



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월27일
 (11) 등록번호 10-1400173
 (24) 등록일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 9/00 (2006.01) *C07B 63/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7005061
 (22) 출원일자(국제) 2007년09월12일
 심사청구일자 2012년07월09일
 (85) 번역문제출일자 2009년03월11일
 (65) 공개번호 10-2009-0057381
 (43) 공개일자 2009년06월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/CH2007/000445
 (87) 국제공개번호 WO 2008/031246
 국제공개일자 2008년03월20일
 (30) 우선권주장
 1457/06 2006년09월12일 스위스(CH)
 (56) 선행기술조사문헌
 DE102004027196 A*
 WO2006061188 A1
 WO2005105815 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 술저 쾨테크 악티엔게젤샤프트
 스위스 체하-8404 빈터투르 술저-엘리 48
 (72) 발명자
 쾨니히 악셀
 독일 91074 헤르조겐라트 한스-헤를드-슈트라세 30
 스테판스키 맨프레드
 스위스 체하-9470 부크스 에르렌그룬드 5
 쿠스즈릭 안드레이
 스위스 체하-9470 부크스 반호프스트라세 4
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 26 항

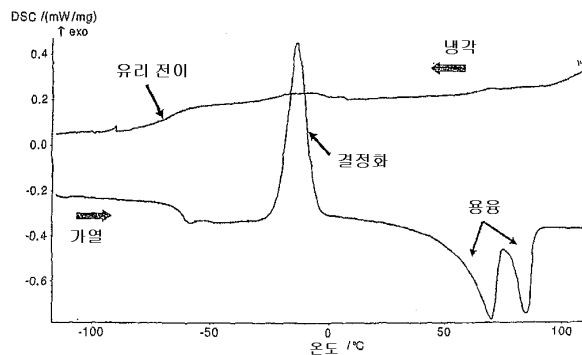
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 이온성 액체의 정제 방법

(57) 요약

본 발명은 이온성 액체의 일부를 결정화하고, 형성된 결정을 잔류 액체로부터 분리하는 분별 결정화를 이용하여 이온성 액체를 정제하는 방법에 관한 것이다. 이 방법에서, 소정량의 하나 이상의 동반 물질이 이온성 액체에 첨가된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

분별 결정화(fractional crystallization)를 이용하여 이온성 액체(ionic liquid)를 정제하는 방법으로서, 상기 이온성 액체는 150℃ 미만에서 액체 상태로 존재하는 유기 화합물의 염이고,

- a) 상기 이온성 액체의 일부를 온도의 강하에 의해 결정화시키는 단계, 및
- b) 형성된 결정화물(crystallizate)을 상기 액체 잔류물로부터 분리하는 단계를 포함하고,

오염물의 용해도가 증가함으로써 상기 오염물이 상기 액체 내에 점점 더 잔류하도록, 상기 이온성 액체를 소정량의 하나 이상의 동반 물질(entrainer substance)과 함께 투입한 다음 결정화시키는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체와 유사한 구조적 특성을 가진 화합물을 상기 동반 물질로서 사용하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법으로서,

상기 이온성 액체와 유사한 구조적 특성은 상기 이온성 액체와 동일한 기본 구조 또는 유사한 극성을 가짐으로써 그 용해도가 향상되지만, 그 자체로는 전형적으로 이온성이 아닌 것을 포함하는, 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체에 함유되어 있는 오염물과 유사한 구조적 특성을 가진 화합물을 상기 동반 물질로서 사용하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법으로서, 상기 이온성 액체에 함유되어 있는 오염물과 유사한 구조적 특성은 상기 오염물과 동일한 기본 구조 또는 유사한 극성을 가짐으로써 그 용해도가 향상되지만, 그 자체로는 전형적으로 이온성이 아닌 것을 포함하는, 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 오염된 이온성 액체에 첨가되는 상기 동반 물질의 양은 중량 기준으로, 50중량% 미만인 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 오염된 이온성 액체에 첨가되는 상기 동반 물질의 양은 중량 기준으로, 30중량% 미만인 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 오염된 이온성 액체에 첨가되는 상기 동반 물질의 양은 중량 기준으로, 10중량% 미만인 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

