

DMT 제조 과정에서 발생하는 MFB의 회수에 관한 연구

김선호 · 류 영 · 김종천 · 김석찬[†]

국민대학교 생명나노화학과
(2015년 4월 1일 접수, 2015년 6월 9일 심사, 2015년 8월 6일 채택)

Recovery of MFB Generated from Dimethyl Terephthalate Production Process

Sun Ho Kim, Young Ryu, Jong Cheon Kim, and Seok Chan Kim[†]

Department of Bio & Nano Chemistry, Kookmin University, Seoul 02707, Republic of Korea
(Received April 1, 2015; Revised June 9, 2015; Accepted August 6, 2015)

초 록

본 연구는 Dimethyl terephthalate (DMT) 제조 공정에서 발생하는 반응 부산물로부터 고순도의 Methyl 4-formylbenzoate (MFB)를 정제하는 방법에 관한 내용이다. 반응 부산물에 포함된 MFB의 알데하이드 작용기와 메탄올을 반응시켜 아세탈 화합물로 전환하여 분리하고, 연속적으로 산 촉매 하에 가수분해하여 90% 수율로 MFB를 얻을 수 있었다. 얻어진 MFB는 ¹H NMR 및 ¹³C NMR로 구조를 확인하였으며 또한 GC 분석을 통해서 99% 이상의 순도를 확인하였다.

Abstract

This article describes a purification method yielding high purity of MFB produced from DMT production process. Aldehyde functional group of MFB included in side-products were converted to acetal compound via reacting with methanol and further separated. Hydrolysis process of the acetal product was continued under acidic condition and highly pure MFB were obtained with 90% yield. The structure of MFB was analyzed by ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy. Also, the purity of MFB was estimated to be over 99% by GC analysis.

Keywords: MFB, DMT, industrial waste, second pollution

1. 서 론

Dimethyl terephthalate (DMT)는 폴리에스테르 섬유, 성형제품 등의 제조를 위한 폴리에스테르 고분자의 원료로 널리 사용되고 있는 화합물이다[1]. 다양한 DMT의 제조 방법이 알려져 있으나, 이 중 가장 널리 쓰이는 방법은 p-xylene을 출발물질로 하여 산화와 esterification 과정을 거치는 방식이다[2].

이러한 DMT 제조 공정에 있어서, 각 단계별 반응이 100% 완결되지 않기 때문에 미반응물 또는 반응 중간물 등의 부산물이 생성된다. 이때, 생성된 반응 부산물은 폴리에스테르 제조 시 중합 정지제로 작용하기 때문에 DMT 제조 공정 중 DMT의 순도를 높이기 위한 정제 단계가 필수적이다[3-4]. 정제 후의 부산물에는 DMT (14%), Methyl 4-formylbenzoate (MFB, 80%), Methyl p-toluate (MPT, 6%) 등을 포함하고 있다(Figure 1). 현재까지 부산물인 crude MFB를 재활용할 수 있는 방법이 개발되지 않아 대부분 소각처리 되고 있는 실정이다[5]. 다가을 국제환경규제에 대응하기 위하여 유해 물질의 저감 공정 기술은 매우 시급한 현안이며 이에 대응하기 위하여 폐기물인 MFB를 회수하여 자원화, 고순도화하는 기술은 고부가 자원화의 청정기반 생산의

중요한 분야라고 판단된다.

우리는 고순도의 MFB를 다양한 용도의 정밀화학 제품의 출발물질로 사용하기 위하여 수종의 target 제품을 탐구하였으며 Figure 2에 가능한 정밀화학 제품이 제시되었다[6].

현재까지 문헌과 특허에 의하면 MFB를 이용한 정밀화학 제품의 개발은 Eastman kodak사에 의하여 한 가지 방법이 알려져 있는 정도이다[7].

따라서, 본 연구에서는 이러한 고부가 정밀화학 제품의 원료로 용도가 예상되는 MFB를 DMT 제조 공정의 부산물로부터 친환경적으로 분리, 정제하는 공정을 개발하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 연구에서 사용되는 화합물인 crude MFB는 (주)SK사에서 공급 받은 것을 사용하였고, methanol (99.0%), hexane (96.0%), triethyl amine (99.5%), hydrochloric acid (36.0%), sodium carbonate (99.0%)는 대정화학사에서 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. NMR 분석 용매로는 Aldrich사의 DMSO-d₆를 사용하였다.

