

명세서

발명의 명칭: 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법

기술분야

- [1] 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 프탈산계 화합물로부터 직접 프탈로니트릴계 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 프탈로니트릴계 화합물은 섬유-형성 선형 중합체의 제조에서 중간체로 사용되는 중요한 화합물이다. 또한, 프탈로니트릴계는 아민, 산-아미드 및 복합 질소염료 등 다양한 정밀화학 제품의 유기합성 중간체로 사용되며, 그 외에도 가소제, 알키드 수지 개질제, 살충제 등에 사용되는 고부가가치 원료이다.
- [3] 종래에는 산화축매의 존재 하에서 자일렌 화합물을 암모니아 및 산소 함유 기체와 접촉 및 탈수반응시켜 프탈로니트릴계 화합물을 제조하였다. 그러나, 이러한 방법은 유해한 화학물질인 암모니아 기체를 사용하고, 고온, 고압에서 축매의 존재 하에 수행되는 암모산화(ammoxidation) 반응이므로 공정이 복잡하며, 고비점 불순물을 증류를 통해 정제, 분리해야 하므로 부산물 제거가 어려운 문제점이 있다. 또한, 이러한 종래의 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법은 암모산화 반응에 사용되는 축매의 종류, 산소 함유 기체 비율에 따라 생성물의 수율이 달라지고, 반응 온도에 따라 전구물질인 자일렌 화합물의 전환율이 변동되어 공정의 제어가 어렵다.
- [4] 따라서, 경제적이고 친환경적인 방법으로 고순도의 프탈로니트릴계 화합물을 제조하는 공정에 대한 요구가 증대되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 명세서의 일 목적은 프탈산계 화합물로부터 프탈로니트릴계 화합물을 직접 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [6] 또한, 본 명세서의 다른 일 목적은 친환경적인 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

기술적 해결방법

- [7] 일 측면에 따르면, (a) 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 (b) 단계는 상기 니트릴계 화합물의 초임계 조건 하에서 수행되는, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법이 제공된다.
- [8] 일 실시예에 있어서, 상기 프탈산계 화합물은 이소프탈산, 테레프탈산 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [9] 일 실시예에 있어서, 상기 니트릴계 화합물은 시안화수소, 아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 피발로니트릴,

숙시노니트릴, 푸마로니트릴, 크로토니트릴 및 벤조니트릴로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

- [10] 일 실시예에 있어서, 상기 니트릴계 화합물은 아세토니트릴일 수 있다.
- [11] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 혼합물은 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물로 구성될 수 있다.
- [12] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 상기 니트릴계 화합물의 함량은 상기 프탈산계 화합물 1중량부 기준으로 1~500중량부일 수 있다.
- [13] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 상기 혼합물의 수분 함량은 6,000 ppm 미만일 수 있다.
- [14] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 260~350°C, 40~200 bar의 조건에서 수행될 수 있다.
- [15] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 1~500분 동안 수행될 수 있다.
- [16] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계 이후, (c) 상기 (b) 단계의 생성물을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [17] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 분리된 잔부 화합물을 상기 (a) 단계에 재사용할 수 있다.

발명의 효과

- [18] 일 측면에 따르면, 프탈산계 화합물로부터 프탈로니트릴계 화합물을 직접 제조할 수 있다.
- [19] 다른 일 측면에 따르면, 친환경적으로 프탈로니트릴계 화합물을 제조할 수 있다.
- [20] 본 명세서 기재사항의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 명세서의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [21] 이하에서는 일 실시예를 참조하여 본 명세서의 일 측면을 설명하기로 한다. 그러나 본 명세서의 기재사항은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 본 명세서의 실시를 위한 각 내용을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없거나 당해 분야에서 널리 알려진 부분은 생략하였다.
- [22] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [23] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리

기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다. 또한, 본 명세서에서 복수의 수치적 값의 예시가 기재되었을 때, 명시적으로 이들의 사잇값을 제외한다는 기재가 없는 한 이러한 예시는 그 사잇값을 포함할 수 있다. 예를 들어, " x_1, x_2, x_3 또는 x_4 "는 " $x_1 \sim x_2$ ", " $x_1 \sim x_3$ ", " $x_1 \sim x_4$ ", " $x_2 \sim x_3$ ", " $x_2 \sim x_4$ ", " $x_3 \sim x_4$ "의 범위를 포함할 수 있다.

