합물을 기초로 하여 1 내지 25wt% 사이를 포함한다. 총 반응 혼합물을 기준으로 촉매 농도가 2 내지 8wt%이면 양호한 결과가 수득될 수 있다.

<26> 알킬렌 카보네이트와 알콜의 상대적 양에 관해, 당업자는 광범위한 비율로 변화시킬 수 있다. 알킬렌 카보네이트 대 알콜의 중량비가 0.1 내지 10, 특히 0.2 내지 5, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2인 경우에 매우 양호한 결과가 수득되었다. 반응 구역에서 산화알킬렌과 알콜 사이의 바람직하지 않은 반응 기회에 대한 측면에서, 알콜의 양은 반응 구역에 존재하는 산화알킬렌, 이산화탄소, 알킬렌 카보네이트 및 알콜의 중량을 기준으로 비교적 낮은 수준, 예컨대 1 내지 25wt%로 유지되는 것이 적당하다. 알콜의 양은 5 내지 20wt% 범위가 바람직하다.

<27> 본 발명의 방법에서 생산되는 알킬렌 카보네이트는 알칸 디올과 디알킬카보네이트의 생산에 적당하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 제조되어 있는 알킬렌 카보네이트와 알칸올을 에스테르교환반응 촉매 상에서 반응시키는 단계, 및 수득되는 반응 혼합물로부터 알칸 디올과 디알킬 카보네이트를 회수하는 단계를 포함하는, 알칸 디올과 디알킬 카보네이트의 제조방법을 제공한다. 알칸올은 C_{1-4} 알콜인 것이 적당하다. 알칸올은 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올인 것이 바람직하다.

<28> 에스테르교환반응 자체는 공지되어 있다. 이와 관련하여, 불균질 촉매계 상에서, 특히 3차 아민, 4차 암모늄,

설폰산 및 카르복시산 작용기를 보유하는 이온교환수지, 실리카에 함침된 알칼리 및 알칼리 토류 실리케이트, 및 암모늄 교환 제올라이트에서 에스테르교환반응에 의해 에틸렌 글리콜 및 디메틸 카보네이트를 제조하는 방법을 개시하는 US-A 4,691,041을 참조한다. US-A 5,359,118 및 US-A 5,231,212는 알칼리 금속 화합물, 특히 알칼리 금속 하이드록사이드 또는 알콜레이트, 예컨대 소듐 하이드록사이드 또는 메탄올레이트, 탈륨 화합물, 질소 함유 염기, 예컨대 트리알킬 아민, 포스핀, 스티빈, 아르세닌, 황 또는 셀레늄 화합물 및 주석, 티탄 또는 지르코늄 염을 포함하는 다양한 촉매 상에서 디알킬 카보네이트를 제조하는 연속 방법을 개시한다. WO-A 2005/003113에 따르면, 알칸올과 알킬렌 카보네이트의 반응이 불균질 촉매, 예컨대 알루미나 상에서 수행된다. 이 문헌에서는 포스포늄 촉매를 알칸 디올과 함께 제거하는 방법, 즉 알킬렌 카보네이트를 알칸 디올로 변환시킨 후에 제거하는 방법이 제안되어 있다. 하지만, 본 발명에 따르면, 알콜은 존재한다면 그 이전 단계에서 분리하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따르면, 알콜은 알킬렌 카보네이트와 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 생성물 흐름으로부터 분리되는 것이 바람직하다. 이러한 방식에 따르면, 재순환되는 알콜의 양은 최소로 유지될 수 있다. 더욱이, 반응 동안 부산물로서 형성될 수 있는 임의의 경량의 할로겐화물 화합물은 알킬렌 카보네이트 산물로부터 제거되어, 이후 임의의 공정 단계를 방해할 수 없다. 이산화탄소와 산화알킬렌이 반응하여 알킬렌 카보네이트를 생산하는 반응 구역으로 재순환되는 정제된 포스포늄 촉매의 존재 하에 용매로서 알칸 디올을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 방식에 따르면, 외부 알콜의 존재를 피할 수 있다.

