

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C07C 67/08

(45) 공고일자 2001년02월01일
(11) 등록번호 10-0276936
(24) 등록일자 2000년10월05일

(21) 출원번호	10-1994-0702514	(65) 공개번호	특 1995-0700232
(22) 출원일자	1994년07월22일	(43) 공개일자	1995년01월16일
번역문제출일자	1994년07월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/11299	(87) 국제공개번호	WO 94/12462
(86) 국제출원일자	1993년11월19일	(87) 국제공개일자	1994년06월09일
(81) 지정국	EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독 일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국 우크라이나		

(30) 우선권 주장 7/981.184 1992년11월24일 미국(US)

(73) 특허권자 비피 아모코 코포레이션 랄프 찰스 메드허스트
미합중국 일리노이주 60601 시카고 이스트 랜돌프 드라이브 200 엠/씨 1907
에이

(72) 발명자 폴 베렌스
미합중국 일리노이 60555 워렌빌 리버사이드 2에스 310
위르겐 홀츠하우어
미합중국 일리노이 60450 네이퍼빌 선셋 드라이브 751
그레고리 후쓰만
미합중국 일리노이 60510 바타비아 파인 스트리트 1160
데이비드 시켄가
미합중국 일리노이 60187 휘톤 엠덴 레인 26 더블유 512

(74) 대리인 이병호

심사관 : 박길채

(54) 나프탈렌디카복실산의 디에스테르의 제조방법

요약

본 발명은 나프탈렌디카복실산 및 저분자량 알콜을 상류 반응대에 주입하면서, 승온에서 저분자량 알콜, 나프탈렌 디카복실산 및 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르를 포함하는 액상 반응 혼합물을 직렬배열된 반응대(70,71,72,73)를 통해 통과시키고, 하나 이상의 반응대를 교반시키며, 나프탈렌디카복실산과 저분자량 알콜과의 반응에 의해 생성된 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르를 포함하는 액체 생성 혼합물을 하류 반응대로부터 제거시킴을 포함하는 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르의 연속 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

나프탈렌디카복실산의 디에스테르의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 반응속도가 높고, 부산물을 과량 생성하지 않으면서 나프탈렌디카복실산을 디에스테르로 전환시키는 전환율이 높은 조건하에 직렬배열된 반응대에서 높은 반응온도에서 나프탈렌디카복실산을 저분자량 알콜과 반응시킴으로써 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르를 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

[발명의 배경]

나프탈렌디카복실산의 디에스테르는 폴리에스테르 및 폴리아미드와 같은 여러가지의 고분자 물질을 제조하는데 유용하다. 특히 유용한 디에스테르의 한 예로는 디메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트(DM-2,6-

NDC)가 있다. 디메틸-2,6-나프탈렌디카복살레이트는 예를 들면, 에틸렌글리콜과 축합하여 고성능 폴리 에스테르 물질로서, 폴리(에틸렌-2,6-나프탈렌)(PEN)을 생성할 수 있다. PEN으로부터 제조된 섬유 및 필름 은 예를 들면, 폴리(에틸렌테레프탈레이트)에 비하여 강도가 상당히 개선되고 열적 성질이 우수하다. 이 때문에, PEN은 자기 녹음 테이프 및 전자 부품을 제조하는데 사용될 수 있는 박막과 같은 상용품을 제조 하는데 사용되는 매우 우수한 물질이다. 또한, 기체 확산, 특히 이산화탄소, 산소 및 수증기에 대한 우수한 저항성으로 인해, PEN으로 제조된 필름은 식품 용기, 특히 소위 “고온 충전물” 용 식품 용기를 제조 하는데 유용하다. PEN은 또한 예를 들면, 타이어 코드 제조에 유용한 강화 섬유를 제조하는 데 사용될 수 있다.

DM-2,6-NDC는 메탄올을 사용하여 2,6-나프탈렌디카복실산(2,6-NDA)을 에스테르화함으로써 매우 용이하게 제조된다. 2,6-NDA는 산화반응 산소원으로서 분자 산소를 이용하여 2,6-디알킬- 또는 2-알킬-6-아실-나 프탈렌 화합물의 액상의 중금속 촉매 산화 반응에 의해 편리하게 제조된다. 이러한 산화 반응시에, 2-포 밀-6-나프토산(FNA) 및 트리멜리트산(TMLA)과 같은 불순물, 및 브롬산화 촉진제를 사용할 경우, 여러가지 의 브롬화 화합물과 같은 불순물이 생성된다. 몇가지 경우에 있어서는 PEN을 제조하는데 2,6-NDA를 직접 사용하는 것이 바람직하지만, 융점이 높고(300℃ 이상에서 분해) 통상 용매에서 용해도가 매우 낮기 때문 에, 2,6-NDA는 흡착 또는 재결정과 같은 표준 정제기법에 의해서 허용가능한 수준으로 정제하기가 어렵다. 2,6-NDA를 정제하는데 있어서 이와 같은 난점은 2,6-NDA를 이의 디메틸에스테르, DM-2,6-NDC로 전환시킴으로써 부분적으로 해소된다. DM-2,6-NDC는 증류될 수 있고, 메탄올과 같은 용매 또는 하나 이상 의 방향족 용매로부터 재결정될 수 있다.

