



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월28일
 (11) 등록번호 10-0789557
 (24) 등록일자 2007년12월20일

(51) Int. Cl.

C07C 67/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0013412
 (22) 출원일자 2004년02월27일
 심사청구일자 2007년01월12일
 (65) 공개번호 10-2005-0087544
 (43) 공개일자 2005년08월31일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100124964 B1
 KR100208120 B1
 US4760165 A

(73) 특허권자

에스케이에너지 주식회사
 서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자

김우선
 대전광역시유성구전민동엑스포아파트404-1403

유영갑

충청남도연기군조치원읍옥일아파트103-1803

박무덕

대전광역시유성구전민동세종아파트103-1203

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김동석

(54) 디메틸 테레프탈레이트 제조공정의 부산물로부터 메틸-4-포밀벤조에이트와 디메틸 테레프탈레이트의 분리회수방법

(57) 요약

본 발명은 디메틸 테레프탈레이트 제조공정의 부산물로부터 메틸-4-포밀벤조에이트와 디메틸 테레프탈레이트의 분리회수방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 p-자일렌(p-xylene)의 산화반응에 의하여 얻은 테레프탈산을 메탄올과 에스테르화 반응시켜 생산하는 디메틸 테레프탈레이트 제조공정에서 발생하는 부산물의 혼합물로부터 메틸-4-포밀벤조에이트 및 디메틸 테레프탈레이트를 각각 순수하게 분리하여 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 메틸-4-포밀벤조에이트, 디메틸 테레프탈레이트, 메틸-p-톨루에이트, 및 메틸 벤조에이트 등이 포함된 디메틸 테레프탈레이트 제조공정의 부산물로부터 불순물이 포함된 메틸-4-포밀벤조에이트를 염으로 반응시켜 순수하게 분리하고, 상기 메틸-4-포밀벤조에이트를 제거한 혼합물에서 디메틸 테레프탈레이트를 순수하게 분리해낼 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

p-자일렌을 출발물질로 사용하여 산화 반응 및 에스테르화 반응을 통한 디메틸 테레프탈레이트(DMT)의 제조시 생성되는 반응부산물로부터 메틸-4-포밀벤조에이트(MFB) 및 DMT를 각각 순수하게 분리하는 방법에 있어서,

(a) MFB 60~90중량%, DMT 5~30중량%, 메틸-p-톨루에이트(methyl-p-toluate: MPT) 3~8중량%, 및 메틸 벤조에이트(methylbenzoate: MBZ) 1~3중량%를 포함하는 DMT 제조공정의 반응부산물에 물(H₂O)을 가하고 80~95℃의 온도에서 용융시킨 후 중아황산나트륨(Na₂S₂O₅)과 반응시켜 MFB 나트륨염을 생성시키는 단계;

(b) 상기 (a) 단계의 반응용액을 여과하여 고상의 DMT를 분리한 후, 정제 및 회수하는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계에서 얻은 여액에 염기를 가하여 MFB 나트륨염을 분해시킨 후, 생성된 MFB를 유기용제로 정제 및 회수하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 DMT 제조공정의 부산물로부터 MFB 및 DMT를 분리회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계는

(c1) 상기 (b) 단계에서 얻은 여액을 냉각 및 여과하여 고상의 MFB 나트륨염을 분리하는 단계;

(c2) 상기 (c1) 단계에서 얻은 여액에 유기용제를 투입하여 여액중의 불순물을 추출하는 단계; 및

(c3) 상기 (c2) 단계에서 얻은 수층에 (c1) 단계에서 얻은 MFB 나트륨염을 용해시키고 염기를 가하여 MFB 나트륨염을 분해시킨 후, 생성된 MFB를 유기용제로 추출 및 회수하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 DMT 제조공정의 부산물로부터 MFB 및 DMT를 분리회수하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 방법은

