



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월16일  
(11) 등록번호 10-0874568  
(24) 등록일자 2008년12월10일

(51) Int. Cl.

C07C 47/09 (2006.01) C07C 47/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0059438

(22) 출원일자 2006년06월29일

심사청구일자 2007년06월29일

(65) 공개번호 10-2008-0001240

(43) 공개일자 2008년01월03일

(56) 선행기술조사문헌

US6437176 B1

US4579977 A

US4174352 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

강성훈

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 103동 1101호

박인규

대전 중구 산성동 135-11번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

연무식, 윤항식, 진희동

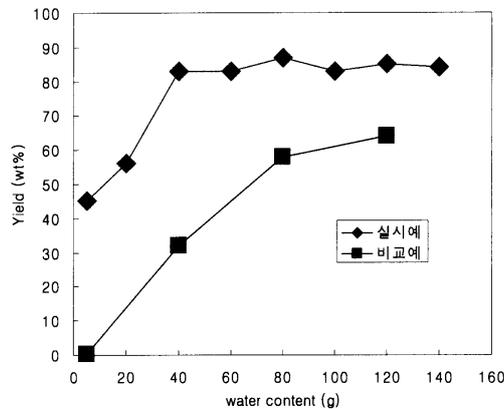
심사관 : 이준혁

(54) 테레프탈알데히드의 정제방법

(57) 요약

본 발명은 불순물을 포함하는 테레프탈알데히드 결정을 안티솔벤트(antisolvent)를 사용하여 재결정하여 고순도의 테레프탈알데히드를 제조하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은 통상의 제조공정을 통해 얻어진 저순도 테레프탈알데히드를 디메틸설폭사이드에 용해시킨 후, 안티솔벤트로 물을 사용하여 재결정화하여 테레프탈알데히드를 제조하는 방법에 관한 것으로, 안티솔벤트로 물만을 사용하므로 친환경적일 뿐만 아니라, 단시간 내에 간단하게 고순도의 테레프탈알데히드를 제조할 수 있으므로 경제적이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**박중서**

충남 공주시 신관동 615 현대아파트 102-1003

**채중현**

대전 유성구 관평동 665번지 대덕테크노밸리 208동  
901호

**김영대**

대전 유성구 어은동 한빛아파트 108-1104

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

불순물을 함유하는 테레프탈알데히드 결정을 디메틸설폭사이드에 용해시킨 후, 안티솔벤트(anti-solvent)를 사용하여 재결정하는 단계를 포함하는 테레프탈알데히드의 정제방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 안티솔벤트로 물을 사용하는 것을 특징으로 하는 테레프탈알데히드의 정제방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 안티솔벤트 : 디메틸설폭사이드의 질량비가 0.05 ~ 4 : 1인 것을 특징으로 하는 테레프탈알데히드의 정제방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 안티솔벤트 : 디메틸설폭사이드의 질량비가 0.1 ~ 3 : 1인 것을 특징으로 하는 테레프탈알데히드의 정제방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

안티솔벤트(anti-solvent)를 사용하여 재결정하는 단계는 테레프탈알데히드가 용해된 디메틸설폭사이드 용액에 안티솔벤트를 첨가하고, 10분 내지 2시간 동안 방치하는 것을 특징으로 하는 테레프탈알데히드의 정제방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

재결정화된 테레프탈알데히드를 여과하고 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 테레프탈알데히드의 정제방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <3> 본 발명은 테레프탈알데히드의 정제방법에 관한 것이다. 상세하게는 테레프탈알데히드를 정제하기 위하여 용매로서 디메틸설폭사이드에 용해된 테레프탈알데히드에 안티솔벤트를 가하여 고순도 테레프탈알데히드 결정을 석출하는 정제방법에 관한 것이다.
- <4> 방향족 알데히드는 반응성이 높은 알데히드기를 갖고 있어 폭넓은 용도로 이용될 수 있다. 특히, 하기 화학식 1에서와 같이 파라 위치에 두 개의 알데히드기를 가지고 있는 테레프탈알데히드는 의약품 제품, 농약, 색소, 액정 고분자, 전기 전도성 고분자, 내열성 플라스틱 등의 기초 원료로 주목 받고 있다.

<5> [화학식 1]



<6>

<7> 상기 화학식 1의 테레프탈알데히드는 분자량이 134.13이고, 녹는점이 114~116℃인 승화가 되는 백색의 고체이며, 알코올류에 잘 녹고 에테르, 알칼리 용액 및 고온의 물에 녹는다고 알려져 있다.

<8> 본 발명의 원료인 테레프탈알데히드는 공지 방법에 의해 제조된다.

