

명세서

발명의 명칭: 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템 및 이를 이용한 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법

기술분야

- [1] 프탈로니트릴계 화합물의 제조시스템 및 이를 이용한 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 프탈로니트릴계 화합물은 섬유-형성 선형 중합체의 제조에서 중간체로 사용되는 중요한 화합물이다. 또한, 프탈로니트릴계 화합물은 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 산화촉매의 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 촉매의 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 촉매의 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] 친환경적으로 프탈산계 화합물로부터 프탈로니트릴계 화합물을 직접 제조하는 방법과 그에 적합한 제조 시스템을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 일 측면에 따르면, 연속식 공정을 이용한 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템에 있어서, 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물을 포함하는 혼합물이 충전된 제1 반응부; 상기 제1 반응부와 연결된 제2 반응부; 및 상기 제2 반응부와 연결된 토출부를 포함하고, 상기 제2 반응부에서, 상기 제1 반응부 방향으로부터 상기 토출부 방향으로 유체 흐름이 존재하고, 상기 제2 반응부는 유체 흐름 방향의 길이가 유체 흐름 방향에 수직하는 평균 단면적 제곱근의 10배 이상인, 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템이 제공된다.
- [7] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 반응부와 제2 반응부의 사이에 압력조절부를 더

- 포함할 수 있다.
- [8] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 반응부, 제2 반응부 및 토출부 중 적어도 하나는 온도조절부를 더 구비할 수 있다.
- [9] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 반응부의 용량은 상기 제1 반응부의 용량 100부피부를 기준으로 1~50부피부일 수 있다.
- [10] 일 실시예에 있어서, 상기 유체 흐름의 유속은 상기 제1 반응부 용량의 0.01~1.00부피부/분의 속도로 조절될 수 있다.
- [11] 다른 일 측면에 따르면, 전술한 제조 시스템을 사용하는 방법에 있어서, (a) 상기 제1 반응부에 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물을 포함하는 혼합물을 투입하는 단계; (b) 상기 혼합물을 반응시키며 상기 제2 반응부로 이송하는 단계; 및 (c) 상기 토출부에서 프탈로니트릴계 화합물을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 (b) 단계는 상기 니트릴계 화합물의 초임계 조건 하에서 수행되는, 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법이 제공된다.
- [12] 일 실시예에 있어서, 상기 프탈산계 화합물은 이소프탈산, 테레프탈산 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [13] 일 실시예에 있어서, 상기 니트릴계 화합물은 시안화수소, 아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 피발로니트릴, 숙시노니트릴, 푸마로니트릴, 크로토니트릴 및 벤조니트릴로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [14] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 혼합물은 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물로 구성될 수 있다.
- [15] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 상기 니트릴계 화합물의 함량은 상기 프탈산계 화합물 1중량부 기준으로 1~500중량부일 수 있다.
- [16] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 상기 혼합물의 수분 함량은 6,000 ppm 미만일 수 있다.
- [17] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 260~350°C, 40~200 bar의 조건에서 수행될 수 있다.
- [18] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 1~500분 동안 수행될 수 있다.
- [19] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계는, 상기 토출부에서 수득한 생성물로부터 프탈로니트릴계 화합물을 분리정제하는 단계일 수 있다.
- [20] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 분리된 잔부 화합물을 상기 (a) 단계에 재사용할 수 있다.

발명의 효과

- [21] 일 측면에 따르면, 친환경적으로 프탈산계 화합물로부터 프탈로니트릴계 화합물을 직접 제조할 수 있다.
- [22] 다른 일 측면에 따르면, 프탈산계 화합물로부터 프탈로니트릴계 화합물을 제조하는 공정을 보다 효율적으로 수행할 수 있다.