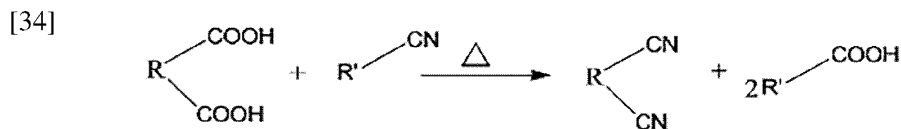
- [24] 본 명세서에서 "초임계 조건(supercritical condition)"이란, 상평형곡선(phase equilibrium curve)의 말단점인 임계점(critical point) 이상의 조건을 만족하는 상태를 의미한다. 예를 들어, 화합물 A의 임계 온도가 T_c 이고, 임계 압력이 P_c 이면, 화합물 A의 초임계 조건은 온도가 T_c 이상이고, 압력이 P_c 이상인 상태를 의미한다.
- [25] 이하, 본 명세서의 일 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [26] 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법
- [27] 일 측면에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법은, (a) 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 (b) 단계는 상기 니트릴계 화합물의 초임계 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [28] 상기 프탈산계 화합물은 방향족 고리와 2이상의 카르복시기를 가지는 화합물일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 프탈산계 화합물은 이소프탈산, 테레프탈산 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [29] 상기 니트릴계 화합물은 시안화수소, 아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 피발로니트릴, 숙시노니트릴, 푸마로니트릴, 크로토니트릴 및 벤조니트릴로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 니트릴계 화합물이 시안화수소이면 상기 (b) 단계는 183.5°C 이상, 50 bar 이상의 조건에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 아세토니트릴이면 상기 (b) 단계는 272°C 이상, 48.7 bar 이상의 조건에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 아크릴로니트릴이면 상기 (b) 단계는 267°C 이상, 46 bar 이상의 조건에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 부티로니트릴이면 상기 (b) 단계는 309°C 이상, 37.8 bar 이상에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 이소부티로니트릴이면 상기 (b) 단계는 336°C 이상, 40 bar 이상에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 피발로니트릴이면 상기 (b) 단계는 343°C 이상, 34.4 bar 이상의 조건에서 수행될 수 있다. 그 외에 상기 니트릴계 화합물의 종류에 따라 상기 (b) 단계의 조건은 변동될 수 있다. 따라서 상기 조건들은 모두 예시적인 것이며, 본 명세서의 범위를 제한하는 것은 아니다. 상기 니트릴계 화합물은 용매이자 반응물일 수 있다.
- [30] 상기 (b) 단계에서, 상기 혼합물은 암모니아, 고농도 산소 또는 촉매 등의