<9> 본 발명의 원료로 사용되는 테레프탈알데히드의 제조방법을 간략히 설명하면 다음과 같다.

<10> 테레프탈알데히드의 제조방법에는 클로린화를 거친 중간체의 탈수에 의한 방법, 메틸테레프탈레이트의 수소화를 거치는 방법, 또는 p-자일렌을 기상 산화하여 테레프탈알데히드를 제조하는 방법 등이 있다.

<11> 테레프탈알데히드를 고분자 합성이나 정밀화학 공정의 원료로 사용하기 위해서는 고순도로 정제되어야 하는데, 이를 위해서는 테레프탈알데히드에 포함된 벤즈알데히드, p-톨루알데히드, 4-하이드록시벤즈알데히드 등의 불순물이 제거되어야 한다.

<12> 테레프탈알데히드의 합성 중에 생성되는 불순물을 효과적으로 제거하여 고분자 합성이나 정밀화학 공정에 사용할 수 있는 고순도의 테레프탈알데히드를 제조할 수 있는 정제방법에 대해서는 현재까지 보고된 예가 거의 없다.

<13> 미국특허 제2,888,488호에는 정제방법으로서 용매 추출 - 건조 - 승화를 포함한 테레프탈알데히드의 제조방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 절차가 복잡하고 용매로서 클로로포름이라는 비환경적인 화합물을 사용하는 문제점이 있다.

<14> 또한 일본공개특허공보 제2001-199910호는 냉각법에 의하여 방향족 알데히드를 재결정화하는 방법을 개시하고 있으나, 이 방법 또한 고순도의 테레프탈알데히드를 수득하는데 한계가 있었다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<15> 본 발명의 목적은 상기의 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 통상의 제조공정을 통해 얻어진 테레프탈알데히드 및 소량의 불순물들을 함유한 저순도 테레프탈알데히드를 디메틸설폭사이드에 용해시킨 후, 안티솔벤트로 재결정화하여 테레프탈알데히드를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

<16> 본 발명은 불순물을 함유하는 테레프탈알데히드 결정을 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide: DMSO)에 용해시킨 후, 안티솔벤트(anti-solvent)를 사용하여 재결정하는 단계를 포함하는 테레프탈알데히드의 정제방법에 관한 것이다.

<17> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<18> 본 발명에서 사용되는 불순물을 함유하는 미정제의 테레프탈알데히드는 특별히 제한되지 않으며, 공지 방법에 의해 제조되거나 통상적으로 시판되고 있는 테레프탈알데히드를 사용할 수 있다.

<19> 본 발명은 미정제 테레프탈알데히드를 용매에 용해시킨 후, 안티솔벤트를 사용하여 재결정화하여 테레프탈알데히드를 정제하는 방법에 있어서, 용매로서 디메틸설폭사이드를 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 테레프탈알데히드의 정제방법에 있어서, 테레프탈알데히드를 용해시키는 용매로서 통상적인 알코올 또는 에테르 등을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 디메틸설폭사이드는 테레프탈알데히드 및 그 주요 불순물들에 대한 용해도가 상기 알코올 또는 에테르보다 우수하고, 보다 높은 수율 및 순도의 테레프탈알데히드를 제조할 수 있다. 또한 메탄올 등의 알코올을 사용하는 경우 테레프탈알데히드가 아세트알 등의 물질로 변성되나, 디메틸설폭사이드는 이러한 변성이 발생하지 않아 안정성이 우수하다.

<20> 상기 디메틸설폭사이드의 사용량은 크게 제한되지 않으나, 특히 테레프탈알데히드 결정이 녹는 용해도에 근접하는 범위로 용해시키는 것이 바람직하다.

- <21> 또한 본 발명에서 안티솔벤트는 테레프탈알데히드에 대하여 낮은 용해도를 가지고 디메틸설폭사이드와 혼합되는 용매면 제한 없이 사용할 수 있으며, 물, 탄화수소 또는 방향족 용매를 사용할 수 있다. 특히, 환경적인 측면을 고려하여 볼 때, 물을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 물은 통상의 정제수로 증류수 및 탈이온수를 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- <22> 본 발명에서 사용한 용매 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 물의 물리적 특성, 및 테레프탈알데히드 및 주요 불순물에 대한 용해도를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