- [23] 본 명세서의 일 측면의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 명세서의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 명세서의 비교예 1-2에 따라 제조된 생성물의 기체크로마토그래피 결과이고;
- [25] 도 2는 본 명세서의 실시예 1-2에 따라 제조된 생성물의 기체크로마토그래피 결과이고;
- [26] 도 3은 본 명세서의 일 구체예에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템을 간략하게 도시한 것이고;
- [27] 도 4는 본 명세서의 다른 일 구체예에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템을 간략하게 도시한 것이고;
- [28] 도 5는 본 명세서의 다른 일 구체예에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템을 간략하게 도시한 것이고;
- [29] 도 6은 본 명세서의 다른 일 구체예에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템을 간략하게 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [30] 이하에서는 첨부한 도면을 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 도면에서 본 명세서의 일 측면을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 명세서의 일 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [34] 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템
- [35] 일 측면에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템은, 연속식 공정을

이용한 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템에 있어서, 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물을 포함하는 혼합물이 충전된 제1 반응부(100); 상기 제1 반응부와 연결된 제2 반응부(200); 및 상기 제2 반응부와 연결된 토출부(300)를 포함하고, 상기 제2 반응부에서, 상기 제1 반응부(100) 방향으로부터 상기 토출부(300) 방향으로 유체 흐름이 존재하고, 상기 제2 반응부(200)는 유체 흐름 방향의 길이가 유체 흐름 방향에 수직하는 평균 단면적 제곱근의 10배 이상일 수 있다.

- [36] 상기 제1 반응부(100)는 탱크형 반응기일 수 있고, 교반 수단(미도시)을 구비할 수 있다. 상기 제1 반응부(100)에서 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물의 반응이 일차적으로 개시 및 수행될 수 있다.
- [37] 상기 프탈산계 화합물은 방향족 고리와 2이상의 카르복시기를 가지는 화합물일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 프탈산계 화합물은 이소프탈산, 테레프탈산 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [38] 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 제1 반응부(100) 및/또는 제2 반응부(200)에서 반응은 183.5°C 이상, 50 bar 이상의 조건에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 아세토니트릴이면 상기 제1 반응부(100) 및/또는 제2 반응부(200)에서 반응은 272°C 이상, 48.7 bar 이상의 조건에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 아크릴로니트릴이면 상기 제1 반응부(100) 및/또는 제2 반응부(200)에서 반응은 267°C 이상, 46 bar 이상의 조건에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 부티로니트릴이면 상기 제1 반응부(100) 및/또는 제2 반응부(200)에서 반응은 309°C 이상, 37.8 bar 이상에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 이소부티로니트릴이면 상기 제1 반응부(100) 및/또는 제2 반응부(200)에서 반응은 336°C 이상, 40 bar 이상에서 수행될 수 있다. 상기 니트릴계 화합물이 피발로니트릴이면 상기 제1 반응부(100) 및/또는 제2 반응부(200)에서 반응은 343°C 이상, 34.4 bar 이상의 조건에서 수행될 수 있다. 그 외에 상기 니트릴계 화합물의 종류에 따라 상기 제1 반응부(100) 및/또는 제2 반응부(200)에서 반응 조건은 변동될 수 있다. 따라서 상기 조건들은 모두 예시적인 것이며, 본 명세서 기재사항의 범위를 제한하는 것은 아니다. 상기 니트릴계 화합물은 용매이자 반응물일 수 있다.
- [39] 상기 제2 반응부(200)는 유체 흐름 방향의 길이가 유체 흐름 방향에 수직하는 방향 대비 큰 값을 가지는, 일종의 관형 반응기일 수 있다. 도 3 내지 도 6에는 상기 제2 반응부(200)와 가는 실선 화살표로 표기된 상기 유체 흐름 방향이 직선으로 도시되었으나 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 제2 반응부(200)와 유체의 흐름 방향은 직선 외에도 코일 형태 등의 곡선일 수 있다.
- [40] 본 명세서에서 제2 반응부(200)의 길이란, 상기 제1 반응부(100)와 연결된 일

단으로부터 상기 토출부(300)와 연결된 타 단까지 유체가 흐르는 거리를 의미한다.

[41] 본 명세서에서 제2 반응부(200)의 단면적이란, 상기 유체의 흐름 방향에 수직하는 면적을 의미한다.

[42] 본 명세서에서 "평균 단면적 제곱근"은 제2 반응부(200)의 단면적이 위치에 따라 불변하면 단면적의 제곱근 값을 의미할 수 있고, 상기 제2 반응부(200)의 단면적이 위치에 따라 변화하면 아래 수학적식에 따라 계산된 S_{sqr} 값일 수 있다.