정제해야 할, 오염물을 함유하는 상기 이온성 액체와 유사한 구조적 특성을 가진 공지된 종래의 용매를 동반 물질로서 사용하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법으로서, 상기 오염물을 함유하는 이온성 액체와 유사한 구조적 특성은 상기 이온성 액체 또는 오염물과 동일한 기본 구조 또는 유사한 극성을 가짐으로써 그 용

해도가 향상되지만, 그 자체로는 전형적으로 이온성이 아닌 것을 포함하며,

상기 공지된 종래의 용매는 메탄올, 에탄올, i-프로판올, 부탄올, 펜탄, 헥산, 아세톤, 메틸-에틸-케톤, 테트라하이드로퓨란, 디메틸술폰사이드, 톨루엔, 벤젠, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 또는 이들 중 하나 이상의 혼합물인 것인, 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화가 양압(positive pressure) 하에서 수행되고, 상기 이온성 액체에 가용성인 CO₂, CH₄, N₂와 같은 가스가 사용되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

메탄, 에탄, 프로판, n-부탄 및 단쇄형(short chained) 할로젠화 탄화수소와 같은 응축가능한 가스를 캐리어 물질로서 사용하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화가 동적으로(dynamically) 수행되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화가 정적으로(statically) 수행되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화가 층(layer) 결정화로서 수행되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화가 현탁 결정화(suspension crystallization)로서 수행되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기한 결정화 방법의 조합이 사용되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

정적 및 동적 층 결정화의 조합이 사용되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

강하막 형태(falling film type)인 정적 및 동적 층 결정화의 조합이 사용되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 결정화물이 스웨팅(sweating) 처리되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 결정화가 다단계로 수행되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 정제 방법.

청구항 19

상이한 온도에서 2종이상의 상이한 결정 변형체(modification)를 고체로서 형성하고 냉각되는, 액체 형태로 존재하는 물질의 분별 결정화를 이용하여 정제하는 방법으로서,

- a) 상기 물질의 일부를 결정화물로서 침전시키는 단계, 및
- b) 형성된 상기 결정화물을 상기 액체 잔류물로부터 분리하는 단계를 포함하고,

상기 액체 또는 액체 물질의 일부는 저융점 변형체가 결정화될 때까지 냉각되고, 이어서 상기 저융점 변형체가 상이한 고융점 변형체로 바뀔 때까지 상기 저융점 변형체는 가열되고, 생성된 고융점 변형체 중의 시드(seed)가 후속되는 결정화에 사용되는 것을 특징으로 하는 정제 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,
전이점 아래로 냉각한 다음, 가열함으로써 상기 저융점 변형체를 결정으로 석출시키는 것을 특징으로 하는 정제 방법.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서,
결정핵(germ)의 생성은 정적 결정화 장치 또는 동적 결정화 장치에서 수행되는 것을 특징으로 하는 정제 방법.

청구항 22

제1항, 제19항 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서,
이온성 액체의 재처리에 사용되는 것을 특징으로 하는 정제 방법.

청구항 23

제19항 또는 제20항에 있어서,
정적 층 결정화와 동적 층 결정화의 조합이 사용되는 것을 특징으로 하는 정제 방법.

청구항 24

제19항 또는 제20항에 있어서,
강하막 형태인 정적 층 결정화와 동적 층 결정화의 조합이 사용되는 것을 특징으로 하는 정제 방법.

청구항 25

제19항 또는 제20항에 있어서,
상기 결정화물이 스웨팅 처리되는 것을 특징으로 하는 정제 방법.

