

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2012/144856 A2

(43) 국제공개일
2012년 10월 26일 (26.10.2012)

- (51) 국제특허분류: C07C 68/06 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003070
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 20일 (20.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0036777 2011년 4월 20일 (20.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 효자동 산 32번지, 790-330 Kyongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **백준현 (BAIK, Joon Hyun)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 효자그린아파트 108동 305호, 790-752 Gyeongsangbuk-do

(KR). **고재천 (KOH, Jae Cheon)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 연일읍 유강리 597-3 청담빌딩 502호, 790-885 Gyeongsangbuk-do (KR). **김경태 (KIM, Kyong Tae)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 6동 504호, 790-751 Gyeongsangbuk-do (KR). **고동준 (KOH, Dong Jun)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 4동 602호, 790-751 Gyeongsangbuk-do (KR). **사영삼 (SA, Young Sam)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 효자그린아파트 221동 1504호, 790-752 Gyeongsangbuk-do (KR). **김윤민 (KIM, Yun Min)** [KR/KR]; 대전 대덕구 와동 와동주공아파트 118동 406호, 306-788 Daejeon (KR). **김철웅 (KIM, Chul Ung)** [KR/KR]; 대전 유성구 신성동 대림두레아파트 110동 505호, 305-720 Daejeon (KR).

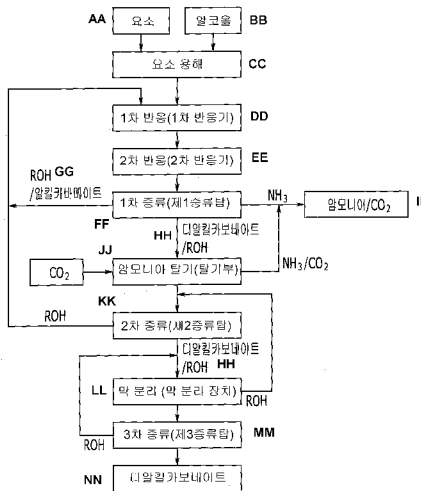
- (74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 서울 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 135-080 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING DIALKYL CARBONATE

(54) 발명의 명칭 : 디알킬카보네이트의 제조 방법

[도 2]



- AA ... Urea
- BB ... Alcohol
- CC ... Urea dissolution
- DD ... 1st reaction (1st reactor)
- EE ... 2nd reaction (2nd reactor)
- FF ... 1st distillation (1st distillation tower)
- GG ... ROH/alkyl carbamate
- HH ... Dialkyl carbonate/ROH
- II ... Ammonia/CO₂
- JJ ... Ammonia stripping (Ammonia stripping unit)
- KK ... 2nd distillation (2nd distillation tower)
- LL ... Membrane separation (membrane separation device)
- MM ... 3rd distillation (3rd distillation tower)
- NN ... Dialkyl carbonate

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing dialkyl carbonate, which enables the preparation of a dialkyl carbonate, such as dimethyl carbonate, at a higher yield rate in an eco-friendly and economically advantageous manner while reducing the generation of by-products. The method for preparing dialkyl carbonate comprises a step of reacting urea, alkyl carbamate having 1 to 3 carbon atoms or a mixture thereof, and a monovalent alcohol having 1 to 3 carbon atoms in the presence of a room-temperature ionic liquid and a catalyst comprising salts of transition metals or rare-earth metals.

(57) 요약서: 본 발명은 디메틸카보네이트 등의 디알킬카보네이트를 보다 높은 수율로 부산물의 발생을 줄이면서 친환경적, 경제적으로 제조할 수 있는 디알킬카보네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 디알킬카보네이트의 제조 방법은 상온이온성 액체와, 전이금속 또는 희토류 금속의 염을 포함하는 촉매의 존재 하에, 요소, 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 탄소수 1 내지 3의 1가 알코올을 반응시키는 단계를 포함한다.

WO 2012/144856 A2



CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, SZ, TZ, UG,

공개:

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

【명세서】

【발명의 명칭】

디알킬카보네이트의 제조 방법

【기술분야】

5 본 발명은 디알킬카보네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 디메틸카보네이트 등의 디알킬카보네이트를 보다 높은 수율로 부산물의 발생을 줄이면서 친환경적, 경제적으로 제조할 수 있는 디알킬카보네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

10 대표적인 디알킬카보네이트 물질인 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)는 무색, 무취하고 인체 독성이 없는 친환경적인 분자구조를 가지고 있다. 또한, 디메틸카보네이트는 여러 가지 화학 반응성이 있어 메틸, 메톡시 또는 메톡시카보닐기 등의 반응성기를 도입할 수 있고, 이러한 반응성기를 도입함으로써, 디메틸설페이트 또는 메틸할라이드 등과 같은
15 독성 및 부식성이 강한 화학약품을 대체할 수 있다. 그리고, 디메틸카보네이트는 높은 용해성을 나타내므로 클로로벤젠과 같은 용매를 대체하여 친환경 용매로 사용될 수 있고, 최근에는 폴리카보네이트의 원료인 포스겐의 대체물질, 자동차의 옥탄가 향상을 위한 첨가제, 또는 이차전지의 전해액 등으로 사용되고 있다.

20 이러한 디메틸카보네이트 등은 통상 메탄올 등의 알코올, 포스겐 및 고농도의 가성소다 용액으로 제조되어 왔으나, 유독성인 포스겐과 고농도의 가성소다용액으로 인해 안전성 및 환경적인 측면에서 문제가 많은 것으로 알려진 바 있다.

 디메틸카보네이트를 제조하는 또 다른 방법으로는 에니켄(EniChem)
25 공정이 있다. 에니켄 공정은 일산화탄소와 메탄올을 1가의 염화구리 촉매를 이용하여 공기 중의 산소로 산화시켜 디메틸카보네이트를 제조하는 방법이다. 그러나, 에니켄 공정은 유독한 일산화탄소를 원료로 사용하는 문제가 있고, 전환율이 낮으며, 부산물로 물이 생성됨으로 인하여 미반응 메탄올의 정제와 순환에 사용되는 에너지 비용이 많이 소비되는 문제가
30 있다. 또한, 1가의 염화구리 촉매가 2가 구리이온으로 쉽게 산화되어

촉매활성이 저하되고, 부식으로 인한 반응장치 보완 및 폭발에 대한 대처 등의 문제가 있다. 나아가, 생성물에 미량의 염소이온이 잔류하여 전해액 등으로 사용할 시 정제비용이 급격히 상승하는 문제가 있다.

5 디메틸카보네이트를 제조하는 다른 방법으로 메탄올을 이산화질소로 산화시켜 메틸나이트레이트를 만들고 수분을 제거한 후, 일산화탄소와 백금촉매 하에서 반응시켜 디메틸카보네이트를 제조하고, 산화질소는 다시 공기와 접촉시켜 이산화질소로 전환 및 순환시키는 우베(Ube) 공정이 있다. 상기 우베 공정은 분리·정제를 위한 에너지 비용이 상대적으로 적지만, 유독하고 부식성이 강한 일산화탄소 및 산화질소를 사용함으로써
10 부식방지를 위한 반응장치, 폭발방지를 위한 안전장치 및 정밀한 농도조절장치 등이 요구되며 반응물의 누출위험 등의 문제가 있다.

디메틸카보네이트를 제조하는 또 다른 방법으로는 에틸렌옥사이드(또는 프로필렌옥사이드)와 탄산가스를 촉매 하에서 고압 반응시켜 에틸렌카보네이트(또는 프로필렌카보네이트)를 제조한 후, 메탄올로
15 에스테르 교환반응시켜 디메틸카보네이트와 에틸렌글리콜(또는 프로필렌 글리콜)을 생산하는 텍사코(Texaco)공정이 있다. 텍사코 공정은 일산화탄소 등을 사용하지 않아 에니캠 공정 및 우베 공정보다 안전성 면에서 우수하지만, 고온·고압 분위기에서 수행됨으로써 원료로 사용되는 에틸렌옥사이드의 누출로 인한 폭발위험성이 있다. 또한, 에스테르교환
20 반응은 높은 온도에서 수행됨에도 불구하고 전환율이 높지 않아서, 미반응 물질과 생성물인 디메틸카보네이트 및 에틸렌글리콜의 분리정제에 많은 에너지가 사용되는 문제가 있다.

한편, 최근 들어 요소와 메탄올을 촉매 하에서 직접 반응시켜 디메틸카보네이트를 제조하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
25 이러한 방법은 가격이 저렴한 요소를 원료로 사용할 뿐만 아니라, 부산물인 물이 생성되지 않으므로 메탄올-물-디메틸카보네이트와 같은 3성분에 의한 공비혼합물이 생성되지 않고 분리와 정제 과정이 용이하게 이루어질 수 있다. 또, 부산물로 생성되는 암모니아는 탄산가스와 반응하여 다시 요소로 전환 및 재사용될 수 있으므로, 보다 환경 친화적인 공정으로
30 디메틸카보네이트를 제조할 수 있다.

이와 같이, 요소와 메탄올을 이용하여 디메틸카보네이트를 제조하는 종래 방법으로는, (1) 아세테이트아연(Zinc acetate) 촉매 하에서 요소와 메탄올을 반응시키는 방법 (S. Bowden, E. Buther, J. Chem. Soc. 1939, vol. 78) 이나, (2) 요소, 메탄올 등의 1급 지방족 알코올, 유기금속화합물 및 포스핀계 유기물의 촉매를 반응시켜 디알킬카보네이트를 합성하는 방법 (Peter Ball, Heinz Fullmann, and Walter Heintz, " Carbonates and Polycarbonates from Urea and Alcohol ", Angrew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, vol. 19, No. 9, pp 718-720; WO 95/17369) 등이 있다. 그러나, 이들 방법은 충분한 수율로 디메틸카보네이트 등 디알킬카보네이트를 합성하기 어렵다.

또한, (3) 유기주석계 화합물의 촉매와, 폴리글리콜 에테르화합물 등의 고비점 전자공여화합물을 조촉매로 사용하여 디알킬카보네이트를 제조하는 방법(J. Yong Ryu, 미국등록특허 6,010,976)이 알려진 바 있으며, 이를 기반으로 하는 다양한 공정특허가 알려진 바 있다. 그러나, 이러한 방법의 경우, 유기주석계 화합물의 촉매가 물에 불안정하여, 원료에 불순물로 포함된 물에 의해 그 활성이 저하되는 단점이 있으며, 독성 등의 문제점도 있다. 또한, 조촉매로 사용되는 폴리글리콜 에테르화합물은 고온에서 분해 또는 중합될 수 있고, 점도의 변화나, 탄화 등이 발생하여 조촉매로서 활성이 저하될 수 있다. 더구나, 상기 촉매 및 조촉매는 재생이 어려워 환경오염 등을 유발할 수 있다.