별도의 첨가제 없이 반응이 수행될 수 있다. 상기 (b) 단계의 반응이 별도의 첨가제 없이 수행될 수 있으므로 상기 (a) 단계의 혼합물이 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물로 구성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 혼합물은 니트릴계 화합물 용매에 고체상인 프탈산계 화합물을 용해시킨 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [31] 상기 (a) 단계에서, 상기 니트릴계 화합물의 함량은 상기 프탈산계 화합물 1중량부 기준으로 1~500중량부일 수 있다. 예를 들어, 상기 니트릴계 화합물의 함량은 상기 프탈산계 화합물 1중량부 기준으로 1중량부, 5중량부, 10중량부, 15중량부, 20중량부, 25중량부, 30중량부, 35중량부, 40중량부, 45중량부, 50중량부, 55중량부, 60중량부, 65중량부, 70중량부, 75중량부, 80중량부, 85중량부, 90중량부, 95중량부, 100중량부, 105중량부, 110중량부, 115중량부, 120중량부, 125중량부, 130중량부, 135중량부, 145중량부, 150중량부, 155중량부, 160중량부, 165중량부, 170중량부, 175중량부, 180중량부, 185중량부, 190중량부, 195중량부, 200중량부, 205중량부, 220중량부, 225중량부, 220중량부, 225중량부, 230중량부, 235중량부, 245중량부, 250중량부, 255중량부, 260중량부, 265중량부, 270중량부, 275중량부, 280중량부, 285중량부, 290중량부, 295중량부, 300중량부, 305중량부, 330중량부, 335중량부, 320중량부, 325중량부, 330중량부, 335중량부, 345중량부, 350중량부, 355중량부, 360중량부, 365중량부, 370중량부, 375중량부, 380중량부, 385중량부, 390중량부, 395중량부, 400중량부, 405중량부, 440중량부, 445중량부, 420중량부, 425중량부, 430중량부, 435중량부, 445중량부, 450중량부, 455중량부, 460중량부, 465중량부, 470중량부, 475중량부, 480중량부, 485중량부, 490중량부, 495중량부 또는 500중량부일 수 있으며, 이들의 중간 범위를 포함할 수 있다. 상기 니트릴계 화합물의 함량이 상기 프탈산계 화합물의 함량 대비 많을수록 생성물의 순도가 상승할 수 있으나, 상기 니트릴계 화합물이 과도하게 많으면 경제적인 측면에서 불리할 수 있다.

- [32] 상기 (a) 단계에서, 상기 혼합물의 수분 함량은 6,000 ppm 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물의 수분 함량은 6,000 ppm 미만, 5,000 ppm 미만, 4,000 ppm 미만, 3,000 ppm 미만, 2,000 ppm 미만, 1,000 ppm 미만, 750 ppm 미만, 500 ppm 미만 또는 250 ppm 미만일 수 있다. 상기 혼합물의 수분 함량이 낮을수록 생성물의 순도가 향상될 수 있다.

- [33] 상기 (b) 단계의 반응은 카르복시기와 니트릴기의 직접 치환반응을 통한 디니트릴화(di-nitrilation)일 수 있고, 그의 일 예시는 아래 반응식과 같이 표현될 수 있다.



- [35] 상기 반응식에서, R은 페닐렌 등 방향족 고리이고 R'은 탄소 수가 1~20인

알킬기일 수 있고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기 등일 수 있다.