(d) (c) 단계에서 얻은 수층으로부터 H₂O를 제거하여 순수한 아황산나트륨(Na₂SO₃)을 회수하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 DMT 제조공정의 부산물로부터 MFB 및 DMT를 분리회수하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 Na₂S₂O₅의 사용량은 상기 MFB 당량에 대하여 0.5~1.0당량인 것을 특징으로 하는 DMT 제조공정의 부산물로부터 MFB 및 DMT를 분리회수하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 염기는 NaOH 또는 Na₂CO₃이고, 그 사용량은 상기 MFB 당량에 대하여 1.0~3.0당량인 것을 특징으로 하는 DMT 제조공정의 부산물로부터 MFB 및 DMT를 분리회수하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유기용제는 톨루엔 또는 메틸렌 클로라이드인 것을 특징으로 하는 DMT 제조공정의 부산물로부터 MFB 및 DMT를 분리회수하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 여과온도는 70~95℃인 것을 특징으로 하는 DMT 제조공정의 부산물로부터 MFB 및 DMT를 분리회수하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 분해반응온도는 5~15℃인 것을 특징으로 하는 DMT 제조공정의 부산물로부터

MFB 및 DMT를 분리회수하는 방법.

명세서

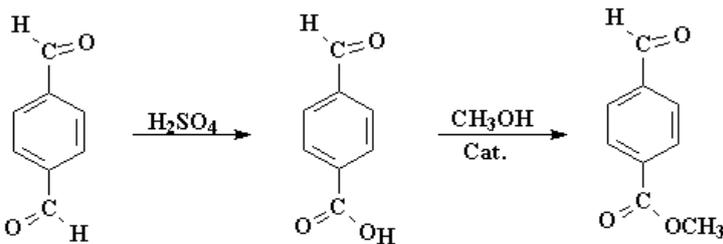
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 디메틸 테레프탈레이트 제조공정의 부산물로부터 메틸-4-포밀벤조에이트와 디메틸 테레프탈레이트의 분리회수방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 메틸-4-포밀벤조에이트(methyl-4-formylbenzoate: 이하 MFB라 함), 디메틸 테레프탈레이트(dimethyl terephthalate: 이하 DMT라 함), 메틸-p-톨루에이트(methyl-p-toluate: 이하 MPT라 함), 및 메틸 벤조에이트(methylbenzoate: 이하 MBZ라 함) 등이 포함된 DMT 제조 부산물로부터 MFB 및 DMT를 각각 순수하게 분리하여 회수하는 방법에 관한 것이다.
- <2> MFB는 백색의 결정으로 특유의 알데히드 냄새가 나며, 아세톤, 톨루엔, 메틸렌클로라이드 등에 용해되는 성질을 가지고 있으며, 그 자체로는 형광증백제, 방향제 등의 원료와 p-아미노벤조산 등 고부가가치화 물질의 원료 물질로 사용되고 있다.
- <3> 이와 같은 MFB를 제조하는 통상적인 방법을 하기 반응식 1에 나타내었다.

반응식 1



테레프탈알데히드 4-포밀벤조산 MFB

- <4>
- <5> 상기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 기존의 통상적인 방법으로 MFB를 제조하기 위해서는 먼저 테레프탈알데히드를 황산축매하에서 4-포밀벤조산으로 전환시킨 후, 다시 산 축매 하에서 메탄올을 부가시켜 합성한다. 그러나 이와 같은 방법은 반응 초기 물질인 테레프탈알데히드가 고가이고, 4-포밀벤조산 제조후에 황산을 제거해야하는 등 부가 처리가 필요하며, 이로 인해 분리 및 정제시 수율 저하 등이 발생하고, 이를 다시 메탄올 부가반응시 축매사용이 요구되어 목적 화합물의 제조 비용이 상승하는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