한편, (4) Zn, Pb, Mn, La 또는 Ce 등의 전이금속 산화물과, K, Na, Cs, Li Ca 또는 Mg 등의 알칼리 (토)금속 산화물을 알루미나 또는 실리카 등에 담지시킨 촉매를 사용하고, 반응기 또는 증류탑을 이용하여 요소와 메탄올을 직접 반응시킴으로써 디메틸카보네이트를 제조하는 방법이 미국등록특허 7,271,120 B2에 개시된 바 있다. 이러한 방법에서는 촉매와 반응물을 쉽게 분리할 수 있으나, 디메틸카보네이트를 합성하기 위한 반응온도가 메탄올의 비등점보다 훨씬 높은 온도에서 수행되고, 고압에서 기-액 평형 상태를 유지해야 하며, 생성된 암모니아와 디메틸카보네이트를 배출하지 않으면 반응수율이 저하될 수 있다. 더구나, 중간 생성물인 메틸카바메이트(MC)와 디메틸카보네이트와의 부반응으로 인하여, N-메틸메틸카바메이트(N-MMC), 또는 N,N-디메틸메틸카바메이트와 같은 부산물이 발생할 수 있다.

이와 같이, 반응증류를 통해 디메틸카보네이트를 제조하는 방법은 메탄올의 비점보다 높은 반응온도 및 메탄올의 높은 증기압 하에서 디메틸카보네이트의 반응수율과 증류효율을 높일 수 있도록 기액평형을 이루는 일정온도 및 압력을 유지하여야 하고, 암모니아를 배출하며 증류물을 얻어야 한다. 이때 얻어지는 증류물은 디메틸카보네이트와 메탄올의 공비혼합물로써, 높은 압력에서의 공비혼합물로 인하여 생성물인 디메틸카보네이트의 농도가 낮아지고 생산성이 저하될 수 있다. 또, 이러한 제조 방법에서는 합성된 디메틸카보네이트의 높은 반응성으로 인해 중간 생성물인 메틸카바메이트(MC)가 반응한 N-MMC, 또는 N,N-디메틸메틸카바메이트 등의 부산물이 상당량 생성될 수 있다 (Yoshio Ono, "Dimethyl carbonate for environmentally benign reaction", Pure & Appl. Chem., 1996, Vol. 68, No. 2, pp 367-375).

그리고, (5) 미국등록특허 5,534,649에서는, 요소 또는 알킬카바메이트와 알킬알콜을 테트라메틸암모늄 하이드로젠카보네이트 메틸에스테르(tetramethylammonium hydrogencarbonate methyl ester) 또는 테트라메틸암모늄 카바메이트(tetramethylammonium carbamate)와 같은 4급 암모늄 염계 이온성 액체와, 유기주석계 촉매의 존재 하에 반응시켜 디알킬카보네이트를 제조하고 있다. 그러나, 디메틸카보네이트의 최대 수율이 4.13%로 매우 낮은 문제가 있다.

상술한 문제점들로 인해, 다양한 산업적 용도를 갖는 디메틸카보네이트 등의 디알킬카보네이트를 보다 높은 수율로 부산물의 발생을 줄이면서 친환경적으로 제조할 수 있는 방법이 계속적으로 요청되고 있다.

【발명의 내용】

25 【해결하려는 과제】

본 발명은 디알킬카보네이트를 보다 높은 수율로 부산물의 발생을 줄이면서 친환경적, 경제적으로 제조할 수 있는 디알킬카보네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

30 본 발명은 상온이온성 액체와, 전이금속 또는 희토류 금속의 염을

포함하는 촉매의 존재 하에, 요소, 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 탄소수 1 내지 3의 1가 알코올을 반응시키는 단계를 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법을 제공한다.

이러한 디알킬카보네이트의 제조 방법에서, 상기 전이금속의 염은 5 3족 또는 4족 전이금속의 염으로 될 수 있고, 상기 촉매의 전이금속 또는 희토류 금속의 염은 Zr, Ce, La 또는 Y의 염으로 될 수 있다. 또, 이러한 전이금속 또는 희토류 금속의 염은 해당 금속의 질산염 또는 할로젠염 등으로 될 수 있다.

보다 구체적인 예로서, 상기 촉매는 $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $CeCl_3$, $ZrCl_4$, 10 $La(NO_3)_3$ 또는 $LaCl_3$ 등의 전이금속 또는 희토류 금속의 염으로 될 수 있다.

또한, 상기 디알킬카보네이트의 제조 방법에서, 상기 상온이온성 액체는 수소이온(H^+)을 생성할 수 있는 양이온과, 불소(Fluorine)를 함유한 소수성 음이온을 포함하는 상온이온성 액체로 될 수 있다. 이때, 상기 양이온은 알킬기 또는 히드록시알킬기를 갖는 양이온으로서, 4급 암모늄계 15 양이온, 이미다졸리움계 양이온, N-하이드록시알킬피리디움계 양이온, 피라졸리움계 양이온, 피롤리늄계 양이온, 4급 포스포늄계 양이온, 티아졸리움계 양이온 또는 설포늄계 양이온 등으로 될 수 있고, 상기 음이온은 비스(트리플루오르메틸설포닐)이미드 음이온, 20 트리플루오르메탄설포네이트 음이온 또는 트리스(트리플루오르메틸설포닐)메타나이드 음이온 등으로 될 수 있다.

보다 구체적인 예로서, 상기 상온이온성 액체는 [Choline][NTf₂] ((β-하이드록시에틸)트리메틸암모늄⁺ 및 비스(트리플루오르메틸설포닐)이미드 이 결합된 이온성 액체)로 될 수 있다.

한편, 상술한 디알킬카보네이트의 제조 방법에서, 상기 반응 단계는 25 130 내지 300°C의 온도 및 0.1기압 내지 15기압의 압력 하에서 진행될 수 있으며, 적절하게는 대기압 근방에서 진행될 수 있다.

또, 상기 반응 단계에서, 상기 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 1가 알코올은 1 : 1 내지 1 : 100의 몰비로 사용될 수 있고, 상기 촉매와, 상온이온성 액체는 1 : 1 내지 1 : 1000의 중량비로 사용될 수 있다.

30 그리고, 상술한 디알킬카보네이트의 제조 방법에서, 상기 요소,

알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 1가 알코올의 반응 단계는, 상온이온성 액체와, 상기 촉매의 존재 하에, 요소, 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 탄소수 1 내지 3의 1가 알코올을 반응시키는 1차 반응 단계와, 상기 1차 반응 단계의 생성물을 추가 반응시켜 5 1차 반응 단계의 생성물에 포함된 이소시안산을 알킬카바메이트로 전환하는 2차 반응 단계를 포함할 수 있다. 이때, 상기 1차 반응 단계는 교반 반응기 내에서 진행하고, 상기 2차 반응 단계는 고정층 반응기에서 진행할 수 있다. 이러한 고정층 반응기 내부는 금속 산화물 촉매가 담지된 라시그링 또는 성형체로 충전될 수 있다. 또, 2차 반응 단계는 Zr, Ce, Zn, Ti, Pb 및 Mg로 10 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 포함하는 촉매의 첨가 하에 진행될 수 있다.

한편, 상술한 디알킬카보네이트의 제조 방법은, 상기 반응물인 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 1가 알코올의 반응 단계 후에, 상기 반응 단계의 생성물에서, 디알킬카보네이트를 포함하는 생성물과, 15 암모니아를 포함하는 부산물과, 1가 알코올 및 알킬카바메이트를 포함하는 미반응 잔류물을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 1가 알코올 및 알킬카바메이트를 포함하는 미반응 잔류물은 상기 반응 단계로 순환 및 재사용될 수 있고, 상기 암모니아를 포함하는 부산물은 제거될 수 있다.

구체적인 일 예에 따르면, 상기 분리 단계는, 상기 반응 단계의 생성물을 제 1 증류탑에서 1차 증류하여, 탑저의 미반응 잔류물을 반응 단계로 순환시키고 탑상에서 부산물을 정제하여, 암모니아, 1가 알코올 및 디알킬카보네이트를 포함하는 1차 생성물을 형성하는 단계; 상기 1차 생성물에 잔류하는 암모니아를 탈기 및 정제하여 1가 알코올 및 25 디알킬카보네이트를 포함하는 2차 생성물을 형성하는 단계; 상기 2차 생성물을 제 2 증류탑에서 2차 증류하여, 탑저의 미반응 잔류물을 반응 단계로 순환시키고, 탑상에서 1가 알코올 및 디알킬카보네이트를 포함하는 3차 생성물을 형성하는 단계; 상기 3차 생성물을 막 분리 장치에서 막 분리하여, 미반응 잔류물을 추가 분리해 2차 증류탑으로 순환시키고, 3차 30 생성물보다 높은 농도의 디알킬카보네이트를 포함하는 4차 생성물을

형성하는 단계; 및 상기 4차 생성물을 제 3 증류탑에서 3차 증류하여, 탑상의 증류물을 막 분리 장치로 순환시키고, 탑저에서 디알킬카보네이트를 포함하는 최종 생성물을 회수하는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 상기 제 1 내지 제 3 증류탑은 상압 증류탑이고, 상기 막 분리 장치는 막 증류(pervarporation) 장치로 될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 상온이온성 액체 및 소정의 금속염 형태의 촉매를 사용해 디알킬카보네이트를 보다 높은 수율로 경제적, 친환경적으로 제조할 수 있다. 이러한 제조 방법에서, 상온이온성 액체는 물, 공기 또는 온도 변화에 대한 안정성이 우수하고, 고온에서 증기압이 낮기 때문에, 반응 단계 중의 소모가 거의 없고, 반응물인 요소 또는 알킬카바메이트를 잘 용해시킬 수 있다. 또, 이러한 반응물이 고온에서 분해 또는 승화되는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 이러한 상온이온성 액체를 반응 매질로 사용함에 따라, 대기압 하에서도 금속염 형태의 촉매 작용을 촉진시킬 수 있고, 부산물의 생성을 억제하여 생산성을 향상시킬 수 있기 때문에 에너지 사용을 획기적으로 줄일 수 있으며, 폐기물이 발생하지 않기 때문에 친환경적이다. 더구나, 낮은 압력의 반응조건으로 증류를 수행함으로써, 공비점에서의 생성물 농도를 높이고, 순환되는 원료인 알코올의 양을 절감시켜 장치의 축소 및 생산성을 향상시킬 수 있다. 나아가, 상온이온성 액체와 촉매의 재사용율이 높고, 디알킬카보네이트의 수율을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

또한, 소정의 금속염 형태의 촉매를 사용함에 따라, 촉매의 수명을 보다 향상시킬 수 있고, 보다 향상된 수율로서 디알킬카보네이트를 제조할 수 있게 된다.

결국, 본 발명에 따르면, 다양한 산업적 유용성을 갖는 디알킬카보네이트를 보다 높은 수율로 경제적, 친환경적으로 제조할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 발명의 일 구현예에 따른 디알킬카보네이트의 제조방법을 개략적으로 나타낸 블록도이다.

도 2는 발명의 일 구현예에 따른 디알킬카보네이트의 연속 제조방법의 일 예를 개략적으로 나타낸 순서도이다.

도 3은 일 실시예에서 요소를 원료로 하여 디메틸카보네이트를 제조하였을 때의 수율 및 선택도를 측정한 그래프이다.

도 4는 일 실시예에서 메틸카바메이트를 원료로 하여 디메틸카보네이트를 제조하였을 때의 수율 및 선택도를 측정한 그래프이다.