합성한 물질의 구조분석을 위해 ¹H, ¹³C nuclear magnetic resonance (400 MHz, 75 MHz, Bruker)를 사용하였고, 순도는 GC (YL6100GC, 영린기기)를 이용하여 분석하였으며, 분석 조건은 다음과 같다. Column : HP-1 capillary GC columns (30 m, 0.25 mm, 0.25 μm, 초기온도 : 50

[†] Corresponding Author: Kookmin University,
Department of Bio & Nano Chemistry, Seoul 02707, Republic of Korea
Tel: +82-2-910-4766 e-mail: skkim@kookmin.ac.kr

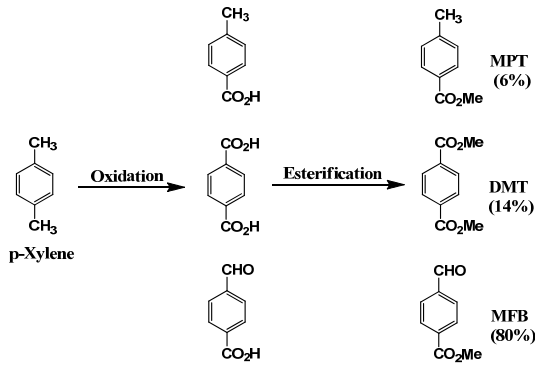


Figure 1. The residues after DMT separation.

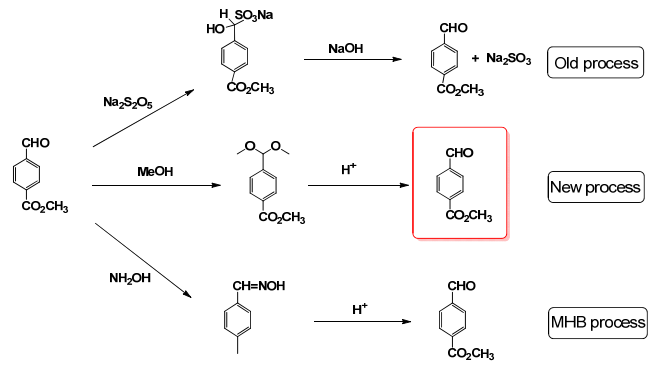


Figure 3. MFB purification process.

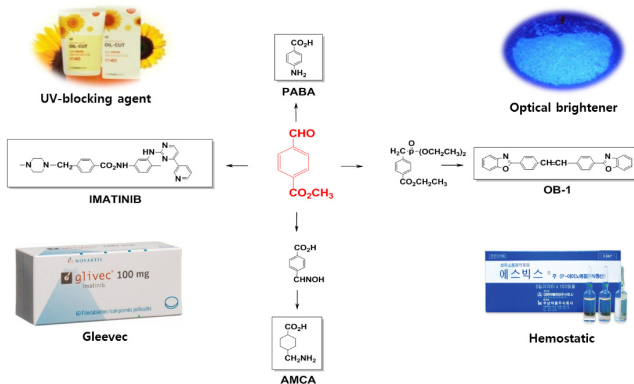


Figure 2. Various fine chemicals from MFB.

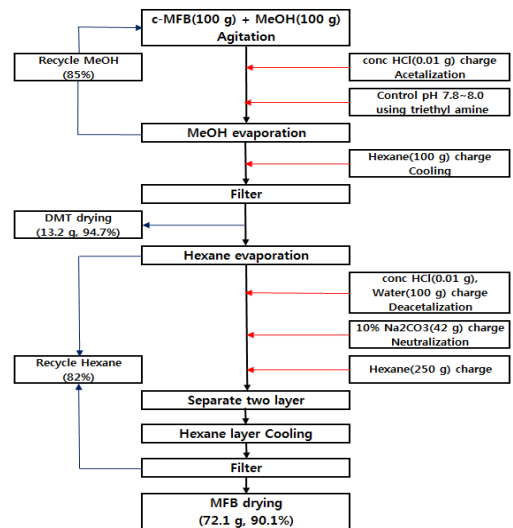


Figure 4. c-MFB purification scheme.

℃, 승온속도 : 10 ℃/min, 최종온도 : 280 ℃, 분할비 1 : 50, 주입부 온도 : 280 ℃, 검출기 온도 : 280 ℃).