<29> 상기한 바에 따르면, 본 발명은

<30> (a) 산화알킬렌, 이산화탄소 및 포스포늄 촉매가 반응 구역으로 연속적으로 도입되고, 이 반응 구역으로부터 알킬렌 카보네이트와 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 생성물 흐름이 배출되는 단계; 및

<31> (b) 상기 생성물 흐름으로부터 사용된 포스포늄 촉매를 포함하는 흐름과 알킬렌 카보네이트를 분리하는 단계를 포함하여, 포스포늄 촉매의 존재 하에 산화알킬렌과 이산화탄소의 반응에 의해 알킬렌 카보네이트를 생산하는 방법을 제공한다. 상기 분리는 증류를 통해 적당히 달성할 수 있다. 알킬렌 카보네이트 산물은 일반적으로, 경우에 따라 더 경질의 알콜로부터 분리된 다음, 최상부 산물로서 회수된다. 최하부 산물은 사용된 포스포늄 촉매와 약간의 알킬렌 카보네이트를 포함한다. 이 최하부 흐름의 일부는 그 다음 본 발명의 방법에 따라 별도의 증류 구역을 통해 정제 처리된다. 이와 같이 수득된 정제된 포스포늄 촉매는 알칸 디올에 적당히 용해되고, 이 용액은 사용된 포스포늄 촉매와 알킬렌 카보네이트를 포함하는 흐름의 나머지 부분과 배합된다. 이와 같이 수득된 알킬렌 카보네이트, 알콜, 사용된 포스포늄 촉매 및 정제된 포스포늄 촉매의 배합물은 반응 구역으로 재순환된다.

<32> 본 발명은 다음과 같은 실시예에 의해 더 상세히 설명될 것이다.

실 시 예

<33> 실시예 1

<34> 사용된 포스포늄 촉매의 정제가 달성될 수 있음을 입증하기 위해 다음과 같은 실험을 수행했다.

<35> 프로필렌 카보네이트 약 75wt% 및 사용된 포스포늄 촉매 조성물 25wt%를 포함하는 사용된 촉매 용액(100ml)을 둥근바닥 유리병에서 증류 처리했다. 사용된 촉매 조성물은 18.2mol%의 트리부틸 포스핀 옥사이드를 포함했고, 나머지는 테트라부틸 포스포늄 브로마이드였다. 1차 분획은 65℃, 2mbar(200Pa)에서 진공 하에 증류 제거했다. 이 분획은 주로 프로필렌 카보네이트였다. 이 잔류물은 냉각하면 응고되고 가열하면 다시 용융되었다. 용융물은 160℃, 1mbar(100Pa) 하에 증류 처리했다. 2차 분획이 수거되었고, 주로 트리부틸 포스핀 옥사이드였다. 병에 남은 잔류물을 응고시켰고 주로 테트라부틸 포스포늄 브로마이드였다. 분석 결과, 잔류물에는 1.7mol%의 트리부틸 포스핀 옥사이드가 포함되어 있는 것으로 나타났다.

<36> 실시예 2

<37> 정제된 포스포늄 촉매가 촉매 활성을 재수득하였음을 입증하기 위해, 2가지 실험을 수행했다. 두 실험 모두에서, 120g 산화프로필렌을 1 리터 오토클레이브에 첨가했다. 이 오토클레이브를 CO_2로 가압하고 150℃로 가열했다. 압력이 20bar에 이를때까지 CO_2를 추가로 첨가했다. 이 오토클레이브에, 1,2-프로판디올 5g 중에 포스포늄 브로마이드 촉매 250mg을 용해한 용액을 첨가했다. 추가로, 1,2-프로판 디올 10g을 첨가했다. 압력은 오토클레이브에 CO_2를 투입하여 20bar로 일정하게 유지시켰다. 5시간 후, CO_2 첨가를 멈추고 오토클레이브를 냉각시켰다. 두 실험마다 프로필렌 카보네이트의 양, 변환율 및 선택성을 측정했다.

<38> 실험은 동일한 방식으로 수행했고, 유일한 차이는 실험 1의 경우 촉매를 실시예 1의 잔류물에서 취했고, 실험 2의 경우에는 새로운 고순도 테트라부틸 포스포늄 브로마이드(예, Fluka)를 적용한 점이다. 결과는 이하 표에 제시했다.

<39> 표

<40>

실험번호	프로필렌 카보네이트, g	변환율 %	선택성 %
1	187.8	90.7	99.7
2	190.5	90.6	99.8