		H <sub>2</sub> O	DMSO
특성	비 중	1	1.1
	비 점 (°C)	100	189
	용 점 (°C)	0	18.4
	sol. In water	-	miscible
용해도	4-CBA	< 1.67	1000
	4-HBA	2.5	1000
	TPA	< 1.67	50
	BA	< 1.67	500
	HQ	20	1000
	crude TPAL	10	200
	Ald. TPAL	10	200
용해도 단위: g/L, 25°C에서 측정 [p-톨루알데히드(PTAL) 및 벤즈알데히드(BAL)는 상온에서 액체임] 4-CBA: 4-카복시벤즈알데히드 (4-carboxybenzaldehyde) 4-HBA: 4-하이드록시벤즈알데히드 (4-hydroxybenzaldehyde) TPA: 테레프탈산 (terephthalic acid) BA: 벤조산 (benzoic acid) HQ: 하이드로퀴논 (hydroquinone) crude TPAL: 미정제 테레프탈알데히드 Ald. TPAL: Aldrich 시약 테레프탈알데히드)			

- <23>
- <24> 상기 디메틸설폭사이드와 안티솔벤트의 사용량은 테레프탈알데히드의 수율 등에 따라 적절히 조절하여 사용할 수 있다. 특히 본 발명에 따른 디메틸설폭사이드를 사용하는 경우, 용매로서 알코올을 사용하는 경우에 비하여 더 작은 양의 안티솔벤트를 사용하는 것이 가능하다. 특히 안티솔벤트 : 디메틸설폭사이드의 질량비가 0.05 ~ 4 : 1로 사용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 3 : 1로 사용하는 것이다.
- <25> 상기 안티솔벤트 : 디메틸설폭사이드의 질량비가 0.05 미만이면 수율이 낮아질 수 있고, 4 이상이면 폐수가 늘어날 수 있다.
- <26> 한편 상기와 같은 안티솔벤트를 사용하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 즉, 테레프탈알데히드가 용해되어 있는 디메틸설폭사이드 용액에 안티솔벤트를 첨가 또는 적가하거나, 또는 안티솔벤트에 테레프탈알데히드가 용해되어 있는 디메틸설폭사이드 용액을 첨가 또는 적가할 수 있다. 바람직하게는 미정제의 테레프탈알데히드가 용해되어 있는 디메틸설폭사이드 용액에 안티솔벤트를 첨가한 후, 10분 내지 2시간 동안 방치하여 테레프탈알데히드를 재결정함으로써 이루어진다. 이때 재결정 온도는 특별히 제한되지 않으나, 약 15 ~ 60°C의 온도범위에서 수행하는 것이 바람직하다.
- <27> 상기와 같이 재결정된 테레프탈알데히드는 이후 여과시킨 후, 건조시켜 최종 재결정 테레프탈알데히드를 수득할 수 있다. 이때 건조는 오븐건조, 또는 진공건조 등의 통상의 건조방법을 사용하여 온도와 시간을 적절히 조절하면서 실시할 수 있으며, 특히 60 내지 80 °C에서 20~28 시간 동안 건조시키는 것이 좋다.
- <28> 또한 목적하는 테레프탈알데히드의 순도가 높을 경우, 상기와 같은 테레프탈알데히드의 정제단계를 2 회 이상 재결정하는 과정을 반복할 수도 있음은 물론이다.
- <29> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <30> [실시예]
- <31> 실시예 1
- <32> 정제된 테레프탈알데히드 5 g을 디메틸설폭사이드 50 g에 넣고 상온에서 잘 교반시켜 주면서 완전히 녹였다.

이 용액에 안티솔벤트로 사용된 물 5g을 첨가하였다. (물:디메틸설폭사이드의 질량비 = 0.1:1) 물을 넣은 후 테레프탈알데히드가 재결정되며, 이를 상온에서 1 시간 동안 방치한 후 여과하고 70 °C에서 24 시간 동안 건조시켜 재결정 테레프탈알데히드를 수득하였다.

- <33> 정제전, 후의 테레프탈알데히드의 순도는 가스크로마토그래피 질량분석법(GC-MSD)에 의해 측정하였다. 정제에 사용된 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법에 의해 순도 97.9 wt%임을 확인하였고, 아래의 예에서도 동일한 순도의 테레프탈알데히드를 사용하여 정제하였다.
- <34> 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.
- <35> 실시예 2
- <36> 안티솔벤트로 물 20g (물:디메틸설폭사이드의 질량비 = 0.4:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.
- <37> 실시예 3
- <38> 안티솔벤트로 물 40g (물:디메틸설폭사이드의 질량비 = 0.8:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.
- <39> 실시예 4
- <40> 안티솔벤트로 물 60g (물:디메틸설폭사이드의 질량비 = 1.2:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.
- <41> 실시예 5
- <42> 안티솔벤트로 물 80g (물:디메틸설폭사이드의 질량비 = 1.6:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.
- <43> 실시예 6
- <44> 안티솔벤트로 물 100g (물:디메틸설폭사이드의 질량비 = 2:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.
- <45> 실시예 7
- <46> 안티솔벤트로 물 120g (물:디메틸설폭사이드의 질량비 = 2.4:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.
- <47> 실시예 8
- <48> 안티솔벤트로 물 140g (물:디메틸설폭사이드의 질량비 = 2.8:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.
- <49> 비교예 1
- <50> 정제전 테레프탈알데히드 5 g을 메탄올 50 g에 넣고 상온에서 잘 교반시켜 주면서 완전히 녹였다. 이 용액에 안티솔벤트로 사용된 물 5g을 첨가하였다. (물:메탄올의 질량비 = 0.1:1) 물을 넣은 후 테레프탈알데히드가 재결정되며, 이를 상온에서 1 시간 동안 방치한 후 여과하고 70 °C에서 24 시간 동안 건조시켜 재결정 테레프탈알데히드를 수득하였다.
- <51> 비교예 2
- <52> 안티솔벤트로 물 40g (물: 메탄올의 질량비 = 0.8:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일한 방법으