2.2. MFB 회수 및 정제 방법

온도계와 reflux condenser를 장착한 500 mL 3구 플라스크에 crude MFB (100 g)과 methanol (100 g)을 투입하고 50 ℃에서 30 min간 용해시킨다. 완전히 용해된 반응물에 36% hydrochloric acid (0.01 g)을 투입하고 2 h 동안 반응시켜 MFB를 아세트알 화합물로 전환시킨다. 반응 완료 후 triethyl amine (0.21 g)을 투입하고 1 h 동안 교반하여 중화한다. 반응 용제인 methanol을 증류 회수(60.0%)하고, methanol이 제거된 잔류물에 hexane (100 g)을 투입하고 약 0 ℃로 낮추어 DMT를 석출시킨다. 여과를 통해 DMT를 분리하고, hexane (10 g)으로 세척한다. 상기 여액에서 hexane을 증류하여 회수(80.5%)하고, 물(100 g)과 36% hydrochloric acid (0.01 g)을 투입하고 약 80 ℃에서 1 h 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면, 10% sodium carbonate 수용액(42 g)을 가하여 pH를 8로 조절한다. 상기 반응액에 hexane (250 g)을 투입하고 60 ℃에서 1 h 동안 교반한다. 층분리를 실시하여 물층은 제거하고, 온도를 천천히 5 ℃까지 낮추어 결정화를 유발시킨다. 여과를 통해 MFB를 분리하고 hexane (25 g)으로 세척하고 50 ℃에서 건조한다; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 10.1 (s, 1H), 8.06 (m, 4H), 3.93 (s, 3H); ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 193.3, 166.0, 139.6, 134.8, 130.3, 130.1, 53.0. mp. 63-65 ℃.

3. 결과 및 고찰

기준에 알려진 MFB 정제 방법으로는 Figure 3에 제시된 바와 같이 아황산염을 이용한 방법 및 하이드록실 아민을 이용한 방법 등이 알

려져 있다. 아황산염을 이용한 방법은 MFB를 아황산염 부가물로 전환하여 분리하고, 이를 정제한 후 산 혹은 알칼리 조건의 가수분해를 통하여 MFB를 회수하는 공정(Old process)은 제조 중간 물질인 MFB 아황산염 부가물의 순도가 낮기 때문에 고순도의 MFB를 얻기 위하여는 중간 물질의 정제에 따른 비용 증가 요인이 발생한다. 더욱이, 반응 중간체인 MFB 아황산염 부가물을 산이나 알칼리 조건에서 가수분해해야 하는데, 산 가수분해 시에는 유독가스인 아황산가스가 다량 발생하고, 알칼리 가수분해 시에는 다량의 무기 아황산 염의 폐수가 발생하여 환경 오염문제를 야기시킬 수 있다. 또한, 가수 분해 시 수율이 낮아서 다량의 분리 여액이 유기물 함량이 높은 폐수로 배출되므로 그 실효성에 문제점이 있다[8-9].

하이드록실 아민을 이용한 방법(MHB process)은 crude MFB에 하이드록실 아민과 반응시켜 옥시화하여 MHB를 제조한 후, 산을 이용한 work-up 과정을 통해 MFB를 회수한다. 이 공정은 높은 수율(92.0%)로 제조가 가능하다는 장점이 있지만, MHB에서 MFB로의 전환에서 항상 소량의 MHB가 잔류하기 때문에 순도가 비교적 낮고(96.5%) 이를 제거하기가 힘들다. 또한 고가의 하이드록실 아민 사용과 낮은 회수율 등의 경제적인 관점에서 효율적이지 못하다[10].

따라서 종래에 알려진 방법에 비하여 효율적이면서도 경제적으로 부산물로부터 보다 고순도의 MFB를 제조하는 방법을 검토하였다[11]. Figure 4에 본 연구에 사용된 MFB의 정제 공정 diagram을 나타내었다.

고상의 DMT 부산물에 methanol을 투입하고 산을 가하면 MFB가 갖고 있는 알데하이드 작용기가 methanol과 반응하여 아세탈 화합물로 변환된다. 매 시간마다 GC로 잔류하는 MFB의 함량을 분석한 결과, 2 h 이후로는 MFB 잔량의 변화가 거의 없었다. MFB가 아세탈 화합물로 전환이 완료된 후, triethyl amine을 투입하여 중화시킨다. 중화과정을 생략하고 메탄올을 증류 회수하게 되면 역반응이 일어나 MFB의 함량이 증가하므로 반드시 중화과정을 거쳐야 한다. Methanol을 증류 회수하고(methanol의 회수율은 85%이고, 재사용해도 반응에 영향을 주지 않았다) 잔류물에 비방향족 탄화수소 용제인 hexane을 투입한다. MFB는 hexane에 용해도가 없지만 acetal 화합물로 전환되면 극성이 낮아져 용해도가 증가한다. 상기 반응물을 저온으로 낮추면, hexane에 용해도가 낮은 미반응의 DMT는 결정으로 석출되므로, 여과하여 DMT를 회수한다. DMT를 건조한 결과, 13.2 g (94.7%, 순도 97.8%)을 얻었다. 이렇게 DMT가 분리된 여액에서 hexane을 증류하여 회수하고, 이 여액에 물을 투입하고 산 촉매 존재 하에서 환류시켜 아세탈 화합물을 MFB로 전환시킨다. 반응 완료 후, 10% Na₂CO₃ 수용액을 투입하여 중화시킨다. 중화가 완료되면 hexane을 투입하고 MFB의 석출을 억제하기 위하여 60 °C에서 증분리를 실시한다. 상기의 hexane층을 저온으로 유지하면 MFB가 결정으로 석출되며, 이를 여과하여 고체로 순수하게 회수한다. 이렇게 회수한 MFB를 건조 후 GC로 분석한 결과, 72.1 g (90.1%, 순도 99.5%)을 얻었다. 또한 사용된 hexane은 증류하여 82.0%의 높은 회수율을 보였으며, 재사용이 가능한 것을 확인하였다. 폐기물의 자원화 연구에 있어서 가장 중요한 부분중의 하나가 2차 오염(second pollution)의 최소화라 할 수 있다. 이번 연구에서 개발된 공정은 사용한 용매를 전량 회수하여 재사용하게 함으로서 폐기물의 발생을 최소화하였다.