디메틸-2,6-나프탈렌디카복살레이트와 같은 나프탈렌디카복실산의 디에스테르를 대규모로 제조하는 상업 공정에 있어서는, 최소 비용의 반응기 설비 및 최소량의 에스테르화 반응용 알콜 성분을 사용하여 고반응 속도로 연속방식으로 디에스테르를 생성시키는 것이 매우 유리할 것이다. 2,6-나프탈렌디카복실산과 같은 나프탈렌디카복실산을 에스테르화하는 개선된 방법이 계속적으로 요구되고 있다. 본 발명은 이러한 개선 된 방법을 제공한다.

나프탈렌디카복실산의 디에스테르 제조방법은 공지되어 있다. 전형적인 방법에 있어서, 2,6-나프탈렌디카 복실산과 같은 나프탈렌디카복실산은 황산 촉매를 사용하여 120 내지 220℃에서 메탄올로 에스테르화된다. 2,6-나프탈렌디카복실산이 에스테르화 촉매의 존재 또는 부재하에서 메탄올로 연속적으 로 에스테르화되고, 비표면적이 약 4,000cm²/g인 고체 입자 형태로 에스테르화 반응대에 공급되는 고온 방 법에 대해 야마시타(Yamashita) 등의 미합중국 특허 제4,003,948호에 기술되어 있다. 또한, 연속식 조작 의 경우에는 판형탑식 또는 교반용기식 에스테르화 반응이 이용될 수 있음을 기술하고 있다.

일본국 특허출원 제50-83362호(1975)는 에스테르화 반응기의 액상중의 메탄올 농도를 2 내지 20중량%로 유지하면서 2,6-나프탈렌디카복실산을 메탄올과 반응시킴으로써 2,6-나프탈렌디카복실산을 연속적으로 에 스테르화하는 방법에 대해 기술하고 있다. 일본국 특허출원 제50-83362호(1975)에는 스텝식 컬럼 반응기 의 최상부 스텝에 디메틸-2,6-나프탈렌디카복살레이트중의 2,6-나프탈렌디카복실산의 현탁액을 공급하고, 스텝식 컬럼의 최하부 스텝보다 낮은 위치에 메탄올을 공급하는 것이 바람직하다고 기재되어 있다. 상기 일본국 특허 공보에 기재된 실시예는 반응물질을 스텝식 반응기에 향류 첨가하는 방식에 대해 기술하고 있으며, 2,6-나프탈렌디카복실산이 반응기에 첨가되기 전에 디메틸-2,6-나프탈렌디카복살레이트의 4배 중 량으로 슬러리된다고 기술되어 있다. 따라서, 이러한 방법은 에스테르화 반응기로 생성물이 다량 재순환 되어야 한다. 2,6-나프탈렌디카복실산의 에스테르화 방법은 또한 일본국 특허출원 제48-96574호(1978), 제50-76055호(1975), 제50-76057호(1975), 및 제50-95253호(1975)에 기술되어 있다. 결국, 테레프탈산으 로 부터 디메틸테레프탈레이트를 제조하는 종래의 방법은 실질적으로 액체 충전 조건, 약 1시간의 긴 체 류시간, 및 약 260℃의 반응 온도하에서 플러그 유동식 반응기와 함께 이구간 교반식 탱크 반응기를 사용 해왔다.

[발명의 요약]

본 발명은 나프탈렌디카복실산과 저분자량 알콜을 상류 반응대에 도입하면서 저분자량 알콜, 나프탈렌디 카복실산 및 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르를 포함하는 액상 반응 혼합물을 직렬배열된 반응대를 승온에서 통과시키고, 하나 이상의 반응대를 교반하며, 나프탈렌디카복실산과 저분자량 알콜과의 반응에 의해 생성된 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르로 이루어진 생성물을 하류 반응대로부터 제거시킴을 포함하는, 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르의 연속제조방법을 제공한다.