청구항 26

제19항 또는 제20항에 있어서,
상기 결정화가 다단계로 수행되는 것을 특징으로 하는 정제 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 청구의 범위의 제1항의 전체부에 따른 이온성 액체의 정제 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 특허 문헌 WO 2006/061188은 이온성 액체의 정제, 특히 이온성 액체의 용융체를 부분적으로 결정화하고 상기 결정화 단계에서 형성된 결정체를 잔류 용융체로부터 분리하는 방법을 개시한다. 이와 관련하여 상기 결정화는 동적 또는 정적 방식으로 수행될 수 있다. WO 2006/061188에 따르면, 모든 공지된 형태의 이온성 액체는 부분 결정화에 의해 정제될 수 있다.

[0003] 특허 문헌 DE-A-10 2004 027 196은 이온성 액체를 이용하여 분자량이 >1000g/mol인 폴리머 및 바이오폴리머(biopolymer)를 정제하는 방법에 관한 것이다. DE-A-10 2004 027 196의 방법에 따르면, 상기 폴리머 및 바이오폴리머를 하나 이상의 용매가 이온성 액체인 용매 혼합물 중에 용해시킨다. 이온성 액체의 분획은 그 체적의 50% 이상, 또는 바람직하게는 80% 이상이다. 얻고자 하는 폴리머 또는 바이오폴리머의 결정화를 달성하기 위해, 상기 방법은 용매 혼합물에서의 용해도를 변화시키는 것을 기초로 한다. 이와 관련하여, 제1 변형예에 따르면, 결정화시킬 화합물의 포화 용액을 이온성 액체 중에서 제조한다. 이 용액을 특정 농도의 응집제(flocculation agent)를 함유하는 기상 체적(gaseous volume) 내에 도입한다. 시간의 경과에 따라 상기 용액은 응집제와 함께 기상 체적으로부터 서서히 포화되어 마침내 평형에 도달한다. 이온성 액체 중 응집제의 평형 농도가 침전을 일으키기에 충분할 정도로 되면, 결정화시킬 폴리머 또는 바이오폴리머의 결정이 이온성 액체 중에 나타난다.

[0004] 제2 변형예에 따르면, 결정화시킬 폴리머는 이온성 액체 중에서 용해도가 낮지만, 이온성 액체와 혼화가능한 공용매(cosolvent)에 대해서는 충분한 용해도를 가진다. 이로써, 폴리머는 이온성 액체와 공용매의 혼합물 중에 용해되어 포화 용액이 제조된다. 이 혼합물을 기상 공용매 중에 결빙된 기상 체적 내에 도입한다. 상기 공용매는 이온성 액체를 함유하는 혼합물로부터 서서히 증발하여 얻고자 하는 폴리머의 결정체와 함께 이온성 액체를 남긴다. 전술한 방법은 이온성 액체의 정제를 다루는 것은 아니고, 이온성 액체를 이용한 폴리머의 정제를 다루는 것이다. 이러한 폴리머는 상기 방법이 수행되는 동안 액체 응집물 상태로 존재한다.

[0005] 이온성 액체의 공지된 문제점은, 이온성 액체가 고도의 비대칭성을 가지기 때문에 일반적으로 결정화하기가 어렵다는 점이다. 또한, 많은 이온성 액체가 복잡상 거동(complex phase behaviour)을 나타낸다. 그 결과, 많은 이온성 액체가 냉각되면 유리와 같은 구조를 형성한다. 이온성 액체는 종종 높은 점도를 가지며, 더 나아가 유리형 응고점(glass-like solidification)까지 온도가 크게 떨어지는 경향이 있다.

[0006] EMIM-염화물과 같은 몇몇 이온성 액체는 두 가지 결정 변형체(crystal modification)를 형성하는데, 그중 고용점 변형체(high melting modification)는 분리에 유리한 결정 형태이다. 온도가 크게 떨어지는 경향을 가짐으로써, 상기 고용점 변형체의 응고점 미만에서는 결정이 형성되지 않는다. 전이 온도 이후에서만, 저융점 변형체(lower melting modification)가 결정화되기 시작한다.