[43] [수학적식]

[44]

$$S_{sqr} = \frac{\int_0^L \sqrt{A(x)} dx}{L}$$

[45] 상기 식에서, L은 제2 반응부(200)의 길이이고, A(x)는 상기 제1 반응부(100)와 연결된 일 단(0)으로부터 상기 토출부(300)와 연결된 타 단(L)까지의 지점(x)에 따른 단면적 값이고, S_{sqr} 는 상기 평균 단면적 제곱근 값을 의미한다.

[46] 상기 제2 반응부(200)의 길이는 평균 단면적 제곱근의 10배 이상, 예를 들어, 10배, 15배, 20배, 25배, 30배, 35배, 40배, 45배, 50배, 55배, 60배, 65배, 70배, 75배, 80배, 85배, 90배, 95배, 100배, 105배, 110배, 115배, 120배, 125배, 130배, 135배, 140배, 145배, 150배, 155배, 160배, 165배, 170배, 175배, 180배, 185배, 190배, 195배, 200배, 205배, 210배, 215배, 220배, 225배, 230배, 235배, 240배, 245배, 250배, 255배, 260배, 265배, 270배, 275배, 280배, 285배, 290배, 295배, 300배, 305배, 310배, 315배, 320배, 325배, 330배, 335배, 340배, 345배, 350배, 355배, 360배, 365배, 370배, 375배, 380배, 385배, 390배, 395배, 400배, 405배, 410배, 415배, 420배, 425배, 430배, 435배, 440배, 445배, 450배, 455배, 460배, 465배, 470배, 475배, 480배, 485배, 490배, 495배, 500배, 505배, 510배, 515배, 520배, 525배, 530배, 535배, 540배, 545배, 550배, 555배, 560배, 565배, 570배, 575배, 580배, 585배, 590배, 595배, 600배, 605배, 610배, 615배, 620배, 625배, 630배, 635배, 640배, 645배, 650배, 655배, 660배, 665배, 670배, 675배, 680배, 685배, 690배, 695배, 700배, 715배, 720배, 725배, 730배, 735배, 740배, 745배, 750배, 755배, 760배, 765배, 770배, 775배, 780배, 785배, 790배, 795배, 800배, 805배, 810배, 815배, 820배, 825배, 830배, 835배, 840배, 845배, 850배, 855배, 860배, 865배, 870배, 875배, 880배, 885배, 890배, 895배, 900배, 905배, 910배, 915배, 920배, 925배, 930배, 935배, 940배, 945배, 950배, 955배, 960배, 965배, 970배, 975배, 980배, 985배, 990배, 995배, 1,000배, 이들 중 두 값의 사이 범위 또는 1,000배 이상일 수 있고, 일 예로 10~1,000배일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [47] 상기 제2 반응부(200)의 길이가 상기 범위를 벗어나면 반응 온도 및/또는 반응 압력의 변동 제어가 불충분하여 생성물의 순도가 저하되거나, 공정에 과도한 시간이 소요되어 생산성이 저하될 수 있다.
- [48] 도 3은 이러한 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템을 간략하게 도시한 것으로, 탱크형 반응기인 제1 반응부(100)에 관형 반응기인 제2 반응부(200)를 연결하여 반응을 수행하고, 생성물을 토출부(300)에서 수득함으로써 반응 온도 및/또는 반응 압력의 변동으로 인하여 생성물의 순도가 저하되는 문제점을 개선할 수 있다. 상기 제1 반응부(100)와 제2 반응부(200)는 유량계 등의 밸브(미도시)를 사용하여 상기 제2 반응부(200)에 대한 상기 혼합물의 투입량(유량)을 조절할 수 있다.
- [49] 상기 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템에 대한 다른 일 예인 도 4를 참고하면, 상기 제1 반응부(100)와 제2 반응부(200)의 사이 및/또는 상기 제2 반응부(200)와 토출부(300) 사이에 압력조절부(400)를 더 포함할 수 있다. 상기 압력조절부(400)를 더 포함하면 반응 압력을 보다 정밀하게 제어할 수 있다.
- [50] 상기 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템에 대한 다른 일 예인 도 5를 참고하면, 상기 제1 반응부(100), 제2 반응부(200) 및 토출부(300) 중 적어도 하나는 온도조절부(120, 220, 320)를 더 구비할 수 있다. 상기 제1 반응부(100) 또는 제2 반응부(200)의 온도조절부(120, 220)는 각 반응부(100, 200)를 감싸는 형태로 고온의 반응 온도를 유지하는 데에 도움을 줄 수 있고, 상기 토출부(300)의 온도조절부(320)는 상기 토출부(300)의 전단에 위치하여 생성물의 냉각에 이용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [51] 상기 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템에 대한 다른 일 예인 도 6을 참고하면, 전술한 온도조절부(120, 220, 320) 중 적어도 하나와 압력조절부(400) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 온도조절부(320)와 압력조절부(400)의 위치는 상호 변경될 수 있다.
- [52] 상기 제2 반응부(200)의 용량은 상기 제1 반응부(100)의 용량 100부피부를 기준으로 1~50부피부, 예를 들어, 1부피부, 5부피부, 10부피부, 15부피부, 20부피부, 25부피부, 30부피부, 35부피부, 40부피부, 45부피부, 50부피부 또는 이들 중 두 값의 사이 범위일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 제2 반응부(200)의 용량이 상기 제1 반응부(100) 대비 과도하게 크면 공정 효율이 저하될 수 있고, 과도하게 작으면 반응 조건 제어에 의한 생성물 순도 향상 효과가 불충분할 수 있다.
- [53] 상기 유체 흐름의 유속은 상기 제1 반응부(100) 용량의 0.01~1.00부피부/분, 예를 들어, 0.01부피부/분, 0.05부피부/분, 0.10부피부/분, 0.15부피부/분, 0.20부피부/분, 0.25부피부/분, 0.30부피부/분, 0.35부피부/분, 0.40부피부/분, 0.45부피부/분, 0.50부피부/분, 0.55부피부/분, 0.60부피부/분, 0.65부피부/분, 0.70부피부/분, 0.75부피부/분, 0.80부피부/분, 0.85부피부/분, 0.90부피부/분, 0.95부피부/분, 1.00부피부/분 또는 이들 중 두 값의 사이 범위의 속도로 조절될