2,6-나프탈렌디카복실산과 같은 나프탈렌디카복실산의 에스테르화가 테레프탈산과 같은 방향족 이산의 에스 테르화보다 훨씬 더 어렵다는 것은 널리 인지된 사실이다. 예를 들면, 2,6-나프탈렌디카복실산은 메탄올 과 같은 알콜에서의 용해도가 매우 낮고, 이것이 알킬 또는 아실치환된 나프탈렌 화합물의 금속 촉매 산 화반응에 의해 제조될 경우, 산화 촉매 금속은 산과 함께 에스테르화 반응으로 이르게 한다. 2,6-나프탈 렌디카복실산의 낮은 용해도와 금속 촉매의 불용성 부분으로 인해 에스테르화 반응기에 고체가 침착되어 반응기를 플러그(plug)할 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법은 이와 같은 불용성 성분의 역효과를 최소화 한다.

또한, 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르를 제조하는데 이용되는 반응 조건하에서, 특히 황산과 같은 강산 촉매가 사용되는 종래의 방법에서는, 메탄올과 같은 알콜이 디메틸에테르와 같은 디알킬에테르로 전 환되는 바람직하지 못한 부반응이 일어난다. 이러한 디메틸에테르 생성으로 인해 재순환되는 메탄올이 소 모되고, 디메틸에테르의 처리문제로 발생된다. 또한, 디메틸에테르와 함께 부수적으로 생성된 물은 평형 조절되는 에스테르화 반응을 제한한다. 그러나, 본 발명의 방법을 이용하여, 2,6-나프탈렌디카복실산과 같은 나프탈렌디카복실산은 과량의 디메틸에테르를 생성하지 않으면서 메탄올로 에스테르화될 수 있다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 방법을 실시하기 위한 바람직한 반응기의 횡단면도를 나타낸다.

[발명의 상세한 설명]

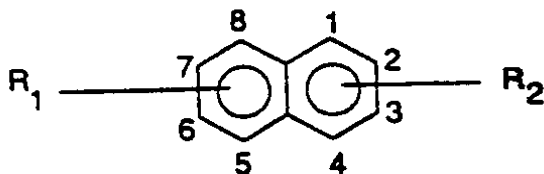
본 발명의 방법에 있어서, 나프탈렌디카복실산은 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 직렬배열된 반응대 (여기서, 직렬배열된 반응대는 반응 혼합물의 적어도 일부를 한 반응대로부터 직렬배열시킨 다음 반응대로 이동시키는 한 장치를 구비하고 있다)를 사용하여 승온에서 저분자량 알콜로 에스테르화된다. 본 발명자들은 이러한 반응기의 배치에 의해, 메탄올과 같은 저분자량 알콜을 사용하여 2,6-나프탈렌디카복실산과 같은 나프탈렌디카복실산을 신속하게 에스테르화할 수 있음을 알아냈다.

또한, 본 발명의 방법에 있어서, 알콜과 나프탈렌디카복실산은 공류 방식으로 첨가되는데, 즉, 알콜과 나프탈렌디카복실산은 하나 이상의 상류 반응대에 첨가되고, 생성 에스테르는 하류 반응대로부터 제거된다. 이와 같이 배치된 장치를 이용하여, 고융점의 일반적으로 불용성인 나프탈렌디카복실산은 알콜과 함께 슬러리 되어 종래에 요구된 바와 같이 슬러리 매질로서 과량의 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르를 필요로 하지 않고, 에스테르화 반응 혼합물에 알콜 및 나프탈렌디카복실산 공급물질을 향류 첨가할 필요가 없다.

본 발명의 방법을 실시하는 바람직한 양태에 있어서, 반응 조건은 반응 혼합물에 첨가되는 알콜, 통상 메탄올이 거의 직렬배열된 반응대에서 기상 또는 증기상이기 때문에, 알콜이 반응대를 통해 신속히 이동하도록 선택된다. 이와 같은 반응 조건하에서 수행되면, 첨가하는 알콜 전체가 반응 혼합물에서 액상인 방법과 비교하여 에스테르화 반응기 용적이 작은 것을 사용하여도 된다. 중요하게는, 직렬배열된 반응대를 통해 이동하는 기체 알콜에 의해, 에스테르화 반응으로부터 물을 효과적으로 제거할 수 있어서, 평형을 이동시키므로 바람직한 디알킬에스테르가 훨씬 더 용이하게 생성된다. 반응 혼합물에 가해지는 알콜이 거의 연속 배열된 반응대에서 기상으로 존재할 경우, 디메틸 에테르와 같은 디알킬 에테르의 생성이 감소될 수 있다.