5 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

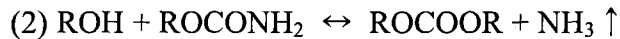
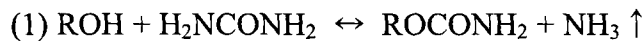
이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 디알킬카보네이트의 제조 방법에 대해 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 상온이온성 액체와, 전이금속 또는 희토류 금속의 염을 포함하는 촉매의 존재 하에, 요소, 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 탄소수 1 내지 3의 1가 알코올을 반응시키는 단계를 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법이 제공된다.

이러한 제조 방법에서는, 상온이온성 액체를 반응 매질로 사용하고, 소정의 금속염 형태의 촉매를 사용해, 요소 등과, 메탄올 등의 1가 알코올을 반영시켜 디메틸카보네이트와 같은 디알킬카보네이트를 제조한다. 이와 같이 상온이온성 액체를 반응 매질로 사용함에 따라, 다음과 같은 원리로 디알킬카보네이트를 보다 높은 수율 및 반응 속도로 제조할 수 있게 된다.

일반적으로, 알코올과 요소 또는 알킬카바메이트를 반응시켜 디알킬카보네이트를 제조하는 주반응식은 하기 반응식 1과 같다.

20 <반응식 1>



즉, 요소 및 알코올이 반응하면 알킬카바메이트가 형성될 수 있으며, 이러한 알킬카바메이트가 다시 알코올과 반응하여 디알킬카보네이트가 제조될 수 있다. 또, 이러한 각 반응에서, 암모니아가 부산물로 생성될 수 있다. 따라서, 이러한 반응 중에 생성된 디알킬카보네이트와 암모니아를 효과적으로 배출시키면, 평형반응이 정방향으로 수행되고, 이에 따라 반응속도와 수율이 향상될 수 있다. 그런데, 이러한 반응에서 반응물로 사용되는 알코올(예를 들어, 메탄올)은 비교적 낮은 비등점을 가지기 때문에,

통상적으로 반응 온도를 유지하기 위해서는 반응 압력을 높일 필요가 있으며, 이러한 높은 압력으로 인해 생성된 암모니아와 디메틸카보네이트의 용해도가 높아진다. 이 때문에, 위 반응식 1의 평형상수(K_e)가 낮아질 수 있고, 이는 수율 및 반응속도의 저하를 야기할 수 있다. 더구나, N-알킬알킬카바메이트, N, N- 디알킬알킬카바메이트, 트리알킬아민, 디알킬아민 또는 모노알킬아민 등의 부반응물의 생성이 증가할 수 있다.

그러나, 일 구현예의 제조 방법에서는 상온이온성 액체를 반응 매질로 사용함에 따라, 이러한 높은 압력에 따른 단점을 해결할 수 있다. 상온이온성 액체는 반응물로 사용되는 알코올과 반응하지 않으며, 이러한 알코올을 반응온도까지 가열하게 하는 열매체로서의 역할을 수행할 수 있다. 또, 상기 상온이온성 액체는 물, 공기 또는 온도 변화에 대한 안정성이 우수하고 고온에서 증기압이 낮기 때문에, 반응 단계 중의 소모가 거의 없고, 반응물인 요소 또는 알킬카바메이트를 잘 용해시킬 수 있다. 더구나, 이러한 반응물이 고온에서 분해 또는 승화되는 것을 억제할 수 있다.

그런데, 본 발명자들의 한국 등록 특허 공보 제 1102537 호에 따르면, 상기 상온이온성 액체와 함께 전이금속 또는 희토류 금속의 산화물 형태의 촉매를 사용하고, 요소 및 알코올을 반응시켜 디알킬카보네이트를 제조하는 방법이 알려진 바 있다. 그러나, 이러한 방법에 따르면, 상온이온성 액체 및 금속 산화물 촉매를 교반하는 반응 단계 중에 촉매의 비활성화가 수반되고, 촉매의 활성이나 수명이 크게 저하됨이 확인되었다. 따라서, 디알킬카보네이트의 수율이 반응 시간에 따라 감소되고 촉매의 사용량 또한 크게 증가하는 문제점이 발생함이 확인되었다.

본 발명자들이 연구를 계속한 결과, 전이금속 또는 희토류 금속의 염 형태로 되는 촉매를 사용함으로써 이러한 종래 기술의 문제점이 완전히 해결될 수 있음이 확인되었다. 이때, "전이금속 또는 희토류 금속의 염" 또는 "금속염"이라 함은 이러한 염의 수화물까지 포괄하는 것으로 이해될 수 있다. 또한, 이러한 "금속염"은 상기 전이금속 또는 희토류 금속의 양이온이 음이온과 결합한 형태의 이온결합 염을 지칭할 수 있다. 그리고, 이러한 금속염 형태의 촉매는 상기 상온이온성 액체에 균질하게 용해되어 유기 금속 착화합물 등을 형성할 수 있다.

이하의 실시예를 통해서도 뒷받침되는 바와 같이, 이러한 금속염 형태의 촉매를 사용함에 따라, 반응매질인 상온이온성 액체 내에서 상기 촉매가 균질하게 용해되어 활성 및 수명이 크게 향상될 수 있으며, 장기간 동안 우수한 수율로 디알킬카보네이트를 제조할 수 있음이 확인되었다.

5 더구나, 이러한 촉매는 반응 매질인 상온이온성 액체 내에 균질하게 용해되어, 대기압에 준하는 낮은 압력 하에서도, 상기 반응 매질과의 상호 작용으로 매우 우수한 활성 및 작용을 나타낼 수 있음이 밝혀졌다. 그러므로, 일 구현예의 제조 방법에서는, 반응 압력의 상승에 의한 부반응물의 생성 증가가 실질적으로 발생하지 않으며, 디알킬카보네이트를 보다 향상된 수율

10 및 반응 속도로 효과적으로 제조할 수 있다. 더구나, 일 구현예의 제조 방법에 따르면, 촉매의 장기간 사용이 가능해지고, 부산물 또는 부반응물의 생성이 줄어들 뿐만 아니라, 미반응 잔류물 등의 재사용율이 높아짐에 따라, 보다 친환경적으로 디알킬카보네이트를 제조할 수 있다.

15 이하, 일 구현예에 따른 디알킬카보네이트의 제조 방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명하기로 한다.

요소, 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 탄소수 1 내지 3의 1가 알코올을 반응시키는 단계에서는, 상기 1가 알코올에 용해시킨 요소 등의 용액을 촉매 및 상온이온성 액체를 포함하는 반응

20 용액에 주입하여 반응을 진행시킬 수 있다. 이때, 상기 요소 대신, 혹은 요소와 함께, 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트를 1가 알코올에 용해시킨 후, 이러한 용액을 상기 반응 용액에 주입하여 반응을 진행시킬 수도 있다. 구체적인 일 예에서, 상기 반응 단계에서는 상온이온성 액체에 금속염 형태의 촉매를 녹이고 교반하면서 일정 반응온도를 유지하고, 요소,

25 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물이 용해된 알코올 용액을 일정한 유속으로 주입하여 상기 반응 단계를 진행할 수 있다.

이때, 상기 알코올 및 알킬카바메이트는 서로 입체장애(steric hindrance)를 일으키지 않아 디알킬카보네이트로의 반응이 수행되기 용이하고, 생성된 디알킬카보네이트의 비점이 반응온도보다 낮아 기상으로 회수될 수

30 있다.

또한, 상기 반응 단계에서, 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올 또는 n-프로필 알코올 등의 탄소수 1 내지 3의 1가 알코올을 사용할 수 있고, 상기 알킬카바메이트로는 메틸카바메이트, 에틸카바메이트 또는 n-프로필카바메이트 등의 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트를 사용할 수 있다. 이들 반응물을 사용하여, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 또는 디-n-프로필카보네이트 등의 디알킬카보네이트를 제조할 수 있다.

그리고, 상기 반응 단계는 약 130 내지 300℃, 또는 약 140 내지 250℃, 또는 약 150 내지 200℃의 온도에서 진행될 수 있고, 약 0.1기압 내지 15기압의 압력, 또는 약 0.3기압 내지 10기압의 압력, 또는 약 0.5기압 내지 5기압의 압력 하에서 진행될 수 있으며, 적절하게는 대기압 근방에서 진행될 수 있다. 이와 같이, 일 구현예의 제조 방법에서는 상온이온성 액체를 반응 매질로 사용하고 금속염 형태의 촉매를 사용함에 따라, 대기압 근방의 비교적 낮은 압력에서 상기 반응 단계를 진행할 수 있다. 그 결과, 이미 상술한 바와 같이, 부반응물의 생성을 줄이고, 높은 수율 및 반응 속도로 디알킬카보네이트를 제조할 수 있다. 다만, 이러한 반응 단계가 대기압 근방에서만 진행될 수 있는 것은 아니며, 필요에 따라 압력 조절 장치 등을 이용해 반응 압력을 적절히 조절해 반응 단계를 진행할 수 있다.

또, 상기 반응 단계에서, 상기 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 1가 알코올은 약 1:1 내지 1:100, 또는 약 1:10 내지 1:50, 또는 약 1:15 내지 1:45, 또는 약 1:15 내지 1:40의 몰비로 사용될 수 있다. 이러한 몰비는 각 요소 또는 알코올 등의 각 반응물의 사용량 조절을 통해 조절되거나, 알코올을 기화시키는 방법 등에 의해 추가적으로 조절될 수 있다. 상기 몰비가 지나치게 작아지는 경우, 디알킬카보네이트가 제대로 제조되지 못하거나, 열분해 부산물이 증가하여 수율이 저하될 수 있다. 반대로, 상기 몰비가 지나치게 커지는 경우, 과량의 알코올로 인해 기화에 필요한 열량이 증가하여 열효율이 저하될 수 있다.

일 예에서, 상기 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물은 알코올에 최대 용해되어 포화될 수 있는 비율로 사용될 수 있다. 예를 들어, 요소 및 메탄올을 사용하는 경우, 상온에서 메탄올에 최대 용해되는 약 18 중량% 내외의 비율로 요소를 용해시켜 사용하는 것이 가장

바람직하다. 그러나, 알코올에 대한 요소의 용해도는 온도에 따라 달라질 수 있으므로, 반응 온도 또는 수율 등을 고려하여 적절한 요소 농도를 택하여 사용할 수 있다.

한편, 상술한 반응 단계에서는, 상온이온성 액체를 반응 매질로
 5 사용한다. 이러한 상온이온성 액체는 이온들의 결합으로 구성되었음에도 불구하고 상온에서 액체 상태로 존재하는 물질을 지칭할 수 있다. 이미 상술한 바와 같이, 이러한 상온이온성 액체를 반응 매질로 사용하여, 반응 압력을 높이지 않고도 반응에 필요한 온도를 유지할 수 있으며, 그 결과 디알킬카보네이트 및 암모니아를 효과적으로 연속 배출시켜
 10 디알킬카보네이트의 수율 및 반응 속도를 향상시킬 수 있다.

이러한 상온이온성 액체로는 수소이온(H^+)을 생성할 수 있는 양이온과, 불소(Fluorine)를 함유한 소수성 음이온을 포함하는 것을 사용할 수 있으며, 구체적인 예로서, 알킬기 또는 히드록시알킬기를 갖는, 4급 암모늄계 양이온, 이미다졸리움계 양이온, N-하이드록시알킬피리디움계 양이온,
 15 피라졸리움계 양이온, 피롤리늄계 양이온, 4급 포스포늄계 양이온, 티아졸리움계 양이온 또는 설포늄계 양이온과, 비스(트리플루오르메틸설포닐)이미드 음이온, 트리플루오르메탄설포네이트 음이온 또는 트리스(트리플루오르메틸 설포닐)메타나이드 음이온을 포함하는 상온이온성 액체를 사용할 수 있다.