수 있다. 상기 유체 흐름의 유속이 상기 범위를 벗어나면 반응 시간이 과도하게 길어져 공정 효율이 저하되거나, 반응 시간이 과도하게 짧아져 생성물의 순도가 저하될 수 있다.

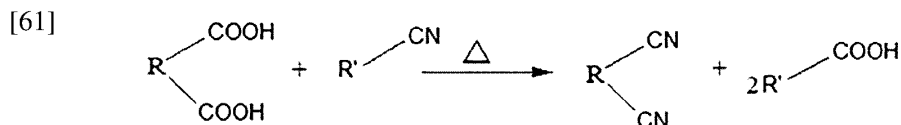
[54] 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법

- [55] 다른 일 측면에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법은, 전술한 제조 시스템을 사용하는 방법에 있어서, (a) 상기 제1 반응부(100)에 프탈산계 화합물 및 니트릴계 화합물을 포함하는 혼합물을 투입하는 단계; (b) 상기 혼합물을 반응시키며 상기 제2 반응부(200)로 이송하는 단계; 및 (c) 상기 토출부(300)로부터 프탈로니트릴계 화합물을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 (b) 단계는 상기 니트릴계 화합물의 초임계 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [56] 상기 제조방법은, 예를 들어, 제1 반응부(100)에 혼합물을 투입한 후 275~285°C로 승온하고, 90~95 bar의 반응 압력에 도달하면 일정 시간 동안 교반하며 반응시키고, 이를 제2 반응부(200)로 이송하며 추가로 반응시켜 토출부(300)에서 프탈로니트릴계 화합물을 수득하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [57] 상기 프탈산계 화합물 및 상기 니트릴계 화합물에 대해서는 전술한 바와 같으며, 상기 니트릴계 화합물의 종류에 따라 상기 (b) 단계의 반응 온도가 조절될 수 있다. 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 명세서 기재사항의 범위를 제한하는 것은 아니다. 상기 니트릴계 화합물은 용매이자 반응물일 수 있다.
- [58] 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, 140중량부, 145중량부, 150중량부, 155중량부, 160중량부, 165중량부, 170중량부, 175중량부, 180중량부, 185중량부,