- [36] 상기 (b) 단계의 온도 및 압력 조건이 상기 니트릴계 화합물의 임계점 이상이면 반응이 수행될 수 있다. 상기 (b) 단계는 260~350°C, 40~200 bar의 조건에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 (b) 단계는 반응 온도 260°C, 265°C, 270°C, 275°C, 280°C, 285°C, 290°C, 295°C, 300°C, 305°C, 310°C, 315°C, 320°C, 325°C, 330°C, 335°C, 340°C, 345°C 또는 350°C에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 (b) 단계는 반응 압력 40 bar, 45 bar, 50 bar, 55 bar, 60 bar, 65 bar, 70 bar, 75 bar, 80 bar, 85 bar, 90 bar, 95 bar, 100 bar, 105 bar, 110 bar, 115 bar, 120 bar, 125 bar, 130 bar, 135 bar, 140 bar, 145 bar, 150 bar, 155 bar, 160 bar, 165 bar, 170 bar, 175 bar, 180 bar, 185 bar, 190 bar, 195 bar 또는 200 bar에서 수행될 수 있다. 상기 (b) 단계의 반응 온도가 과도하게 낮으면 생성물의 순도가 하락하거나, 반응이 수행되지 않을 수 있고, 반응 온도가 과도하게 높으면 부산물 생성이 증가하여 순도가 하락할 수 있다. 상기 (b) 단계의 반응 압력이 과도하게 낮으면 반응이 수행되지 않을 수 있고, 반응 압력이 과도하게 높으면 안전성이 나빠질 수 있다.
- [37] 상기 (b) 단계는 1~500분 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 (b) 단계는 1분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분, 35분, 40분, 45분, 50분, 55분, 60분, 65분, 70분, 75분, 80분, 85분, 90분, 95분, 100분, 105분, 110분, 115분, 120분, 125분, 130분, 135분, 145분, 150분, 155분, 160분, 165분, 170분, 175분, 180분, 185분, 190분, 195분, 200분, 205분, 220분, 225분, 220분, 225분, 230분, 235분, 245분, 250분, 255분, 260분, 265분, 270분, 275분, 280분, 285분, 290분, 295분, 300분, 305분, 330분, 335분, 320분, 325분, 330분, 335분, 345분, 350분, 355분, 360분, 365분, 370분, 375분, 380분, 385분, 390분, 395분, 400분, 405분, 440분, 445분, 420분, 425분, 430분, 435분, 445분, 450분, 455분, 460분, 465분, 470분, 475분, 480분, 485분, 490분, 495분 또는 500분 동안 수행될 수 있으며, 이들의 중간 범위를 포함할 수 있다. 상기 (b) 단계의 반응 시간이 증가할수록 생성물의 순도가 상승할 수 있으나, 반응 시간이 과도하게 길면 생산성이 저하될 수 있다.
- [38] 상기 (b) 단계 이후, (c) 상기 (b) 단계의 생성물을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 (c) 단계의 분리는 생성된 프탈로니트릴계 화합물과 잔부 화합물로 분리하는 것일 수 있고, 증류분리 등 공지된 다양한 방법에 따라 수행될 수 있다. 상기 잔부 화합물은, 예를 들어, 미반응 프탈산계 화합물, 미반응 니트릴계 화합물 및 프탈산계 화합물의 카르복시기 중 일부만 반응한 프탈산니트릴계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [39] 상기 (c) 단계에서 분리된 잔부 화합물을 상기 (a) 단계에 재사용할 수 있다. 일 실시예에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법은 촉매 등 별도의 첨가제 사용 없이 수행이 가능하여 상기 잔부 화합물을 별도 정제 없이 재사용할 수 있다.

- [40] 일 측면에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법은 생성물의 순도가 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상 또는 85% 이상일 수 있다.
- [41] 이하, 본 명세서의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 명세서의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 명세서의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [42] 실시예 1
- [43] 교반기가 구비된 1,000 mL의 반응기(autoclave)에 이소프탈산(isophthalic acid, IPA) 5중량부, 아세토니트릴(acetonitrile, ACN) 100중량부를 투입하여 반응계를 형성하였다. 상기 반응기의 내부에 2~3 bar의 압력으로 질소를 3회 치환하였다. 상압에서 상기 반응기를 400 rpm으로 교반하며 내부 온도를 280~300°C로 승온하였다. 반응 온도를 유지하며 4시간 동안 반응시켰고, 반응 압력은 70~100 bar였다. 반응이 종료된 후, 반응계를 실온까지 냉각하였다. 이후 반응계를 감압증류하여 아세토니트릴과 이소프탈로니트릴(isophthalonitrile, IPN)을 분리하였다. 아세토니트릴은 재사용하고, 이소프탈로니트릴은 기체크로마토그래피(Gas chromatography, GC)로 분석하여 생성물의 순도를 확인하였다.
- [44] 실시예 2
- [45] 교반기가 구비된 1,000 mL의 반응기에 이소프탈산 5중량부, 아세토니트릴 100중량부를 투입하여 반응계를 형성하였다. 상기 반응기의 내부에 2~3 bar의 압력으로 질소를 3회 치환하였다. 상압에서 상기 반응기를 400 rpm으로 교반하며 내부 온도를 290°C로 승온하였다. 반응 온도를 유지하며 1~6시간 동안 반응시켰고, 반응 압력은 90~95 bar였다. 반응이 종료된 후, 반응계를 실온까지 냉각하였다. 이후 반응계를 감압증류하여 아세토니트릴과 이소프탈로니트릴을 분리하였다. 아세토니트릴은 재사용하고, 이소프탈로니트릴은 기체크로마토그래피로 분석하여 생성물의 순도를 확인하였다.
- [46] 실시예 3
- [47] 교반기가 구비된 1,000 mL의 반응기에 이소프탈산 5중량부, 아세토니트릴 50~150중량부를 투입하여 반응계를 형성하였다. 상기 반응기의 내부에 2~3 bar의 압력으로 질소를 3회 치환하였다. 상압에서 상기 반응기를 400 rpm으로 교반하며 내부 온도를 290°C로 승온하였다. 반응 온도를 유지하며 4시간 동안 반응시켰고, 반응 압력은 90~95 bar였다. 반응이 종료된 후, 반응계를 실온까지 냉각하였다. 이후 반응계를 감압증류하여 아세토니트릴과 이소프탈로니트릴을 분리하였다. 아세토니트릴은 재사용하고, 이소프탈로니트릴은 기체크로마토그래피로 분석하여 생성물의 순도를 확인하였다.
- [48] 실시예 4
- [49] 교반기가 구비된 1,000 mL의 반응기에 이소프탈산 5중량부, 아세토니트릴