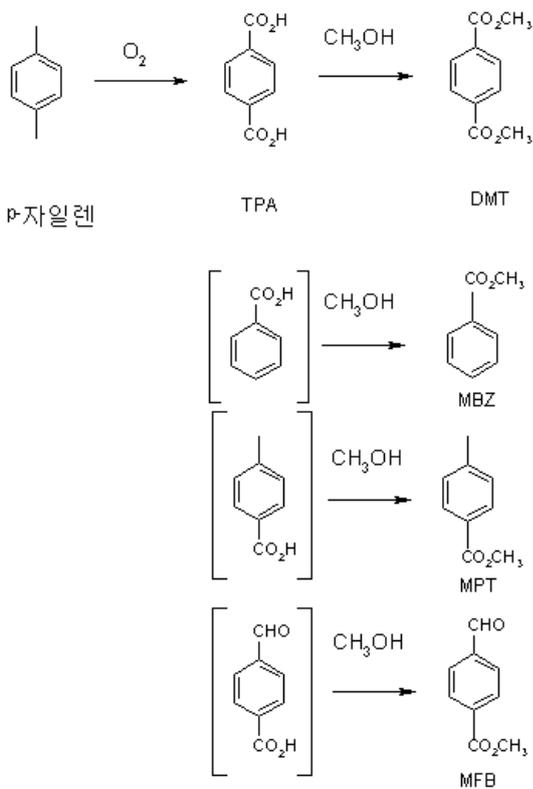
- <6> 이에 본 발명에서는 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 다양한 연구를 거듭한 결과, DMT 제조공정의 부산물로부터 불순물이 포함된 MFB를 염으로 반응시켜 순수하게 분리하고, 상기 MFB를 제거한 혼합물에서 DMT를 순수하게 분리 및 회수할 수 있었고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.
- <7> 따라서, 본 발명의 목적은 DMT 제조공정에서 발생하는 부산물로부터 간단한 정제과정을 통하여 저비용으로 활용 가치가 높은 고순도의 MFB 및 DMT를 각각 분리회수하는 방법을 제공하는데 있다.
- <8> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 DMT 제조공정의 부산물로부터 MFB와 DMT의 분리회수방법은:
- <9> p-자일렌(p-xylene)을 출발물질로 사용하여 산화 반응 및 에스테르화 반응을 통한 DMT의 제조시 생성되는 반응 부산물로부터 MFB 및 DMT를 각각 순수하게 분리회수하는 방법에 있어서,
- <10> (a) MFB 60~90중량%, DMT 5~30중량%, MPT 3~8중량%, 및 MBZ 1~3중량%를 포함하는 DMT 제조공정의 반응부산물에 물(H₂O)을 가하고 80~95℃의 온도에서 용융시킨 후 중아황산나트륨(Na₂S₂O₅)과 반응시켜 MFB 나트륨염을 생성시키는 단계;

- <11> (b) 상기 (a) 단계의 반응용액을 여과하여 고상의 DMT를 분리한 후, 정제 및 회수하는 단계; 및
- <12> (c) 상기 (b) 단계에서 얻은 여액에 염기를 가하여 MFB 나트륨염을 분해시킨 후, 생성된 MFB를 유기용제로 정제 및 회수하는 단계;
- <13> 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <14> 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- <15> 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 MFB, DMT, MPT 및 MBZ 등이 포함된 DMT 제조공정의 부산물로부터 간단한 정제 과정을 통하여 저비용으로 활용가치가 높은 고순도의 MFB 및 DMT를 각각 분리회수하는 방법이 제공된다.
- <16> 본 발명에 따른 DMT 제조공정의 부산물은 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같은 제조과정에서 생성되는 부산물의 혼합물이다.

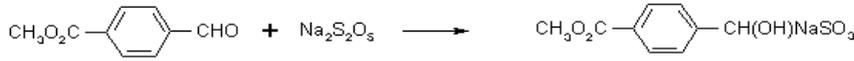
반응식 2



- <17>
- <18> p-자일렌의 액상 산화반응을 통해서 생성된 산화 반응물 중에는 테레프탈산(terephthalic acid; 이하 TPA라 함) 외에 각종 불순물이 함유되어 있으며, 특히 반응 중간 생성물인 p-포밀벤조산이 상당량 함유되어 있다. 상기 TPA는 과잉의 메탄올로 에스테르화시켜 DMT로 전환시킨 후 고온 분리하여 고체상의 생성물로 분리한다. 한편, 4-포밀벤조산은 메탄올로 인해 MFB 부산물이 생성된다.
- <19> 이와 같은 DMT의 제조 과정에서 생성되는 부산물 성분은 DMT의 제조공정에 따라 달라질 수 있으나, DMT 제조 반응속도를 충분히 증가시키는 경우 얻어지는 부산물의 혼합물을 분석하면 MFB 60~90중량%, DMT 5~30중량%, MPT 3~8중량%, MBZ 1~3중량%이다. 세계적으로는 이스트만 코닥(Eastman Kodak), 듀퐁(DuPont), SK케미칼 등이 이와 같은 DMT 제조공정을 채택하고 있으며, 발생하는 부산물은 일반적으로 폐기되거나 극히 일부만 활용되고 있는 실정이다.
- <20> 한편, 이와 관련하여, 한국 특허공개 제2003-70824호에는 DMT 제조공정의 부산물의 혼합물로부터 p-아미노벤조산을 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 부산물의 주요성분인 MFB 및 DMT를 순수하게 분리하는 방법에 대해서는 기술되어 있지 않다.