20 이러한 상온이온성 액체를 사용하여, 금속염 형태의 촉매와, 요소 및 알킬카바메이트 등의 반응물을 효과적으로 용해시키면서, 이러한 반응물의 승화를 억제할 수 있다. 또한, 촉매와의 상호작용으로 반응속도 및 수율을 보다 향상시킬 수 있다. 더 나아가, 상기 상온이온성 액체는 반응물 중의 알코올과 실질적으로 반응하지 않는 소수성을 나타내면서, 알코올을
 25 반응온도까지 가열하는 열매체(heating medium)로서 작용할 수 있다. 따라서, 적절한 상온이온성 액체를 사용하면, 반응 압력의 상승을 실질적으로 수반하지 않고도, 적절한 반응온도를 달성할 수 있어, 디알킬카보네이트의 수율 및 반응 속도를 보다 향상시킬 수 있다.

30 부가하여, 상기 상온이온성 액체는 기본적으로 물과 분리가 용이한 소수성 및 불용성을 나타내기 때문에, 촉매의 성능이 저하되거나 오염되었을

때 산 세척을 통해 이에 녹아 있는 금속염 촉매를 제거하고, 필요에 따라 활성탄 등으로 탈색한 후 에테르와 증류수 등으로 세척하여 재사용할 수 있다. 따라서, 일 구현예의 제조 방법에서는, 촉매 및 상온이온성 액체의 반응 매질을 보다 높은 비율로 재사용할 수 있으므로, 친환경적으로 5 디알킬카보네이트를 제조할 수 있게 된다.

한편, 상술한 상온이온성 액체의 가장 대표적인 예로는, [Choline][NTf₂] ((β-하이드록시에틸)트리메틸암모늄⁺ · 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드; (β-hydroxyethyl) trimethylammonium⁺ · bis(trifluoromethylsulfonyl)imide))를 들 수 10 있다. 이러한 상온이온성 액체는 구조와 전자기적인 극성 등으로 인하여 독특한 촉매 특성과 용해성을 나타낼 수 있다. 또한, 높은 온도에서도 증기압이 매우 낮아 손실될 우려가 없고, 공기와 수분에 노출되어도 안정한 특성을 나타내어 취급이 용이하다. 또한, 환경친화형 소수성 및 물에 대한 불용성 액체이고, 디알킬카보네이트를 합성하는 반응에서 활성이 매우 15 우수하여 상술한 반응 단계에서 적절히 사용될 수 있다. 더구나, 이러한 상온이온성 액체는 요소 등이 승화, 증발 또는 분해되는 것을 억제할 수 있고, 반응 온도에서 요소 또는 알킬카바메이트 등이 액상으로 적절하게 유지되게 할 수 있으므로, 이를 사용하면 반응물의 농도를 보다 높여 반응 효율을 더욱 향상시킬 수 있게 된다.

20 한편, 상술한 반응 단계에서는, 전이금속 또는 희토류 금속의 염을 포함하는 소정의 금속염 형태의 촉매를 사용한다. 이때, 이러한 "전이금속 또는 희토류 금속의 염" 또는 "금속염"의 범주에는 이러한 염의 수화물까지 포괄되는 것으로 이해될 수 있음은 이미 상술한 바와 같다. 상기 촉매에서, 전이금속의 염은 3족 또는 4족 전이금속의 염으로 될 수 있다. 25 보다 구체적인 예로서, 상기 전이금속 또는 희토류 금속의 염으로는, Zr, Ce, La 또는 Y 등의 염을 사용할 수 있고, 상기 전이금속 또는 희토류 금속의 질산염 또는 할로겐염 등을 사용할 수 있다. 이러한 촉매들의 몇 가지 구체적인 예로는, 촉매는 ZrO(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃, CeCl₃, ZrCl₄, La(NO₃)₃ 또는 LaCl₃ 등이나 이들의 염의 수화물 등을 들 수 있다.

30 이러한 3족 또는 4족의 전이금속 또는 희토류 금속의 염을 촉매로

사용함에 따라, 상술한 반응 단계를 보다 촉진시킬 수 있고, 디알킬카보네이트를 보다 높은 수율로 제조할 수 있음이 확인되었다. 또, 이미 상술한 종래 기술과 같이, 전이금속 또는 희토류 금속의 산화물 형태의 촉매를 사용할 경우, 상온이온성 액체 및 촉매를 교반하는 반응 단계 중에
 5 촉매의 비활성화가 수반될 수 있고, 촉매의 활성이나 수명이 떨어질 수 있다. 이 때문에, 디알킬카보네이트의 수율이 반응 시간에 따라 감소되어 촉매의 사용량이 크게 증가할 수 있다. 이에 비해, 일 구현예에서는 상기 상온이온성 액체에 균질하게 용해되어 유기 금속 착화합물 등을 형성할 수 있는 질산염 또는 할로젠염 등의 금속염 형태의 촉매를 사용함에 따라,
 10 촉매의 활성 및 수명을 크게 향상시키고 장기간 동안 우수한 수율로 디알킬카보네이트를 제조할 수 있음이 확인되었다.

또, 상술한 촉매는 이러한 촉매 : 상온이온성 액체의 중량비가 약 1 : 1 내지 1 : 1000, 또는 약 1 : 3 내지 1 : 500, 또는 약 1 : 5 내지 1 : 200로 되는 양으로 사용될 수 있다. 이러한 함량으로 촉매를 사용하여, 상술한 반응
 15 단계를 보다 효과적으로 활성화하면서도, 반응 단계의 경제성 및 친환경적 특성을 최적화할 수 있다.

한편, 상술한 일 구현예의 디알킬카보네이트의 제조 방법에서는, 상술한 바와 같이, 상온이온성 액체와, 상기 촉매의 존재 하에, 요소, 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 탄소수 1 내지 3의 1가
 20 알코올을 반응시키는 1차 반응 단계를 진행한 후, 상기 1차 반응 단계의 생성물을 추가 반응시키는 2차 반응 단계를 더 진행할 수도 있다.

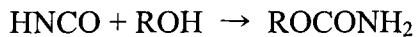
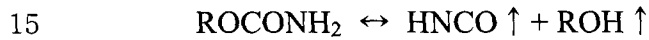
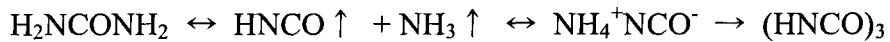
이러한 2차 반응 단계는, 상술한 1차 반응 단계의 생성물에 포함된 이소시아산을 알킬카바메이트로 전환하는 반응 단계로 이해될 수 있다. 또, 2차 반응 단계에서는, 1차 반응 단계의 생성물에 포함된 요소와, 상기
 25 알킬카바메이트 등을 계속적으로 반응시켜 디알킬카보네이트를 형성할 수 있다. 이러한 2차 반응 단계의 온도 및 압력 등 조건은 1차 반응 단계에 준할 수 있으며, 1차 반응 단계와 동일 반응기 또는 별도의 반응기에서 진행될 수 있다. 다만, 이러한 2차 반응 단계에서는 상기 이소시아산의 전환 반응을 보다 촉진하기 위해, 후술하는 Zr, Ce, Zn, Ti, Pb 또는 Mg 등의 금속
 30 산화물 촉매를 추가로 가하거나, 혹은 이러한 촉매가 포함된 별도의

반응기에서 진행되거나, 혹은 반응 조건이 일부 조절된 별도의 반응기에서 진행될 수 있다. 이러한 별도 반응기에서의 진행 및/또는 추가적인 촉매의 부가 등에 의해, 상기 1차 반응 단계와, 2차 반응 단계는 서로 구분될 수 있다.

5 한편, 위와 같이 반응 단계를 1차 및 2차로 구분 실시하는 것은 종래 기술과 구분되는 일 구현예의 주요 특징 중 하나로서 고려될 수 있다. 이러한 특징에 의해 일 구현예가 우수한 작용을 나타내는 것은 이하와 같은 이유로 볼 수 있다.

 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 1차 반응 단계의 진행 과정 중에
10 요소 또는 알킬카바메이트의 적어도 일부가 열분해되어 이소시아산(HNCO, isocyanic acid)이 형성될 수 있다.

<반응식 2>



 그런데, 이러한 이소시아산은 암모니아와 반응하여 암모늄이소시아네이트($NH_4^+NCO^-$, ammonium isocyanate)를 형성할 수 있고,
20 이는 냉각기에서 고체로 석출되어 점차 알코올에 녹지 않는 6원환인 시아누릭산암모늄 ($(NH_4)_3(NCO)_3$, ammonium cyanurate) 또는 시아누릭산($(HNCO)_3$, cyanuric acid) 화합물로 전환될 수 있다. 이는 냉각기의 통로를 막아 냉각효율을 떨어지게 할 뿐만 아니라, 심할 경우 냉각기 수시 교체의 원인이 될 수도 있다.

25 상기 2차 반응 단계에서는, 이러한 이소시아산을 알코올과 반응시켜 알킬카바메이트로 전환할 수 있다. 또, 1차 반응 단계의 생성물에 포함된 요소와, 상기 알킬카바메이트 등을 계속적으로 반응시켜 디알킬카보네이트를 형성시킬 수 있다. 이러한 2차 반응 단계의 진행을 통해, 상기 시아누릭산암모늄 또는 시아누릭산에 따른 문제점을 최소화할 수 있고,
30 메틸아민 등의 부반응물의 생성을 더욱 줄일 수 있을 뿐 아니라,

디알킬카보네이트의 수율이나, 정제 효율 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

한편, 상술한 2차 반응 단계는 1차 반응 단계와 동일 반응기에서 연속 진행될 수도 있지만, 이소시안산 등의 보다 효과적인 반응 및 제거를 위해, 상술한 1차 반응 단계는 교반 반응기 내에서 진행하고, 상기 2차 반응 단계는 컬럼 형태의 고정층 반응기에서 진행할 수 있다. 또한, 이러한 고정층 반응기 내부는 금속 산화물 촉매가 포함될 수 있으며, 예를 들어, 금속 산화물 촉매가 담지된 라시그링 또는 성형체로 충전될 수 있다. 그리고, 상기 2차 반응 단계, 예를 들어, 이소시안산을 전환시키는 반응을 보다 효과적으로 진행하기 위해, 상기 2차 반응 단계는 Zr, Ce, Zn, Ti, Pb 및 Mg로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 포함하는 촉매의 첨가에 진행될 수 있으며, 이러한 금속 산화물 촉매가 반응기 내부에 충전될 수 있음은 상술한 바와 같다.

그리고, 상기 1차 반응 단계가 진행되는 반응기에는, 예를 들어, 상온이온성 액체를 기준으로, 약 0.1 ~ 5.0% V/W · min의 속도로 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 알코올 등의 반응물이 공급될 수 있다. 다만, 이러한 반응물의 공급 속도는 반응기의 형태나, 반응 온도를 유지하도록 반응기에 공급되는 열량 등을 고려하여 다양하게 조절될 수 있다.