100중량부를 투입하여 반응계를 형성하였다. 상기 반응기의 내부에 2~3 bar의 압력으로 질소를 3회 치환하였다. 상기 반응계의 수분 함량을 260~6,000 ppm으로 조절하였다. 상압에서 상기 반응기를 400 rpm으로 교반하며 내부 온도를 280°C로 승온하였다. 반응 온도를 유지하며 4시간 동안 반응시켰고, 반응 압력은 70~75 bar였다. 반응이 종료된 후, 반응계를 실온까지 냉각하였다. 이후 반응계를 감압증류하여 아세토니트릴과 이소프탈로니트릴을 분리하였다. 아세토니트릴은 재사용하고, 이소프탈로니트릴은 기체크로마토그래피로 분석하여 생성물의 순도를 확인하였다.

[50] 실시예 5

[51] 교반기가 구비된 1,000 mL의 반응기에 테레프탈산(terephthalic acid, TPA) 5중량부, 아세토니트릴 100중량부를 투입하여 반응계를 형성하였다. 상기 반응기의 내부에 2~3 bar의 압력으로 질소를 3회 치환하였다. 상압에서 상기 반응기를 400 rpm으로 교반하며 내부 온도를 280~290°C로 승온하였다. 반응 온도를 유지하며 4시간 동안 반응시켰고, 반응 압력은 75~95 bar였다. 반응이 종료된 후, 반응계를 실온까지 냉각하였다. 이후 반응계를 감압증류하여 아세토니트릴과 테레프탈로니트릴(terephthalonitrile, TPN)을 분리하였다. 아세토니트릴은 재사용하고, 테레프탈로니트릴은 기체크로마토그래피로 분석하여 생성물의 순도를 확인하였다.

[52] 상기 실시예 1 내지 5의 반응 조건과 생성물 순도를 아래 표 1에 정리하여 나타내었다.

[53] [표1]

구분	IPA (중량부)	TPA (중량부)	ACN (중량부)	교반 속도 (rpm)	반응 온도 (°C)	반응 압력 (bar)	반응 시간 (hr)	수분 함량 (ppm)	순도 (%)
실시예 1-1	5	0	100	400	280	70~75	4	-	76.3
실시예 1-2	5	0	100	400	290	90~95	4	-	80.5
실시예 1-3	5	0	100	400	300	95~100	4	-	79.7
실시예 2-1	5	0	100	400	290	90~95	1	-	68.0
실시예 2-2	5	0	100	400	290	90~95	4	-	80.5
실시예 2-3	5	0	100	400	290	90~95	6	-	81.8
실시예 3-1	5	0	50	400	290	90~95	4	-	70.8
실시예 3-2	5	0	100	400	290	90~95	4	-	80.5
실시예 3-3	5	0	150	400	290	90~95	4	-	79.9
실시예 4-1	5	0	100	400	280	70~75	4	260	79.2
실시예 4-2	5	0	100	400	280	70~75	4	400	75.2
실시예 4-3	5	0	100	400	280	70~75	4	6,000	57.8
실시예 5-1	0	5	100	400	280	75~80	4	-	82.5
실시예 5-2	0	5	100	400	290	90~95	4	-	86.9