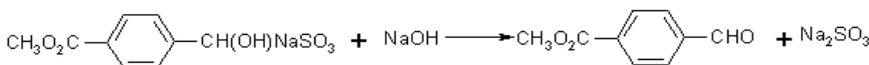
<21> 따라서, 본 발명에서는 p-자일렌을 출발물질로 사용하여 산화 반응 및 에스테르화 반응을 통한 DMT의 제조시 생성되는 반응부산물로부터 MFB 및 DMT를 각각 순수하게 분리회수하기 위하여, 우선 상기 반응식 2에 나타난 DMT 제조공정의 부산물, 즉 MFB 60~90중량%, DMT 5~30중량%, MPT 3~8중량%, MBZ 1~3중량%를 포함하는 DMT 제조공정의 반응부산물에 물(H₂O)을 가하고 80~95℃의 온도로 가열하여 용융시키고, 여기에 중아황산나트륨(sodium metabisulfite: Na₂S₂O₅)을 투입하여 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이 반응시켜 MFB 나트륨염(MFB-Na-salt)을 생성시킨다.

반응식 3



- <22>
- <23> 이때, 상기 중아황산나트륨의 사용량은 상기 MFB 당량에 대하여 0.5~1.0당량인 것이 좋고, 과량으로 사용하는 경우 아황산 가스가 많이 발생되는 한편 MFB 나트륨염의 전환을 증가는 미미하여 비경제적이다.
- <24> 이렇게 하여 생성된 MFB 나트륨염은 고상으로 존재하는데, 상기 반응물에 물을 추가 투입하고 고온으로 유지시켜 MFB 나트륨염이 완전히 녹도록 충분한 시간동안 교반시킨다. 충분한 교반 후, 상기 MFB 나트륨염은 수용액 상태로 존재하며, 여기에 잔존하는 고체는 DMT이다. 이러한 상태의 반응물을 고온으로 유지한 채 여과하여 고상의 DMT를 걸러낸다.
- <25> 이때, 상기 여과온도는 MFB 나트륨염은 수용액상태로 존재하고 DMT 만이 고체 상태로 존재하도록 70~95℃, 좀더 바람직하게는 85℃인 것이 좋다. 또한, 여과는 충분한 순환이 가능하여 반응물 전체가 3회 이상 여과되도록 충분히 실시하여 불용성의 DMT가 전량 얻어지도록 하는 것이 바람직하다. 이렇게 하여 얻어진 DMT는 소량의 물과 메탄올로 씻어 다른 불순물을 제거하고 고순도의 DMT를 회수한다.
- <26> 한편, 상기 여과과정에서 얻어진 여액은 저온으로 유지하여 MFB 나트륨염을 고체로 생성시킨다. 이와 같이 고체로 생성된 MFB 나트륨염은 여과하여 회수하고, 여액은 유기용제를 사용하여 잔여 불순물을 추출한다. 여기서, 상기 여과과정에서 얻은 MFB 나트륨염 결정은 소량의 유기용제를 사용하여 불순물을 제거한 후 상기에서 불순물을 제거한 여액과 합친다.
- <27> 이때 사용되는 유기용제는 톨루엔(toluene), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride)등 불순물을 제거할 수 있는 용제가 바람직하며, 메틸렌 클로라이드가 더 바람직하다.
- <28> 이로부터 얻어진 MFB 나트륨염 고체 및 여액에 유기용제를 투입하고 염기, 바람직하게는 가성소다(NaOH) 또는 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 천천히 가하여 하기 반응식 4에 나타난 바와 같이 MFB 나트륨염 분해반응을 거쳐 MFB를 회수한다.