한편, 상술한 일 구현예의 제조 방법에서는, 상술한 반응 단계를 진행한 후에, 이러한 반응 단계의 생성물에서, 디알킬카보네이트를 포함하는 생성물을, 암모니아를 포함하는 부산물과, 1가 알코올 및 알킬카바메이트를 포함하는 미반응 잔류물로부터 분리하여 최종적으로 생성물을 수득하는 단계를 더 진행할 수 있다. 도 1은 이러한 분리 단계를 포함하여 디알킬카보네이트를 연속 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 블록도이다.

도 1을 참조하면, 이미 상술한 1차 및 2차 반응 단계를 진행한 후에, 이들 반응 단계의 생성물로부터 상기 부산물 및 미반응 잔류물을 분리하는 단계를 진행할 수 있다. 즉, 상술한 각 반응 단계를 거치면, 최종 생성물인 디알킬카보네이트와 함께, 반응이 완료되지 않은 알코올 및 알킬카바메이트 등을 포함하는 미반응 잔류물과, 반응 단계 중에 생성된 부산물인 암모니아 등이 생성물에 포함될 수 있다.

따라서, 이러한 미반응 잔류물 및 부산물 등을 상기 반응 단계의 생성물로부터 증류탑을 이용한 증류 또는 막 분리 장치 등을 이용한 막 분리 등의 방법으로 분리하는 단계를 진행함으로써, 디알킬카보네이트를 높은 순도로 얻을 수 있다. 또한, 상기 생성물로부터 분리된 알코올 및 알킬카바메이트 등을 포함하는 미반응 잔류물은 증류탑에 포함된 재비기(Reboiler) 등을 이용해 반응 단계로 순환(예를 들어, 1차 반응 단계를 위한 교반 반응기로 환류)시켜 재사용될 수 있으며, 상기 암모니아를 포함하는 부산물은 제거될 수 있다. 그리고, 상기 미반응 잔류물 및 부산물이 제거된 디알킬카보네이트를 포함한 최종 생성물은 고순도로 회수 및 수득될 수 있다. 이러한 연속 제조 공정을 통해, 전체적인 반응 효율을 보다 높이고, 부산물의 총 발생량을 더욱 줄여, 환경친화적으로 디알킬카보네이트를 제조할 수 있게 된다.

한편, 이상에서는 1차 및 2차 반응 단계를 진행한 후에, 상술한 분리 단계 및/또는 순환 및 재사용 단계를 진행하는 경우를 예를 들어 설명하였지만, 2차 반응 단계를 생략하고 1차 반응 단계에 대응하는 상술한 반응 단계를 직후에 바로 상기 분리 단계 및/또는 순환 및 재사용 단계를 진행할 수도 있음은 물론이다. 이러한 경우에도, 상기 반응 단계를 통해 얻어진 생성물로부터 미반응 잔류물 및 부산물을 제거하여 고순도의 디알킬카보네이트를 얻을 수 있으며, 분리된 미반응 잔류물을 반응 단계(예를 들어, 교반 반응기) 또는 이러한 교반 반응기에 연결된 환류 냉각기 등으로 순환시켜 재사용할 수 있다.

또한, 상술한 분리 단계와, 순환 및 재사용 단계가 함께 진행되어 상기 디알킬카보네이트가 연속 제조될 수도 있지만, 분리 단계만이 진행되어 디알킬카보네이트가 배치(batch)로 제조될 수도 있다.

도 2에는 상술한 분리 단계 및/또는 순환 및 재사용 단계를 포함하는 디알킬카보네이트 제조방법의 보다 구체적인 일 예가 개략적인 순서도로서 나타나 있다. 이러한 도 2를 참조하면, 일 구현예의 제조 방법에서는, 상술한 반응 단계(예를 들어, 1차 및 2차 반응 단계)를 진행한 후에, 상기 반응 단계의 생성물을 제 1 증류탑에서 1차 증류하여, 탑저의 미반응 잔류물을 반응 단계로 순환시키고 탑상에서 부산물을 정제하여, 암모니아, 1가 알코올

및 디알킬카보네이트를 포함하는 1차 생성물을 형성하는 단계; 상기 1차 생성물에 잔류하는 암모니아를 탈기 및 정제하여 1차 알코올 및 디알킬카보네이트를 포함하는 2차 생성물을 형성하는 단계; 상기 2차 생성물을 제 2 증류탑에서 2차 증류하여, 탑저의 미반응 잔류물을 반응

 5 단계로 순환시키고, 탑상에서 1차 알코올 및 디알킬카보네이트를 포함하는 3차 생성물을 형성하는 단계; 상기 3차 생성물을 막 분리 장치에서 막 분리하여, 미반응 잔류물을 추가 분리해 2차 증류탑으로 순환시키고, 3차 생성물보다 높은 농도의 디알킬카보네이트를 포함하는 4차 생성물을

 10 형성하는 단계; 및 상기 4차 생성물을 제 3 증류탑에서 3차 증류하여, 탑상의 증류물을 막 분리 장치로 순환시키고, 탑저에서 디알킬카보네이트를 포함하는 최종 생성물을 회수하는 단계를 포함할 수 있다.

이하, 이러한 연속 제조방법의 보다 구체적인 일 예와, 이의 진행을 위한 제조장치 등에 대해 각 단계별로 설명하기로 한다.

먼저, 반응 단계 직후에 진행하는 1차 증류 단계에서는, 상술한 반응

 15 단계의 생성물을 1차 증류탑에서 증류할 수 있다. 이러한 1차 증류 결과, 1차 증류탑의 탑상에는 암모니아를 포함하는 부산물과 함께, 디알킬카보네이트를 포함하는 1차 생성물, 예를 들어, 디알킬카보네이트/알코올의 혼합용액이 생성될 수 있다. 이로부터 상기 부산물의 일부를 정제 및 제거하면, 상기 디알킬카보네이트/알코올의 혼합용액이 생성될 수 있고, 이러한 혼합용액 중

 20 디알킬카보네이트의 농도는 약 5 내지 30 중량%로 될 수 있다. 또, 이러한 혼합용액 중에는 일부의 암모니아가 잔류할 수 있다.

이와 같이, 탑상의 생성물로부터 상기 암모니아를 포함한 부산물의 일부를 정제 및 제거하기 위해, 냉각기를 사용할 수 있고, 이를 통해 상기 암모니아 등을 가스상으로 분리 및 제거할 수 있다. 이때, 이러한 냉각기의

 25 온도는, 예를 들어, 상기 알코올로서 메탄올을 사용할 경우, 약 0 내지 35℃로 될 수 있다. 만일, 냉각기의 온도가 지나치게 낮아지면, 암모니아와 함께 증기로 배출되는 알코올의 양을 줄일 수 있지만, 암모니아 및 부산물인 메틸아민류가 증류물에 용해되어 암모니아의 회수 및 부산물 정제에 많은 비용 및 시간이 소모될 수 있다. 반대로, 냉각기의 온도가 지나치게

 30 높아지면, 메탄올의 회수율이 낮아질 수 있다. 이러한 점을 고려하여,

냉각기의 온도는 경제적인 측면이나, 알코올의 종류 등을 고려하여 적절히 설정할 수 있다.

한편, 상기 제 1 증류탑의 탑저에는 알코올 및 알킬카바메이트를 포함하는 미반응 잔류물이 분리되고, 이러한 미반응 잔류물은 반응 단계, 예를 들어, 1차 반응 단계를 위한 반응기로 순환되어 재사용될 수 있다. 이때의 제 1 증류탑의 환류비는 약 2 내지 24 : 1로 될 수 있고, 이러한 환류비로 알코올을 환류시킴으로써, 최적의 디알킬카보네이트 수율을 나타낼 수 있다. 다만, 상기 제 1 증류탑 및 증류물의 조건에 따라 적절한 환류비가 달라질 수 있음은 물론이다.

또, 상기 제 1 증류탑의 재비기(Reboiler) 온도는 상기 미반응 잔류물을 환류시키기 위해 일정하게 유지됨이 적절하며, 상기 알코올 등을 보다 효과적으로 환류시키기 위해, 이의 비점에 준하는 온도, 예를 들어, 메탄올의 경우 약 65 내지 68°C의 온도로 유지됨이 바람직하다.

한편, 상술한 1차 증류 단계를 진행한 후에는, 상기 1차 생성물에 잔류하는 암모니아를 탈기 및 정제하여 1차 알코올 및 디알킬카보네이트를 포함하는 2차 생성물을 형성한다. 이러한 단계를 통해, 상기 1차 증류 단계에서 일부 제거되고 남은 암모니아가 실질적으로 완전히 제거될 수 있다. 이를 위해, 상기 단계에서는, 이산화탄소 또는 질소 가스를 이용해 상기 1차 생성물로부터 암모니아를 스트리핑(stripping)하는 방법으로 제거할 수 있으며, 이외에도 당업자에게 자명한 다양한 방법으로 잔류 암모니아를 제거할 수 있음은 물론이다.

이와 같이 잔류 암모니아를 탈기 및 정제하여, 알코올 및 디알킬카보네이트를 포함한 2차 생성물을 형성한 후에는, 이를 2차 증류할 수 있다. 이러한 2차 증류를 진행하면, 탑저에는 알코올 등의 미반응 잔류물이 생성되며, 탑상에는 나머지 알코올 및 디알킬카보네이트를 포함하는 3차 생성물이 형성될 수 있다. 이중, 상기 알코올 등의 미반응 잔류물은 상술한 반응 단계, 예를 들어 1차 반응 단계를 위한 반응기로 순환 및 재사용될 수 있으며, 3차 생성물은 이후의 단계를 통해 더욱 정제될 수 있다.

이러한 2차 증류 단계에서는, 상기 2차 생성물을 공비 증류시킬 수

있다. 이를 통해, 2차 증류탑 탑상에 형성되는 3차 생성물은 알코올/디알킬카보네이트의 공비 혼합물(예를 들어, 디메틸카보네이트 제조공정일 경우, 대기압 하에서 30 중량% 디메틸카보네이트/70 중량% 메탄올의 공비혼합물)로 될 수 있고, 나머지 알코올 등의 미반응 잔류물이 5 탑저에 형성되어 농축될 수 있다. 이러한 농축 알코올 등은 상술한 반응 단계로 순환 및 재사용될 수 있다.

한편, 상술한 바와 같이, 제 1 및 제 2 증류탑에서 생성된 미반응 잔류물은 반응 단계, 예를 들어, 1차 반응 단계로 순환 및 재사용될 수 있는데, 1차 반응 단계의 진행을 위한 반응기에 각 반응물과, 상기 제 1 및 10 제 2 증류탑에서 순환된 미반응 잔류물을 느리게 주입하면 생산성이 저하될 수 있다. 반대로, 이들을 지나치게 빠르게 주입하는 경우, 생산성은 높아지나, 알코올의 증발열로 인하여 반응 온도를 조절하기 어렵게 될 수 있으며, 미반응 알코올의 증가로 인하여 디알킬카보네이트의 농도가 낮아질 수 있다. 그 결과, 디알킬카보네이트의 정제비용, 예를 들어, 반응 단계 이후의 각 15 증류 단계 등에서 알코올의 회수비용이 증가하여 경제적 측면에서 바람직하지 못하게 될 수 있다. 이러한 점을 고려하여, 상기 제 1 및 제 2 증류탑에서 순환된 미반응 잔류물 중의 알코올은 반응물로서 공급되는 알코올과 합하여, 반응물에 포함된 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물 : 알코올의 물비가 약 1 : 1 내지 1 : 100, 또는 약 1 : 10 내지 1 : 50, 20 또는 약 1 : 15 내지 1 : 45, 또는 약 1 : 15 내지 1 : 40의 물비로 되게 1차 반응 단계를 위한 반응기로 순환 및 공급됨이 적절하다.