[0007] 상전이 온도(phase transition temperature) 미만으로 내려간 후에만 저융점 변형체가 결정화되기 시작한다. 극단적인 경우에, 온도가 상전이 온도 미만으로 상당히 저하되더라도, 냉각 공정중에 결정의 형성이 전혀 일어나지 않는다. 그 경우, 그러한 액체는 비정질 형태로 응고된다.

[0008] 액체의 점도가 높으면, 분자상 물질 수송은 느리게 일어나고, 그 결과 매우 작은 결정체가 성장된다. 그러한 결정 성장은 후속되는 결정체와 잔류 용융체의 분리에 있어서 불리하다. 그러한 바람직하지 않은 성장은, 액체를 더 느리게 냉각시켜 결정의 성장 속도를 느리게 함으로써 방지될 수 있다. 그러나, 이것은 산업적 공정에서는 원칙적으로 바람직하지 않다.

[0009] 본 발명의 범위에서, 유기 화합물을 함유하는 염이 이온성 액체로 간주될 것이며, 150°C 미만, 바람직하게는 100°C 미만의 온도에서 액체 상태로 존재할 것이다. 특허 문헌 WO 2006/061188 및 DE-A-10 2004 027 196에는 다수의 이용가능한 이온성 화합물이 예시되어 있다. 따라서, WO 2006/061188 및 DE-A-10 2004 027 196의 내용

은 원용에 의해 본 출원에 포함된다.