반응식 4



- <29>
- <30> 여기서, 상기 염기는 부반응을 최소화하기 위하여 충분한 시간을 두고 천천히 투입하며, 반응기 온도는 약 5~15℃로 유지하는 것이 좋다. 상기 염기의 사용량은 MFB 당량당 1.0~3.0당량, 바람직하게는 1.0~1.5당량인 것이 좋다. 상기 염기의 사용량이 적을 경우 분해 반응이 완전히 진행되지 않고 반응 시간이 지연되며 MFB 회수율이 저하된다.
- <31> 상술한 바에 따라 염기 투입을 완료하고 충분히 교반한 후, 용제층을 분리하고 용제를 증발시켜 순수한 MFB를 얻는다. 한편, 상기 용제층과 분리된 수용액으로부터는 수분을 제거하여 고순도의 아황산나트륨(Na₂SO₃)을 분리한다.
- <32> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <33> [실시예 1]
- <34> DMT 제조공정 부산물인 MFB 75중량%, DMT 17중량%, MPT 5중량%, MBZ 1중량% 및 기타 미량의 불순물을 포함하는

혼합물 100중량부에 대하여 물 200중량부를 투입한 후 80~85℃로 가열하여 용융시킨다. 충분한 시간동안 교반한 후, 여기에 상기 MFB 당량에 대하여 0.75당량의 중아황산나트륨을 투입하여 MFB 나트륨염으로 전환시킨다. 이때 MFB 나트륨염을 99% 수율로 획득하였다.

<35> 상기 반응물에 600중량부의 물을 추가 투입하고 80~85℃로 유지하여 MFB 나트륨염을 완전히 용해시킨 후 여과하여 DMT 결정을 수득하였다. 이로부터 얻어진 DMT를 85℃의 물 40중량부와 메탄올 40중량부로 씻어내어, 순도 98%, 수율 96%의 DMT를 얻어냈다.

<36> 한편, 여과 후 DMT를 제거한 여액은 10℃로 냉각시켜 MFB 나트륨염으로 고체화시킨 후 여과하였다. 여과된 MFB 나트륨염 고체는 메틸렌 클로라이드 40중량부로 씻어서 불순물을 제거하고, 여액은 메틸렌 클로라이드 40중량부를 투입하여 불순물을 제거하고 수층만 회수하여 상기에서 얻은 MFB 나트륨염과 합친다.

<37> 이로부터 얻은 MFB 나트륨염 수용액에 메틸렌 클로라이드 40중량부를 넣고 알카리인 30% 가성소다 1.05당량을 2시간에 걸쳐 천천히 투입하였다. 이때 반응온도는 10℃로 유지하였으며, 이로부터 순도 99%, 수율 95.7%의 MFB를 수득하였다.

<38> 한편, 상기 MFB를 회수한 후 폐수에서 H₂O를 제거하여 70% 수율로 Na₂SO₃를 회수하였다.

<39> [실시예 2]

<40> 메틸렌 클로라이드 대신 톨루엔을 동량 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 MFB를 획득하였다. 이때, DMT의 순도는 98%, 수율은 95%이었으며, MFB의 순도는 99%, 수율은 95.1%이었다.

발명의 효과

<41> 이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 MFB 및 DMT 분리회수방법은 기존에 알려진 바 없는 새로운 공정으로서, DMT 제조공정에서 부생하는, 종래에는 대부분 폐기되고 일부 한정적인 용도로만 사용되던 부산물로부터 고부가가치 물질인 MFB와 DMT를 간단한 분리과정을 통하여 분리/회수할 수 있다. 또한, 기존의 MFB 제조방법의 제조비용 상승의 문제를 해결하고, 활용가치가 극미한 부산물을 활용하여 고부가가치가 가능한 MFB 및 DMT를 고순도로 분리/정제할 수 있는 장점이 있다.