이러한 2차 증류 단계의 진행 후에는, 이로부터 형성된 3차 생성물을 막 분리 장치에서 막 분리하여, 알코올 등의 미반응 잔류물을 추가 분리할 수 있다. 이렇게 추가 분리된 알코올 등은 상술한 2차 증류탑으로 순환되어 25 재사용될 수 있다.

이러한 막 분리 단계를 통해, 2차 증류 단계에서 형성된 공비 혼합물인 3차 생성물의 공비점을 파괴할 수 있고, 이를 통해 보다 높은 농도의 디알킬카보네이트를 포함한 4차 생성물을 형성할 수 있다. 이러한 공비점 파괴를 위해, 상기 막 분리 장치로는 막 증류(pervaporation) 장치를 30 적절히 적용할 수 있다.

그리고, 이러한 막 분리 단계를 진행한 후에는, 상기 4차 생성물을 제 3 증류탑에서 3차 증류할 수 있다. 이러한 3차 증류 단계에서는, 공비에 의해 탑상에 알코올 등과, 디알킬카보네이트의 공비 혼합물의 증류물이 생성될 수 있고, 이러한 알코올 등의 증류물은 상술한 막 분리 장치로 순환 및 재사용될 수 있다. 또, 상기 3차 증류탑의 탑저에는 디알킬카보네이트를 포함하는 최종 생성물이 형성될 수 있다. 이러한 최종 생성물은 매우 높은 순도로 디알킬카보네이트를 포함하게 되므로, 이를 회수하여 고수율, 고순도의 디알킬카보네이트를 최종적으로 수득할 수 있다.

한편, 상술한 방법에 따라 디알킬카보네이트(예를 들어, 디메틸카보네이트)를 연속 제조하기 위해 사용되는 장치는 다음과 같이 구성될 수 있다. 도 2 및 상술한 연속 제조 방법을 참고하면, 이러한 제조 장치는 상온이온성 액체와, 상기 촉매의 존재 하에, 요소, 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 탄소수 1 내지 3의 1가 알코올의 1차 반응 단계가 진행되는 1차 반응기; 상기 1차 반응 단계의 생성물이 추가 반응되어, 1차 반응 단계의 생성물에 포함된 이소시아산을 알킬카바메이트로 전환시키기 위한 2차 반응기; 상기 2차 반응기와 연결되어, 상술한 1차 증류 단계를 진행하기 위한 제 1 증류탑; 상기 제 1 증류탑의 상부와 연결되어, 상술한 암모니아의 탈기 및 정제 단계를 진행하기 위한 탈기부; 상기 탈기부와 연결되어, 상술한 2차 증류 단계를 진행하기 위한 제 2 증류탑; 상기 제 2 증류탑의 상부와 연결되어, 상술한 막 분리 단계를 진행하기 위한 막 분리 장치; 상기 막 분리 장치와 연결되어, 상술한 3차 증류 단계를 진행하기 위한 제 3 증류탑을 포함할 수 있다. 이러한 제조 장치에서, 상기 제 1, 제 2 및 제 3 증류탑은 상압 증류탑으로 될 수 있고, 상기 막 분리 장치는 막 증류(permeation) 장치로 될 수 있다.

이러한 제조장치에서, 제 1, 2 및 제 3 증류탑, 탈기부 및 막 분리 장치 등에서 진행되는 각 반응 또는 정제 단계에 관해서는 이미 설명한 바가 있으므로, 이에 관한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

이미 상술한 바와 같이, 이러한 제조 장치에서는, 1차 및 2차 반응 단계를 통해, 디알킬카보네이트가 높은 수율 및 반응 속도로 제조될 수 있으며, 이후의 각 증류 단계, 막 분리 단계 및 탈기 단계를 통해,

고순도의 디알킬카보네이트가 효율적으로 얻어질 수 있다. 또, 이러한 각 제조 과정에서, 부산물 및 부반응물의 발생이 최소화될 수 있고, 미반응 잔류물의 재사용 비율이 높아질 수 있으므로, 디알킬카보네이트가 보다 경제적, 친환경적으로 제조될 수 있다.

5

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

10 <실시예 1>

반응시스템은 반응기, 응축기, 교반기, 그리고 일정량의 알코올을 주입할 수 있는 정량펌프로 구성하였다. 응축기의 온도는 5℃로 유지하여 기화된 생성물들을 액체로 확보할 수 있도록 하였다.

이온성액체 [Choline][NTf₂] 100g, 촉매 ZrO(NO₃)₂ 2g, 요소 7.5 g을
 15 반응기에 넣고 교반하였다. 30분간의 교반 이후에 반응온도인 180℃로 가열한 후 0.5 mL/min의 유량으로 메탄올을 주입하였다. 이때 주입되는 메탄올의 양은 60 g이었다. 메탄올의 주입이 완료되면 응축된 생성물을 정량펌프로 동일한 유량으로 반응기에 재순환하였다. 상기 과정은 대기압에서 수행하였으며, 생성물은 2.5시간마다 채취하여
 20 디메틸카보네이트의 수율을 측정하였으며, 12.5시간 반응 후 위의 과정을 반복하였다. 12.5 시간에서의 디메틸카보네이트 수율은 반복시험 횟수에 따라 46.2, 53.9, 55.6%로서 안정적인 합성 수율을 얻었다.

<비교예 1>

25 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 촉매를 ZrO(NO₃)₂ 2g대신 금속산화물인 ZnO 2g 사용하여 디메틸카보네이트를 제조하였다. 12.5 시간에서의 디메틸카보네이트 수율은 반복시험 횟수에 따라 40.0, 47.2, 34.7%로 세 번째 반복시험에서는 수율이 저하되었다. 이를 통해 금속산화물 촉매 이용시 실시예 1의 경우와는 다르게 촉매의 활성저하가 있음을
 30 알 수 있으며 상기 실시예의 금속염 촉매에 비해 수명 및 활성이 열악함이

확인되었다.

<실시예 2>

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 촉매를 $ZrO(NO_3)_2$ 2 g 대신
 5 $Ce(NO_3)_3$ 1.4g 및 $ZrO(NO_3)_2$ 0.6g을 사용하여 디메틸카보네이트를 제조하였다.
 3회 반복시험 후 반응시간 12.5시간에서의 디메틸카보네이트 수율은
 43.0%였다.

<실시예 3>

10 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 촉매를 $ZrO(NO_3)_2$ 2g 대신
 $Ce(NO_3)_3$ 2g을 사용하여 디메틸카보네이트를 제조하였다. 3회 반복시험 후
 반응시간 12.5시간에서의 디메틸카보네이트 수율은 36.3%였다.

<실시예 4>

15 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 촉매를 $ZrO(NO_3)_2$ 2g 대신
 $La(NO_3)_3$ 2g을 사용하여 디메틸카보네이트를 제조하였다. 3회 반복시험 후
 반응시간 12.5시간에서의 디메틸카보네이트 수율은 43.0%였다.

<실시예 5>

20 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 이온성액체 $[Choline][NTf_2]$ 를
 100 g보다 적은 20 g으로 사용하여 (이온성액체/촉매 무게비 = 10)
 디메틸카보네이트를 제조하였다. 3회 반복시험 후 반응시간 12.5시간에서의
 디메틸카보네이트 수율은 48.3%였다.

<실시예 6>

25 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 이온성액체 $[Choline][NTf_2]$ 를
 100 g보다 적은 10 g으로 사용하여 (이온성액체/촉매 무게비 = 5)
 디메틸카보네이트를 제조하였다. 3회 반복시험 후 반응시간 12.5시간에서의
 디메틸카보네이트 수율은 44.3%였다.

이상의 실시예 및 비교예에서, 디알킬카보네이트의 수율은 각 반응시간 후 시료를 채취하여 가스크로마토 그래피 분석(분석 조건: DB-WAX capillary 컬럼(0.25mmφ x 30m x 0.25 μm), FID 검출기)을 수행함으로써 측정되었다. 생성된 디메틸카보네이트의 정량분석은 헵탄올(heptanol)을 사용하여 검량선(calibration curve)을 작성하고 이를 분석하여 계산하였으며, 이를 하기 수학적 식 1에 적용하여 수율을 계산하였고, 이와 같이 측정된 각 실시예 및 비교예의 수율 측정 결과는 하기 표 1 내지 3에 정리된 바와 같았다.

10 <수학적 식 1>

$$\text{수율}(\%) = \frac{\text{디알킬카보네이트량}(\text{mol})}{\text{투입된 원료의량}(\text{mol})} \times 100$$

[표 1]

구분	촉매	반응 횟수	반응시간에 따른 디메틸카보네이트 수율 (%)				
			2.5시간	5시간	7.5시간	10 시간	12.5 시간
실시예 1	ZrO(NO ₃) ₂	1	19.1	28.9	40.4	45.3	46.2
		2	22.4	32.3	41.7	48.9	53.9
		3	25.3	35.8	43.4	47.3	55.6
비교예 1	ZnO	1	25.1	40.0	42.0	41.2	40.0
		2	23.2	29.3	43.3	47.1	47.2
		3	17.6	24.7	28.9	33.0	34.7

15 [표 2]

구분	촉매	3회 반복실험 후 반응시간에 따른 디메틸카보네이트 수율 (%)				
		2.5시간	5시간	7.5시간	10 시간	12.5 시간
실시예 2	ZrO(NO ₃) ₂ + Ce(NO ₃) ₃	17.4	25.8	32.7	40.0	43.0
실시예 3	Ce(NO ₃) ₃	17.1	24.0	30.2	35.5	36.3
실시예 4	La(NO ₃) ₃	22.2	30.0	34.3	41.0	43.0

[표 3]

구분	이온성 액체/축매 무게비	3회 반복실험 후 반응시간에 따른 디메틸카보네이트 수율 (%)				
		2.5시간	5시간	7.5시간	10 시간	12.5 시간
실시예 5	10	27.6	35.4	40.0	44.2	48.3
실시예 6	5	17.2	31.8	40.4	41.9	44.3

* 디알킬카보네이트를 제조하기 위한 연속공정 실험장치

이하의 실시예 등에서는, 명세서에서 설명한 디알킬카보네이트 연속
 5 제조장치를 이용하여 디메틸카보네이트 등의 디알킬카보네이트를 제조하였다. 이때, 디알킬카보네이트의 제조장치의 1차 반응기로는 유리제 교반 반응기를 사용하였으며, 상기 1차 반응기는 내부로 원료 주입용 1/16" Φ 테프론튜브를 포함하여 원료가 상온이온성 액체에 충분히 잠기도록 하였다. 또한, 메탄올 등의 알코올이 반응온도에서 기화되어 잘 분산되도록
 10 4-블레이드(blade) 터빈형태의 교반기 및 교반모터를 사용하였고, 반응기의 온도를 조절하기 위하여 히팅맨틀(heating mantle) 및 온도조절기를 설치하였다. 상기 1차 반응기 상부로는 충전제로 유리제질의 5mm Φ x 5mm 라시그링(Raschig ring)이 채워진 고정층 반응기(또는 보조증류탑; 2차 반응기)을 설치하였고, 온도조절장치 또한 설치하였다. 1차 반응기 내에 있는
 15 공기를 치환하기 위하여 질소실린더(N₂)를 설치하여 반응기 내부의 공기를 치환할 수 있게 하였다. 1차 반응기 내부로 요소/알코올(메탄올) 용액을 공급하기 위하여 정량펌프와 공급량을 정밀히 측정하기 위한 디지털저울을 설치하였다. 환류되는 알코올(메탄올)이 1차반응기로 공급되도록 연결하였으며, 알코올(메탄올)이 테프론 튜브를 통하여 1차 반응기 내에서
 20 기화되도록 설정하였다.