발명의 상세한 설명

- [0010] 본 발명의 목적
- [0011] 이러한 종래 기술을 토대로, 본 발명의 목적은 전술한 문제점을 대부분 배제한 이온성 액체에 대한 개선된 정제 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 여러 가지 변형체로 결정화되는 화합물을 보다 효율적으로 정제할 수 있는 개선된 정제 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명에 따르면, 상기 목적은 우선 이온성 액체를 특정량의 하나 이상의 동반 물질(entrainer substance)과 함께 투입하고, 그런 다음 결정화시키는, 청구의 범위 제1항의 전제부에 따른 방법에 의해 달성된다. 일반적으로, 캐리어 물질은, 분리 공정의 의미에서 고상과 액상 사이에 불필요한 성분들의 분배에 긍정적인 영향을 주는 동반 물질로서 이해해야 한다. 동반 물질의 첨가는 또한 액체(용융체)의 점도를 낮출 수 있고, 그 결과 물질 수송을 증강시키는(확산(diffusion) 및 대류(convection) 양자에 의한) 이점을 가진다. 그 결과, 설정된 성장 속도에 있어서 더 큰 결정이 생성됨으로써 고체/액체의 실질적으로 더 양호한 분리가 이루어진다는 점에서 분리 효과가 증대된다.
- [0013] 상기 이온성 액체 또는 이온성 액체에 함유되어 있는 오염물과 유사한 구조적 특성을 가진 화합물을 동반 물질로서 사용하는 것이 유리하다. 예를 들면, EMIM-염화물(1-에틸-3-메틸-이미다졸륨-클로라이드)을 결정화하는 경우, 1-메틸이미다졸을 첨가할 수 있다. 그럼으로써 오염물의 분배가 액체(용융체)와 결정체 사이에서 긍정적으로 영향을 받을 수 있다. 이는, 결정체 내에 상대적으로 적은 양의 오염물이 도입된다는 점에서 자명하다.
- [0014] 동반 물질로서는 이온성 액체에 함유되어 있는 오염물과 유사한 구조적 특성을 가진 화합물을 사용하는 것이 유리하다. 그러한 동반 물질의 첨가는, 예를 들면, 오염물의 용해도가 증가되고 그 결과 오염물이 액체에 더 많이 잔존한다는 이점을 가진다. 일반적으로, 화합물들(캐리어 물질)의 혼합물도 캐리어 물질로서 첨가할 수 있다.
- [0015] 유리하게는, 오염물 함유 이온성 액체에 첨가되는 동반 물질의 양은 중량 기준으로 이온성 액체의 50중량% 미만, 바람직하게는 30중량% 미만, 특히 바람직하게는 10중량% 미만이다. 이것은 본 발명의 실시에서, 당업자가 일반적으로 오염물의 용해도를 목표 수준으로 향상 및/또는 일반적으로 분리 효과를 목표 수준으로 증가시키는 정도의 양으로 동반 물질을 첨가하기만 하면 된다는 것을 의미한다. 동반 물질의 첨가로 인해, 이온성 액체의 용점은 일반적으로 저하되어, 상황에 따라서, 결정화 공정을 수행하는 데에 더 많은 에너지가 소요되게 된다.
- [0016] 유사한 구조적 특성이라 함은, 예를 들면, 동반 물질이 이온성 액체와 동일한 기본 구조 또는 유사한 극성을 가짐으로써 그 용해도가 향상되지만, 그 자체로는 전형적으로 이온성이 아닌 것으로 이해해야 한다.
- [0017] 정제할 이온성 액체에 함유되어 있는 오염물과 유사한 구조적 특성을 가진 공지된 종래의 용매를 동반 물질로서 사용할 수도 있다. 고려할 수 있는 용매로는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, i-프로판올, 부탄올, 펜탄, 헥산, 아세톤, 메틸-에틸-케톤, 퓨란, 디메틸-술폰사이드, 톨루엔, 벤젠, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 또는 이들 용매 중 하나 이상의 혼합물이다.
- [0018] 유리하게는 결정화가 양압 중에서 수행되고, 캐리어 물질로서 CO₂, CH₄, 및 N₂와 같은 이온성 액체에 가용성인 가스가 사용된다. 가용성 가스를 사용하는 것은 가스가 용이하게 재방출될 수 있다는 이점을 가진다. 또한, 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄 또는 클로로메탄과 같은 할로겐화 탄화수소 등의 응축가능한 가스를 이온성 액체에서의 동반 물질로서 사용하는 것도 생각할 수 있다. 또한, 이들 가스는 약간 상승된 온도에서 용이하게 재방출될 수 있다.
- [0019] 동반 물질은 이온성 액체의 정적 결정화 및 동적 결정화에 사용될 수 있다. 정적 결정화의 경우, 외부로부터 액상의 강제 대류가 일어나지 않으며, 결정화 장치에 배열되어 있는 냉각된 표면 상에 결정이 형성된다.
- [0020] 동적 결정화의 경우, 액상은 교반되거나 순환된다. 공지된 동적 결정화 방법은: 현탁 결정화, 완전 유통 튜브형(complete flowed-through tube type) 결정화 또는 강하막(falling film) 결정화 등이다. 전술한 결정화 방법들은 특허 문헌 US 5,504,247 및 WO 2006/061188에 기재되어 있으며, 그 내용은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0021] 이온성 액체의 정제에는 1단계 또는 다단계 결정화 방법이 주로 사용될 수 있다. 결정화는 분별 결정화

(fractional crystallization)로서 다단계로 수행되는 것이 유리하다. 개별적 결정화 레벨은 원하는 화합물의 여러 가지 순도의 수준을 한정한다. 가장 낮은 결정화 레벨에서는, 오염물이 가장 고농도이고; 가장 높은 결정화 레벨에서는, 오염물이 가장 많이 제거되어 있는 정제된 형태로 원하는 화합물이 존재한다. 결정화의 다단계 방법에서, 결정화 레벨의 비결정화 잔류물은 다음 번으로 낮은 결정화 레벨로 공급된다. 결정화 레벨의 침전된 결정은 바람직하게는 스웨팅(sweating) 처리되고, 포집된 스웨팅 상은 동일 레벨의 작동 혼합물에 재공급되거나, 두 개의 분획으로 분리되는데, 그중 제1 분획은 결정화 레벨의 잔류물에 첨가되고, 제2 분획은 동일 레벨의 공급 혼합물에 첨가된다. 나머지 결정화물(crystallizate)은 이어서 용융되어 다음 번으로 높은 결정화 레벨에 첨가된다. 기본적으로 임의의 수의 결정화 레벨의 순서를 서로 순차적이 되도록 할 수 있다. 매우 많은 결정화 레벨이 실제로 사용되기 때문에 가장 높은 결정화 레벨의 결정화물이 원하는 순도를 가진다.