190중량부, 195중량부, 200중량부, 205중량부, 210중량부, 215중량부, 220중량부, 225중량부, 230중량부, 235중량부, 240중량부, 245중량부, 250중량부, 255중량부, 260중량부, 265중량부, 270중량부, 275중량부, 280중량부, 285중량부, 290중량부, 295중량부, 300중량부, 305중량부, 310중량부, 315중량부, 320중량부, 325중량부, 330중량부, 335중량부, 340중량부, 345중량부, 350중량부, 355중량부, 360중량부, 365중량부, 370중량부, 375중량부, 380중량부, 385중량부, 390중량부, 395중량부, 400중량부, 405중량부, 410중량부, 415중량부, 420중량부, 425중량부, 430중량부, 435중량부, 440중량부, 445중량부, 450중량부, 455중량부, 460중량부, 465중량부, 470중량부, 475중량부, 480중량부, 485중량부, 490중량부, 495중량부, 500중량부 또는 이들 중 두 값의 사이 범위일 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.

[59] 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.

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



[62] 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.

[63] 상기 (b) 단계에서, 반응 온도를 전술한 범위에 따라 승온하고, 상기 제1 반응부(100), 제2 반응부(200) 및 토출부(300)의 압력을 전술한 반응 압력의 범위로 조절하여 반응 및 이송을 수행할 수 있다.

[64] 상기 (b) 단계에서, 상기 혼합물이 암모니아, 고농도 산소 또는 촉매 등의 별도의 첨가제를 포함하지 않고 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.

[65] 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, 350°C 또는 이들 중 두 값의 사이 범위에서 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, 200 bar 또는 이들 중 두 값의 사이 범위에서 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.

- [66] 상기 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템을 사용하면 반응 온도 및 압력을 보다 정밀하게 제어하여 최종 제품의 순도가 높고, 총 반응 시간을 낮추어 생산성이 우수할 수 있다.
- [67] 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, 140분, 145분, 150분, 155분, 160분, 165분, 170분, 175분, 180분, 185분, 190분, 195분, 200분, 205분, 210분, 215분, 220분, 225분, 230분, 235분, 240분, 245분, 250분, 255분, 260분, 265분, 270분, 275분, 280분, 285분, 290분, 295분, 300분, 305분, 310분, 315분, 320분, 325분, 330분, 335분, 340분, 345분, 350분, 355분, 360분, 365분, 370분, 375분, 380분, 385분, 390분, 395분, 400분, 405분, 410분, 415분, 420분, 425분, 430분, 435분, 440분, 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.
- [68] 상기 (c) 단계는, 상기 토출부(300)에서 수득한 생성물로부터 프탈로니트릴계 화합물을 분리정제하는 단계일 수 있다. 상기 분리정제는 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.
- [69] 상기 (c) 단계에서 분리된 프탈로니트릴계 화합물을 제외한 잔부 화합물을 상기 (a) 단계에 재사용할 수 있다. 본 명세서의 일 실시예에 따른 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법은 촉매 등 별도의 첨가제 사용 없이 수행이

가능하여 상기 잔부 화합물을 별도 정제 없이 재사용할 수 있다.