제 1 증류탑은 두 개의 컬럼으로 설치하였고, 하부 증류컬럼(25mm Φ x 350mm인 진공외피)과 상부 증류컬럼(12.7mm Φ x 610mm인 진공외피)으로 구성되어 있다. 상기 상·하부 컬럼의 중앙 부분으로 상기 2차 반응기로부터 생성되는 반응물과 미반응 알코올(메탄올)의 증기가 주입되어
 25 디메틸카보네이트 등의 디알킬카보네이트가 증류되도록 설치하였다. 상기 제 1 증류탑 하부의 재비기(reboiler)는 250 ml 용량의 3구 둥근 플라스크이며,

재비기로 분리되는 알코올(메탄올)/디알킬카바메이트(메틸카바메이트) 용액을 반응기로 환류시키기 위한 정량펌프 및 재비기의 수위조절을 위한 수위조절기를 알코올(메탄올) 공급펌프와 연동하여 설치하였다. 또한, 알코올(메탄올) 공급량을 측정할 수 있는 디지털저울을 설치하였고, 재비기의 온도 조절할 수 있는 온도조절기 및 비등방지를 위한 마그네틱 교반기를 설치하였다. 아울러, 환류비를 조절할 수 있도록 환류조절기 및 환류밸브를 부착하였고, 알코올(메탄올) 증기 누설과 장치 내부의 막힘 현상을 상시점검하기 위하여 차압계를 설치하였으며, 응축되지 않은 암모니아를 증류탑의 냉각기 상부로부터 흡수하기 위하여 흡수병과 역류방지를 위한 안전병을 설치하여 디알킬카보네이트 연속 제조장치를 구성하였다.

<실시예 7>: 디메틸카보네이트의 연속 제조

상기의 연속공정 실험장치를 이용하여 500ml 반응기에 [Choline][NTf₂] 상온이온성 액체 500g 을 넣고 촉매인 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 10g 을 용해시킨 후 반응온도 180°C에 도달하면, 메탄올에 대하여 요소의 농도가 18 중량%가 되도록 요소/메탄올 용액을 정량펌프를 통해 0.5ml/min 을 반응기 속으로 주입하였다. 또, 증류장치의 재비기(reboiler)에 있는 미반응 메탄올과 중간생성물인 메틸카바메이트는 펌프를 이용하여 2.0ml/min 유속으로 반응기로 순환시켜 디메틸카보네이트를 합성하였다. 이어서, 증류장치를 이용해, 1:12 환류비에 의하여 상부 응축기로부터 디메틸카보네이트와 메탄올의 혼합 증류물을 얻어 실시예 2 와 같이 분석하고 수율과 선택도를 도 3 에 나타내었다.

<실시예 8>: 디메틸카보네이트의 연속 제조

메탄올에 메틸카바메이트를 23.8 중량%의 농도로 용해하여 원료로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 디메틸카보네이트를 제조하였다. 수율과 선택도를 실시예 7과 동일한 방법으로 분석하여 도 4에 나타내었다.

<실시예 9>: 디메틸카보네이트의 제조

상기 실시예 1의 메탄올 대신 에틸알코올 75ml를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1와 동일하게 수행하여 디에틸카보네이트를 제조하였다.

5 <실시예 10>: 디-n-프로필카보네이트의 제조

상기 실시예 1의 메탄올 대신 n-프로필알코올 75ml를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1와 동일하게 수행하여 디-n-프로필카보네이트를 제조하였다.

10 <실험예 1>: 디에틸카보네이트 및 디-n-프로필카보네이트의 수율 분석

상기 실시예 9 및 10에서 제조된 디에틸카보네이트 및 디-n-프로필카보네이트의 수율을 분석하기 위하여 반응이 2.5시간, 6.5시간 및 10.5시간 수행된 시료를 채취하여 가스크로마토 그래피 분석(분석 조건: DB-WAX capillary 컬럼(0.25mmφ x 30m x 0.25 μm), FID 검출기)을 수행하였다. 15 생성된 디에틸카보네이트 및 디-n-프로필카보네이트의 정량분석은 헵탄올(heptanol)을 사용하여 검량선을 작성하고 이를 분석하여 계산하였으며, 이를 하기 수학적 식 1에 적용하여 수율을 계산하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

20

<수학적 식 1>

$$\text{수율}(\%) = \frac{\text{디알킬카보네이트량}(\text{mol})}{\text{투입된원료의량}(\text{mol})} \times 100$$

[표 4]

	디알킬카보네이트 수율 (%)		
	2.5 시간 반응	6.5 시간 반응	10.5 시간 반응
실시예 9	12.14	24.20	28.13

실시예 10	10.08	17.69	22.82
--------	-------	-------	-------

표 4에 나타난 바와 같이, 반응시간이 증가할수록 수율이 증가하는 것을 알 수 있으며, 실시예 9의 경우 디에틸카보네이트는 최대 28.13%의 수율을 나타내었고, 실시예 10의 디-n-프로필카보네이트는 최대 22.82%의 수율을 나타내었다. 이를 통하여, 실시예의 제조방법으로 디에틸카보네이트 및 디-n-프로필카보네이트를 높은 수율로 제조할 수 있음이 확인되었다.

<실험예 2>: 원료에 따른 디메틸카보네이트의 수율 및 선택도 분석

상기 실시예 7 및 8에서 요소 또는 메틸카바메이트를 원료로 하여 250시간 이상 연속반응을 실시하였으며, 제조된 디메틸카보네이트의 수율 및 선택도를 분석하기 위하여 가스크로마토 그래피 분석(분석 조건: DB-WAX capillary 컬럼(0.25mmφ x 30m x 0.25 μm), FID 검출기)을 수행하였다. 1차 증류로 얻어진 디메틸카보네이트의 증류물 농도와 GC 분석후 피크 넓이비에 대한 검량선과 비교하여 계산하였으며, 이를 상기 수학적 식 1 및 하기 수학적 식 2에 적용하여 수율 및 선택도를 계산하였고, 그 결과를 하기도 3 및 도 4에 나타내었다.

<수학적 식 2>

$$\text{선택도}(\%) = \frac{\text{디알킬카보네이트량}(\text{mol})}{\text{총생성물}(\text{mol})} \times 100$$

도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 7에서 요소를 원료로 디메틸카보네이트를 제조하였을 때 선택도는 90%를 상회하였으며, 250 시간 동안 평균 약 70% 이상의 수율을 나타내었다. 디메틸카보네이트 외의 부산물은 트리메틸아민, 디메틸아민 등이 생성된 것으로 나타났으며, 부산물 농도는 디메틸카보네이트의 농도에 대하여 최대 10% 미만으로써, 90% 이상의 선택도를 나타내었다.

또한, 도 4에 나타낸 바와 같이 실시예 8에서 메틸카바메이트를 원료로 디메틸카보네이트를 제조하였을 때 최대수율은 약 70%를 나타내었고, 250 시간 동안 평균 약 65%의 수율을 나타내었으며, 선택도는 95% 이상을 유지하였다. 이를 통하여, 원료로 요소 또는 알킬카바메이트를 이용하여

5 디알킬카보네이트를 제조할 수 있음을 확인하였다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

상온이온성 액체와, 전이금속 또는 희토류 금속의 염을 포함하는 촉매의 존재 하에, 요소, 탄소수 1 내지 3의 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 탄소수 1 내지 3의 1가 알코올을 반응시키는 단계를 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 전이금속의 염은 3족 또는 4족 전이금속의 염을 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 Zr, Ce, La 또는 Y의 염을 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 전이금속 또는 희토류 금속의 질산염 또는 할로젠염을 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $CeCl_3$, $ZrCl_4$, $La(NO_3)_3$ 또는 $LaCl_3$ 의 전이금속 또는 희토류 금속의 염이나 이들의 수화물을 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 상온이온성 액체는 수소이온(H^+)을 생성할 수 있는 양이온과, 불소(Fluorine)를 함유한 소수성 음이온을 포함하는 상온이온성 액체인 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 양이온은 알킬기 또는 히드록시알킬기를 갖는, 4급 암모늄계 양이온, 이미다졸리움계 양이온, N-하이드록시알킬피리디움계 양이온, 피라졸리움계 양이온, 피롤리늄계 양이온, 4급 포스포늄계 양이온, 티아졸리움계 양이온 또는 설포늄계 양이온이고,
 5 상기 음이온은 비스(트리플루오르메틸설포닐)이미드 음이온, 트리플루오르메탄설포네이트 음이온 또는 트리스(트리플루오르메틸설포닐)메타나이드 음이온인 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 8】

10 제 7 항에 있어서, 상기 상온이온성 액체는 [Choline][NTf₂] ((β-하이드록시에틸)트리메틸암모늄⁺ 및 비스(트리플루오르메틸설포닐)이미드⁻ 이 결합된 이온성 액체)인 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 9】

15 제 1 항에 있어서, 상기 반응 단계는 130 내지 300℃의 온도 및 0.1기압 내지 15기압의 압력 하에서 진행되는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 10】

20 제 1 항에 있어서, 상기 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 1가 알코올은 1 : 1 내지 1 : 100의 몰비로 사용되는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 11】

25 제 1 항에 있어서, 상기 촉매와, 상온이온성 액체는 1 : 1 내지 1 : 1000의 중량비로 사용되는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 12】

30 제 1 항에 있어서, 상기 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 1가 알코올의 반응 단계는, 상온이온성 액체와, 상기 촉매의 존재 하에, 요소, 탄소수 1 내지 3의

알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 탄소수 1 내지 3의 1가 알코올을 반응시키는 1차 반응 단계와,

상기 1차 반응 단계의 생성물을 추가 반응시켜 1차 반응 단계의 생성물에 포함된 이소시안산을 알킬카바메이트로 전환하는 2차 반응 단계를 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 상기 1차 반응 단계는 교반 반응기 내에서 진행하고, 상기 2차 반응 단계는 고정층 반응기에서 진행되는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 14】

제 13 항에 있어서, 상기 고정층 반응기 내부는 금속 산화물 촉매가 담지된 라시그링 또는 성형체로 충전되는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 15】

제 12 항에 있어서, 상기 2차 반응 단계는 Zr, Ce, Zn, Ti, Pb 및 Mg로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 포함하는 촉매의 첨가에 진행되는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 16】