[0022] 오염물은 가장 낮은 결정화 레벨의 잔류물 중에 농축된다. 이 경우에, 잔류물은 다른 오염물과 함께 동반 물질을 함유한다.

실시예

[0024] 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸-이미다졸륨 또는 1-옥틸-3-메틸-이미다졸륨의 염화물 또는 브롬화물의 정제의 유효성은 1-메틸-이미다졸을 동반 물질로서 첨가함으로써 증대될 수 있다. 여기서 동반 물질의 이미다졸 고리와 이미다졸 양이온 사이에는 구조적 유사성이 존재한다. 그러나, 예를 들면 동반 물질로서 앞에서 열거한 이온성 화합물의 에틸기, 부틸기, 헥실기 또는 옥틸기에 대한 구조적 친화력을 가진 옥탄을 첨가하는 것으로도 유사한 효과가 달성된다. 또 다른 예는, 피리딘의 첨가를 통해 정제 효과가 증대되는 에틸-피리디늄 및 메틸-피리디늄의 염화물 또는 브롬화물이다. 또 다른 예는 양이온으로서 이미다졸륨과 음이온으로서 톨루엔-설페이트로 구성되는 이온성 액체이고, 이것의 정제 효과는 벤젠, 크실렌, 톨루엔 또는 이러한 물질의 혼합물을 첨가함으로써 증대될 수 있다. 이 예에서, 동반 물질들은 톨루엔 설페이트 음이온과 구조적 유사성을 가진다.

[0025] 본 발명의 주제는 또한 청구의 범위 제17항의 전제부에 따른 방법으로서, 상기 액체 또는 액체 물질의 일부를 저융점 변형체가 결정화할 정도까지 냉각시키고, 계속해서 상기 저융점 변형체가 상이한 고융점 변형체로 변환될 정도까지 상기 저융점 변형체의 결정체를 가열하고, 이렇게 해서 발생된 고융점 변형체에서의 시드(seed)가 결과적인 결정화에 사용되는 것을 특징으로 하는 방법이다. 놀랍게도 발견된 사실은, 초기에 언급한 물질을 유리화 같은 형태로 응고시키고, 저융점 변형체의 결정화가 상 전환 온도 미만에서도 시작될 수 있다는 사실이다. 따라서, 결정은 냉각시 생성되는 것이 아니고, 유리형 응고 후 가열될 때 생성된다. 본 발명에 따른 방법은 완전한 고체 물질은 계속해서 정제를 위해 유리한 변형에서 결정화된다. 이 방법의 변형예에서, 액체 또는 액체 물질의 일부는, 유리형 응고가 일어날 정도까지 냉각되고, 그 결과 계속해서, 냉각된 물질이 가열 처리되고, 저융점 변형체가 상기 가열시 상 전이 온도 미만에서도 결정화된다.

[0026] 유리하게는, 상기 저융점 변형체는 상기 전이점 미만으로 냉각하고 계속해서 가열함으로써 결정화된다. 그 결과, 얻고자하는 성분이 원하는 결정 변형체에서 결정화되는 것이 달성될 수 있다. 본 발명에 따른 방법은, 냉각되기 용이하고, 정제에 더 적절한 변형체가 상대적으로 적절치 않은 변형체의 전이에 의해 얻어질 수 있는 임의의 화합물에 대해 사용될 수 있다.

[0027] 이하에서, EMIM-염화물의 시차 주사 열량측정을 나타내는 첨부 다이어그램 1을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0028] 상기 다이어그램은 EMIM-염화물에 대한 냉각 곡선 및 가열 곡선을 나타낸다. 100℃로부터 -100℃까지 냉각했을 때, 피크가 전혀 확인되지 않았으며, 이것은 결정화의 종결로 안내할 수 있다. 곡선의 진행은 비정질(유리형) 응고가 일어났다는 결론을 내릴 수 있게 한다.