로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.

<53> 비교예 3

<54> 안티솔벤트로 물 80g (물: 메탄올의 질량비 = 1.6:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일한 방법으로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.

<55> 비교예 4

<56> 안티솔벤트로 물 120g (물: 메탄올의 질량비 = 2.4:1)을 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일한 방법으로 테레프탈알데히드를 정제하였다. 얻어진 테레프탈알데히드는 가스크로마토그래피 질량분석법으로 순도를 결정하였다. 정제 후의 테레프탈알데히드의 순도 및 수율은 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

구분	안티솔벤트	용매	안티솔벤트:용매	TPAL 수율 (%)	정제 후 순도 (%)
실시예 1	물 (5g)	DMSO	0.1 : 1	45	99.95
실시예 2	물 (20g)	DMSO	0.4 : 1	56	99.9
실시예 3	물 (40g)	DMSO	0.8 : 1	83	99.9
실시예 4	물 (60g)	DMSO	1.2 : 1	83	99.91
실시예 5	물 (80g)	DMSO	1.6 : 1	87	99.91
실시예 6	물 (100g)	DMSO	2 : 1	83	99.9
실시예 7	물 (120g)	DMSO	2.4 : 1	85	99.9
실시예 8	물 (140g)	DMSO	2.8 : 1	84	99.88
비교예 1	물 (5g)	메탄올	0.1 : 1	0.3	-
비교예 2	물 (40g)	메탄올	0.8 : 1	32	98.66
비교예 3	물 (80g)	메탄올	1.6 : 1	58	99.29
비교예 4	물 (120g)	메탄올	2.4 : 1	64	98.49

\* 비교예 1의 경우 회수량 부족으로 순도 측정 불가

<57>

<58> 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 용매로 디메틸설폭사이드를 사용하고, 안티솔벤트로 물을 사용하여 정제한 실시예 1 내지 8은 용매로 메탄올을 사용한 비교예 1 내지 4에 비하여 적은 양의 물을 사용하더라도 보다 높은 수율 및 순도의 테레프탈알데히드를 수득할 수 있음을 확인할 수 있었다.

<59> 이상에서 본 발명의 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

**발명의 효과**

<60> 본 발명의 테레프탈알데히드 정제방법은 테레프탈알데히드를 디메틸설폭사이드에 녹인 후, 안티솔벤트로 물을 사용하여 고순도의 테레프탈알데히드를 제조할 수 있다. 또한 안티솔벤트로 물을 사용함으로써 제조방법이 간단하며, 환경적으로도 바람직하여 고순도의 테레프탈알데히드를 저렴하게 정제할 수 있다.

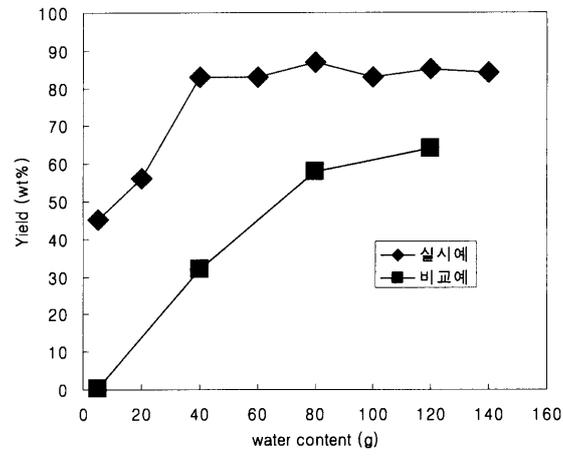
**도면의 간단한 설명**

<1> 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 TPAL의 수율을 도시한 그래프이다.

<2> 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 TPAL의 순도를 도시한 그래프이다.

도면

도면1



도면2