- [70] 상기 프탈로니트릴계 화합물의 제조 시스템을 사용하는 상기 프탈로니트릴계 화합물의 제조방법은 생성물의 순도가 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상 또는 95% 이상일 수 있다.
- [71] 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.
- [72] 반응기
- [73] 제1 반응기: 교반기가 구비된 용량 100부피부의 탱크형 반응기
- [74] 제2 반응기: 길이가 단면적 제곱근의 670배인 용량 6부피부의 관형 반응기
- [75] 비교예 1
- [76] 교반기가 구비된 제1 반응기에 이소프탈산(isophthalic acid; IPA) 5중량부, 아세토니트릴(acetonitrile; ACN) 100중량부를 투입하여 반응계를 형성하였다. 상기 제1 반응기의 내부에 2~3 bar의 압력으로 질소를 3회 치환하였다. 상압에서 상기 제1 반응기를 400 rpm으로 교반하며 내부 온도를 290°C로 승온하였다. 반응 온도를 유지하며 1~4시간 동안 반응시켰고, 반응 압력은 90~95 bar였다. 반응이 종료된 후, 반응계를 실온까지 냉각하였다. 이후 반응계를 감압증류하여 아세토니트릴과 이소프탈로니트릴(isophthalonitrile; IPN)을 분리하였다. 아세토니트릴은 재사용하고, 이소프탈로니트릴은 기체크로마토그래피(gas chromatography)로 분석하여 생성물의 순도를 확인하였다.
- [77] 비교예 2
- [78] 교반기가 구비된 제1 반응기에 테레프탈산(terephthalic acid; TPA) 5중량부, 아세토니트릴 100중량부를 투입하여 반응계를 형성하였다. 상기 제1 반응기의 내부에 2~3 bar의 압력으로 질소를 3회 치환하였다. 상압에서 상기 제1 반응기를 400 rpm으로 교반하며 내부 온도를 290°C로 승온하였다. 반응 온도를 유지하며 1~4시간 동안 반응시켰고, 반응 압력은 90~95 bar였다. 반응이 종료된 후, 반응계를 실온까지 냉각하였다. 이후 반응계를 감압증류하여 아세토니트릴과 테레프탈로니트릴(terephthalonitrile, TPN)을 분리하였다. 아세토니트릴은 재사용하고, 테레프탈로니트릴은 기체크로마토그래피로 분석하여 생성물의 순도를 확인하였다.
- [79] 실시예 1
- [80] 교반기가 구비된 제1 반응기에 이소프탈산 5중량부, 아세토니트릴 100중량부를 투입하였다. 상기 제1 반응기의 내부에 2~3 bar의 압력으로 질소를 3회 치환하였다. 상기 제1 반응기를 150 rpm으로 교반하며 제1 반응기 및 제2 반응기의 내부 온도를 275~285°C로 승온하였다. 반응 온도 275~285°C 및 반응 압력 90~95 bar를 유지하며 1시간 동안 반응시킨 후, 제2 반응기로 압력 및

유량을 제어하며 반응물을 이송시켰다. 상기 제2 반응기의 말단에서 수득한 생성물을 30분 간격으로 기체크로마토그래피 분석하여 순도를 확인하였다.

[81] 실시예 2

[82] 교반기가 구비된 제1 반응기에 테레프탈산 5중량부, 아세토니트릴 100중량부를 투입하였다. 상기 제1 반응기의 내부에 2~3 bar의 압력으로 질소를 3회 치환하였다. 상기 제1 반응기를 150 rpm으로 교반하며 제1 반응기 및 제2 반응기의 내부 온도를 280~300°C로 승온하였다. 반응 온도 280~300°C 및 반응 압력 70~100 bar를 유지하며 1시간 동안 반응시킨 후, 제2 반응기로 압력 및 유량을 제어하며 반응물을 이송시켰다. 상기 제2 반응기의 말단에서 수득한 생성물을 30분 간격으로 기체크로마토그래피 분석하여 순도를 확인하였다.

[83] 상기 비교예 및 실시예의 반응 조건과 생성물 순도를 아래 표 1에 정리하여 나타내었다. 또한, 비교예 1-2에 따라 제조된 생성물의 기체크로마토그래피 결과를 도 1에 나타내고, 실시예 1-2에 따라 제조된 생성물의 기체크로마토그래피 결과를 도 2에 나타내었다.