[54] 실시예 1을 참고하면, 반응 온도가 높아지면 생성물인 이소프탈로니트릴의 순도가 상승하나, 반응 온도가 과도하게 높으면 부산물이 증가하여 오히려 순도가 하락하였다.

[55] 실시예 2를 참고하면, 반응 시간이 증가할수록 생성물인 이소프탈로니트릴의 순도가 상승하였다.

- [56] 실시예 3을 참고하면, 아세트니트릴 대비 이소프탈산의 양이 적을수록 생성물인 이소프탈로니트릴의 순도가 상승하는 경향을 확인하였다.
- [57] 실시예 4를 참고하면, 반응계 내의 수분 함량이 높을수록 부산물이 증가하여 생성물인 이소프탈로니트릴의 순도가 하락하였다.
- [58] 실시예 5를 참고하면, 이소프탈산 대신 테레프탈산을 사용하여 유사한 반응 메커니즘으로 테레프탈로니트릴의 제조가 가능함을 확인할 수 있다. 또한, 반응 온도가 높아지면 생성물인 테레프탈로니트릴의 순도가 상승하였다.
- [59] 상기 실시예 1 내지 실시예 5를 참조하면, 암모니아, 산촉매 등 유해 화합물질을 사용하는 종래의 암모산화 반응을 이용한 제조공정과 달리 본 명세서의 일 실시예는 별도의 촉매나 부가물 투입 없이 고체 프탈산계 화합물로부터 프탈로니트릴계 화합물을 높은 수율로 제조할 수 있다.
- [60] 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 실시예 5는 프탈산계 화합물인 이소프탈산 또는 테레프탈산을 반응물로, 유기 니트릴인 아세트니트릴을 용매이자 반응물로 사용하였다. 이들의 혼합물에 별도의 촉매나 부가물의 투입 없이 직접 가열하여 고온, 고압의 초임계상태(T_c : 275°C 이상, P_c : 48 bar 이상)를 형성하고, 산과 니트릴의 교환 반응을 유도하여 프탈로니트릴계 화합물을 직접 생성하였다.
- [61] 전술한 설명은 예시를 위한 것이며, 본 명세서의 기재사항이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 명세서의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [62] 본 명세서의 범위는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 명세서의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및
(b) 상기 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하고,
상기 (b) 단계는 상기 니트릴계 화합물의 초임계 조건 하에서 수행되는, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 프탈산계 화합물은 이소프탈산, 테레프탈산 또는 이들의 혼합물인, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 니트릴계 화합물은 시안화수소, 아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 피발로니트릴, 숙시노니트릴, 푸마로니트릴, 크로토니트릴 및 벤조니트릴로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 니트릴계 화합물은 아세토니트릴인, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 혼합물은 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물로 구성된, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서, 상기 니트릴계 화합물의 함량은 상기 프탈산계 화합물 1중량부 기준으로 1~500중량부인, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서, 상기 혼합물의 수분 함량은 6,000 ppm 미만인, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계는 260~350°C, 40~200 bar의 조건에서 수행되는, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계는 1~500분 동안 수행되는, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계 이후,
(c) 상기 (b) 단계의 생성물을 분리하는 단계를 더 포함하는, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 분리된 잔부 화합물을 상기 (a) 단계에 재사용하는,
프탈로니트릴계 화합물의 제조방법.