제 1 항에 있어서, 상기 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 1가 알코올의 반응 단계 후에,

상기 반응 단계의 생성물에서, 디알킬카보네이트를 포함하는 생성물과, 암모니아를 포함하는 부산물과, 1가 알코올 및 알킬카바메이트를 포함하는 미반응 잔류물을 분리하는 단계를 더 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 17】

제 16 항에 있어서, 상기 1가 알코올 및 알킬카바메이트를 포함하는

미반응 잔류물은 상기 반응 단계로 순환 및 재사용되는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 18】

5 제 1 항에 있어서, 상기 요소, 알킬카바메이트 또는 이들의 혼합물과, 1가 알코올의 반응 단계 후에,

상기 반응 단계의 생성물을 제 1 증류탑에서 1차 증류하여, 탑저의 미반응 잔류물을 반응 단계로 순환시키고 탑상에서 부산물을 정제하여, 암모니아, 1가 알코올 및 디알킬카보네이트를 포함하는 1차 생성물을
10 형성하는 단계;

상기 1차 생성물에 잔류하는 암모니아를 탈기 및 정제하여 1가 알코올 및 디알킬카보네이트를 포함하는 2차 생성물을 형성하는 단계;

상기 2차 생성물을 제 2 증류탑에서 2차 증류하여, 탑저의 미반응 잔류물을 반응 단계로 순환시키고, 탑상에서 1가 알코올 및
15 디알킬카보네이트를 포함하는 3차 생성물을 형성하는 단계;

상기 3차 생성물을 막 분리 장치에서 막 분리하여, 미반응 잔류물을 추가 분리해 2차 증류탑으로 순환시키고, 3차 생성물보다 높은 농도의 디알킬카보네이트를 포함하는 4차 생성물을 형성하는 단계; 및

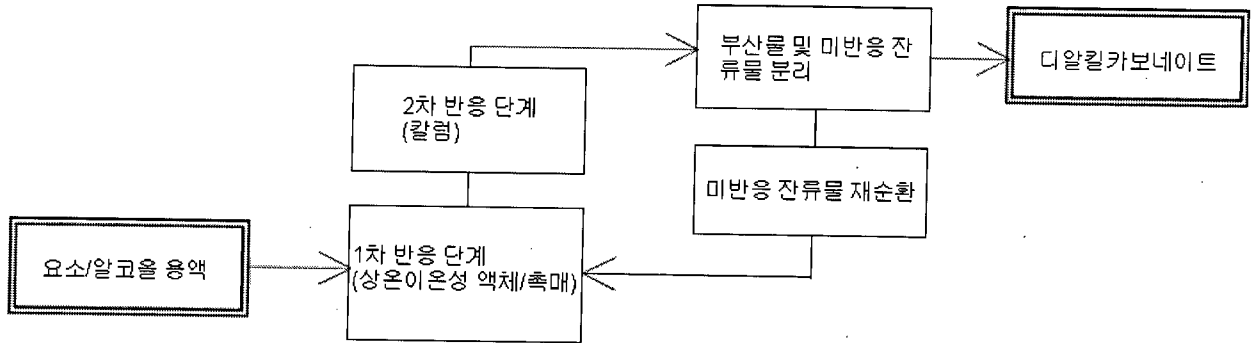
상기 4차 생성물을 제 3 증류탑에서 3차 증류하여, 탑상의 증류물을
20 막 분리 장치로 순환시키고, 탑저에서 디알킬카보네이트를 포함하는 최종 생성물을 회수하는 단계를 더 포함하는 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【청구항 19】

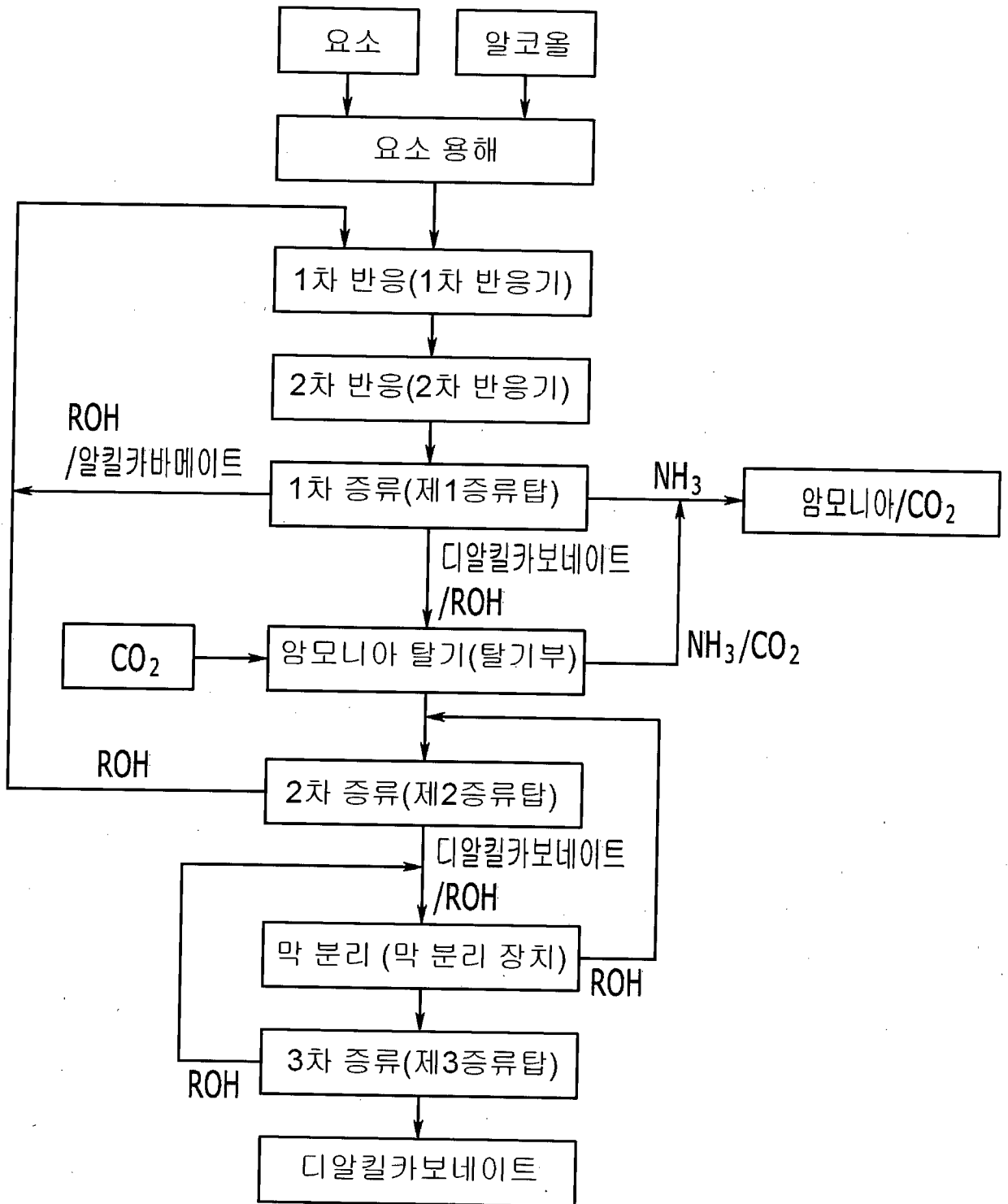
제 18 항에 있어서, 상기 제 1, 제 2 및 제 3 증류탑은 상압
25 증류탑이고, 상기 막 분리 장치는 막 증류(pervaporation) 장치인 디알킬카보네이트의 제조 방법.

【도면】

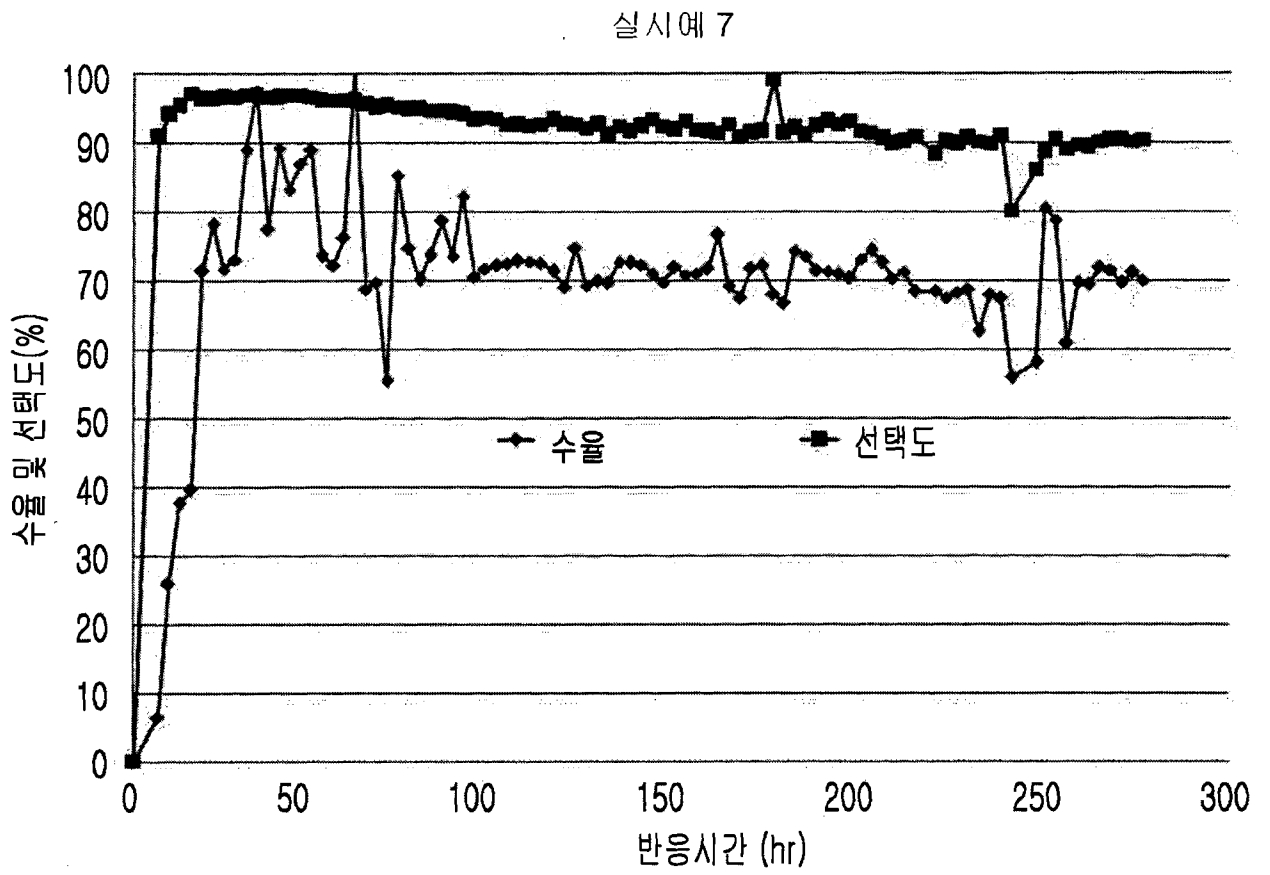
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