[0029] 재가열하면, -10℃ 부근에서 결정화에 의해 얻어지는 커다란 발열성 피크가 나타난다. 약 70℃와 85℃의 온도에서, 2개의 흡열성 피크가 보이는데, 이것은 변형체 전이 및 용융에 의해 생성되는 것이다. 본 발명에 따르면, 가열은 제2 흡열성 피크의 온도를 초과하기 전에 중지됨으로써 고융점 변형체는 용융되지 않는다. 이러한 미용융 결정 물질은 이어서 계속되는 결정화를 위한 시드를 형성한다.

[0030] 본 발명에 따른 방법에 따른 정제에 사용될 수 있는 이온성 액체는, 예를 들면, 일반식 $aA^{m+}bX^{n-}$ 에 대응하는 물질이고, 여기서 n=1 또는 n=2 또는 m=2, $a \cdot m = b \cdot n$ 이고, 양이온은 다음으로부터 선택되고:

[0031] 하기 일반식의 4차 암모늄 양이온

- [0032] $[R''']N+([R'])([R''])R,$
- [0033] 하기 일반식의 4차 포스포늄 양이온
- [0034] $[R''']P+([R'])([R''])R,$
- [0035] 하기 일반식의 치환 또는 비치환 이미다졸륨 양이온
- [0036] $[R]N1C=C[N+](R')=C1,$
- [0037] 하기 일반식의 치환 또는 비치환 모르폴리늄 양이온
- [0038] $[R]N+1CC[O]CC1,$
- [0039] 하기 일반식의 치환 또는 비치환 옥사졸리늄 양이온
- [0040] $[R]N+1=COCC1,$
- [0041] 하기 일반식의 치환 또는 비치환 피리디늄 양이온
- [0042] $[R]N+1=CC=CC=C1,$
- [0043] 하기 일반식의 치환 또는 비치환 피롤리디늄 양이온
- [0044] $[R]N+1([R'])CCCC1,$
- [0045] 하기 일반식의 치환 또는 비치환 피라졸리늄 양이온
- [0046] $[R]N+1C=CCC=N1,$
- [0047] 하기 일반식의 치환 또는 비치환 트리아졸륨 양이온
- [0048] $[R]N+1([R'])N=CC=N1$ 또는 $[R]N+1([R'])C=NC=N1,$
- [0049] 하기 일반식의 치환 또는 비치환 구아니디늄 양이온
- [0050] $[R']N([R])C(N([R''])(R'''))=[N+](R''')(R'''),$
- [0051] 음이온은, 할로겐화물, 테트라-플루오로-보레이트, RBF_3^- , 헥사-플루오로-포스페이트, $RRR'PF_3^-$, 포스페이트, $PR'PO_4^-$, 디시안아미드, 카르복실레이트 $R-COO-$ 술포네이트 $R-SO_3^-$, 벤젠술포산, p-톨루엔술포산, 유기 황산염 $R-O-SO_3^-$, 비스(술포)아미드 $R-SO_2-N-SO_2-R'$, 구조가 $[R']S([N-])C([R])(=O)(=O)=O/SCN-$, $CN-$, 질산염, 아질산염, 염소산염, 과염소산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 식에서 R과 R'은 1~20개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄형 또는 분지형 지방족 알킬 또는 치환족 알킬 중 어느 하나, 또는 C5-C15-아릴- C5-C15-아릴-C1-C6-알킬 또는 C1-C6-알킬-C5-C15-아릴-잔류물일 수 있고, 서로 독립적으로 할로겐 원자 및/또는 하이드록실기로 치환될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 시차 주사 열량측정법에 따른 EMIM-염화물에 대한 냉각 곡선 및 가열 곡선을 나타내는 다이어그램이다.

도면

도면1