[84] [표1]

구분	IPA (중량부)	TPA (중량부)	ACN (중량부)	교반 속도 (rpm)	반응 온도 (°C)	반응 압력 (bar)	반응 시간 (hr)	순도 (%)
비교예 1-1	5	0	100	400	290	90~95	1	68.0
비교예 1-2	5	0	100	400	280	90~95	4	76.3
비교예 1-3	5	0	150	400	290	90~95	4	79.9
비교예 1-4	5	0	100	400	290	90~95	6	81.8
비교예 2-1	0	5	100	400	280	75~80	4	82.5
비교예 2-2	0	5	100	400	290	90~95	4	86.9
비교예 2-3	0	5	100	400	290	90~95	6	88.1
실시예 1-1	5	0	100	150	275	90~95	2	72.1
실시예 1-2	5	0	100	150	280	90~95	2	79.4
실시예 1-3	5	0	100	150	285	90~95	0.5	75.9
실시예 1-4	5	0	100	150	285	90~95	1	80.1
실시예 1-5	5	0	100	150	285	90~95	1.5	81.6
실시예 1-6	5	0	100	150	285	90~95	2	82.8
실시예 1-7	5	0	100	150	285	90~95	2.5	83.9
실시예 1-8	5	0	150	150	280	90~95	2	88.4
실시예 2-1	0	5	100	150	280	90~95	2	90.1
실시예 2-2	0	5	100	150	285	90~95	2.5	92.6
실시예 2-3	0	5	150	150	285	90~95	2	95.8

[85] 제1 반응기를 이용한 회분식 공정인 비교예 1과 제1 반응기 및 제2 반응기를 사용한 연속식 공정인 실시예 1을 비교하면, 동일한 반응물과 반응 온도에서 실시예 1의 반응 시간이 비교예 1 대비 절반에 불과하였음에도 순도가 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[86] 또한, 연속식 공정으로 테레프탈로니트릴을 제조한 실시예 2와 회분식 공정으로 테레프탈로니트릴을 제조한 비교예 2를 비교하면, 절반 내지 63%의 반응 시간만으로도 더 높은 순도의 테레프탈로니트릴의 제조가 가능함을

확인할 수 있다.

- [87] 실시예 1-1, 실시예 1-2 및 실시예 1-6을 참고하면, 반응 온도가 높을수록 생성물의 순도가 증가하며, 반응 온도 275°C에서는 미반응 이소프탈산이 일부 검출되었다.
- [88] 실시예 1-3 내지 실시예 1-7을 참고하면, 반응 시간이 증가할수록 생성물의 순도가 증가하며, 회분식 반응 대비 짧은 반응 시간에서도 높은 순도의 제품을 제조할 수 있었다.
- [89] 실시예 1-2 및 실시예 1-8을 참고하면, 니트릴계 화합물 대비 프탈산계 화합물의 함량이 높을수록 생성물의 순도가 높아지는 경향을 확인할 수 있다.
- [90] 상기 실시예 1 및 실시예 2를 참조하면, 암모니아, 산촉매 등 유해 화합물질을 사용하는 종래의 암모산화 반응을 이용한 제조공정과 달리 본 발명의 일 실시예는 별도의 촉매나 부가물 투입 없이 프탈산계 화합물로부터 프탈로니트릴계 화합물을 높은 수율로 제조할 수 있다. 또한, 연속식 공정을 이용하여 회분식 반응을 수행하는 비교예 대비 짧은 반응 시간으로 보다 높은 순도의 생성물을 제조할 수 있다.
- [91] 또한, 도 1 및 도 2를 참고하면, 중간체(3-CBA)가 15~20중량% 잔류하는 비교예와 달리, 실시예에서는 잔류하는 중간체(3-CBA)가 절반 이하로 감소하였다.
- [92] 구체적으로, 상기 실시예는 프탈산계 화합물인 이소프탈산 또는 테레프탈산을 반응물로, 유기 니트릴인 아세토니트릴을 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. 아울러 이러한 반응을 탱크형 반응기 및 관형 반응기로 나누어 수행함으로써 보다 짧은 시간에 높은 순도의 생성물을 제조하였다. 그 결과 최종 생성물의 정제와 분리가 보다 용이하였다.
- [93] 전술한 본 명세서의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 명세서의 일 측면이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 명세서에 기재된 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.
- [94] 본 명세서의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 명세서의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.
- [95] [부호의 설명]

WO 2022/092657**PCT/KR2021/014454**

- [96] 100: 제1 반응부
- [97] 200: 제2 반응부
- [98] 300: 토출부
- [99] 120, 220, 320: 온도조절부
- [100] 400: 압력조절부