이런 결과를 바탕으로 본 연구에서 개발된 친환경 공정을 DMT 제조사인 (주)SK공정팀의 검토 결과 MHB process보다 친환경적이며 상용화가 가능한 경제성을 갖춘 유용한 공정으로 판명되었다.

4. 결 론

본 실험에서는 DMT제조과정에서 발생하는 부산물을 정제하여 고순도의 MFB를 얻는 정제 공정으로, 수율 90.1%, 순도 99.5%의 MFB를 얻을 수 있었고, 하이드록실 아민을 이용한 기존 공정(3,170 원/kg)보다 원가 절감을 할 수 있는 새로운 방법(2,666 원/kg)을 개발하였다. 반응 용매로 사용된 methanol과 hexane은 각각 85.0, 82.0%의 회수율을 보였으며, 회수한 용매를 재사용하여도 순도 및 수율에 전혀 영향을 주지 않는다는 것을 확인함으로써 대부분의 화합물들이 공정 내에서 재사용이 가능하고 유독 가스 및 폐수 발생량이 적으므로 환경오염을 줄일 수 있는 친환경공정으로 발전할 수 있을 것으로 사료된다. 다음 연구에서는 고순도의 MFB를 출발물질로 하는 정밀화학 제품을 개발하여, 고부가 자원화에 기인한 청정기반 생산에 기여하고자 한다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 국민대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. K. Fukushima, O. Coulembier, J. M. Lecuyer, H. A. Almegren, A. M. Alabdulrahman, F. D. Alsewailam, M. A. Mcneil, P. Dubois, R. M. Waymouth, H. W. Horn, J. E. Rice, and J. L. Hedrick, Organocatalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **49**, 1273-1281 (2011).
2. K. Suzuki, H. Kuroda, and S. Nabeta, Process for the purification of trans-4-aminomethyl-cyclohexane carboxylic acid, *US Patent* 3,875,217 (1975).
3. J. G. Dees and S. Barts, Process for the preparation of esters of stilbenedicarboxylic acid, *US Patent* 5,470,998 (1995).
4. H. Yamataka and S. Nagase, Theoretical calculations on the wittig reaction revisited, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7530 (1998).
5. (a) A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, and R. D. Schmidt, A new synthesis of TATB using inexpensive starting materials and mild reaction conditions, *27th International Annual Conference ICT on Energetic Materials*. June 25-28, Karlsruhe, Germany (1996). (b) A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, and R. D. Schmidt, New synthesis of TATB process development studies, *29th International Annual Conference ICT on Energetic Materials*. June 30-July 3, Karlsruhe, Germany (1998).
6. H. Richard and S. Wang, Process for the preparation of bis(2-benzoxazolyl) stilbenes, *US Patent* 5,332,828 (1994).
7. J. S. Bowers and G. L. Mayberry, Process for the preparation of stilbene derivatives, *US Patent* 4,921,964 (1989).
8. (a) P. Bravo, M. Pregolato, and G. Resnati, Asymmetric synthesis of oxygen- and nitrogen-substituted difluoromethylene products, *J. Org. Chem.*, **57**, 2726-2731 (1992). (b) J. L. Lamattina and R. T. Suleske, α -Amino acetals: 2,2-diethoxy-2-(4-pyridyl)ethylamine, *Org. Synth.*, **64**, 19-23 (1986).
9. (a) W. W. Hartman and L. J. Roll, Acetylbenzoyl, *Org. Synth.*, **23**, 1-2 (1943). (b) Waldo L. Semon, Hydroxylamine hydrochloride and acetoxime, *Org. Synth.*, **3**, 61-64 (1923).
10. K. D. Kim, Y. Yu, H. J. Jeong, M. J. Ham, K. L. Kim, A. N. Kim, O. Davgajantsan, G. S. Park, and S. C. Kim, Development on recovery of MFB from industrial waste without second pollution, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 4275-4276 (2012).
11. W. S. Kim, Process of isolating methyl-4-formylbenzoate and dimethyl terephthalate with high yield, *KR Patent* 1,521,607 (2013).