본 발명의 방법에 있어서, 하나 이상의 반응대가 그 내부에 함유된 에스테르화 반응 혼합물이 교반될 수 있도록 설치된다. 하나 이상의 반응대에서 교반이 일어날 수 있지만, 각각의 반응대가 교반되어 에스테르화 반응 혼합물의 고체성분의 현탁을 촉진시켜서, 잔존하는 액상과 고상사이의 접촉을 증가시키며, 가장 중요하게는, 에스테르화 반응시에 잔존하는 고체 침착을 방지한다. 알콜의 기상이 에스테르화 반응기에 존재할 경우, 교반에 의해 액상과 기상의 접촉이 향상된다. 액상과 기상의 향상된 접촉으로 물이 액상에서 기상으로 이동되고 기체 알콜이 액상에 용해된다. 이와 같은 알콜 첨가 및 물의 제거에 의해, 에스테르화 반응이 향상된다.

본 발명의 방법에 유용한 나프탈렌디카복실산은: 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카복실산중에서 선택되나, 2,6- 및 2,7-나프탈렌디카복실산이 바람직하다. 2,6-나프탈렌디카복실산이 가장 바람직하다. 이러한 나프탈렌디카복실산을 제조하기 위해 공지된 방법을 사용할 수 있다. 본 발명의 방법은 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물의 액상의 중금속촉매산화 반응에 의해 제조된 나프탈렌디카복실산을 에스테르화하는데 특히 적합하다. 액상의 중금속 촉매 산화 반응에 의해 산화될 수 있는 이러한 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물은 하기의 구조를 갖는 성분을 포함한다.



상기식에서,

R_1 , R_2 는 탄소수 1 내지 약 6의 하이드로카빌 그룹, 탄소수 2 내지 약 6의 아실 그룹 또는 포밀 그룹 중에서 독립적으로 선택된다.

이와 같은 나프탈렌 화합물의 구체적인 예로는 2,6-디메틸나프탈렌, 2-메틸-6-아세틸나프탈렌, 2-메틸-6-부틸나프탈렌, 1,4-디메틸나프탈렌, 2,3-디메틸나프탈렌, 2,6-디메틸나프탈렌, 2,6-디이소프로필나프탈렌 등을 들 수 있다. 미합중국 특허 제5,034,561호, 제5,030,781호 및 제4,950,825호(시켄가(Sikkenga) 등)는 디메틸나프탈렌의 제조방법을 기술하며, 미합중국 특허 제5,026,817호(하겐(Hagen) 등)는 2-메틸-6-아세틸나프탈렌의 제조방법을 기술하며, 미합중국 특허 제4,873,386호(하겐 등)는 2,6-디메틸나프탈렌의 제조방법을 기술하고 있다.

나프탈렌디카복실산을 제조하는데 가장 바람직한 방향족 공급 화합물은 2,6-디메틸나프탈렌이다. 2,6-디메틸나프탈렌의 산화에 의해 2,6-나프탈렌디카복실산을 생성하며, 상술한 바와 같이, 고성능 폴리에스테르인 PEN을 제조하는데 적절한 단량체이다. 또한, 2,6-디메틸나프탈렌은 예를 들면, 분자량이 낮고 2,6-디알킬나프탈렌 화합물의 소정량에 대한 2,6-나프탈렌디카복실산의 수율이 2,6-디메틸- 또는 2,6-디이소프로필나프탈렌에서 보다 2,6-디메틸나프탈렌에서 더 높기 때문에 2,6-디메틸- 또는 2,6-디이소프로필나프탈렌 보다 우수하다.

상응하는 방향족 카복실산으로 상술한 나프탈렌 화합물과 같은 알킬- 또는 아실 치환된 방향족 화합물의 액상의 중금속 촉매 산화 반응을 행하는 방법은 당해 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 미합중국 특허 제4,950,786호; 제4,933,491호; 제3,870,754호 및 제2,833,816호는 이와 같은 산화방법을 개시하고 있다. 일반적으로, 적절한 중금속 산화 촉매는 원자수가 약 21 내지 약 82인 금속을 포함한다. 바람직한 산화 용매는 탄소수가 2 내지 약 8인 저분자량 모노카복실산이며, 바람직하게는 아세트산 또는 아세트산 및 물의 혼합물이다. 탄소수가 2 내지 약 6인 저분자량 케톤 또는 탄소수가 1 내지 6인 저분자량 알데하이드와 같은 촉진제가 또한 사용될 수 있다. 브롬화수소, 분자 브롬, 브롬화나트륨 등과 같은 당해 기술분야에 공지된 브롬 촉진제 화합물도 사용될 수 있다. 분자 산소원도 또한 필요한데, 이는 통상 공기이다.

디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물, 특히 2,6-디메틸나프탈렌을 나프탈렌디카복실산으로 산화시키는 특히 적합한 방법은 미합중국 특허 제4,933,491호(앨버틴스(Albertins) 등)에 기술되어 있다. 이러한 디알

킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물의 액상 산화 반응에 적절한 용매로는 벤조산과 같은 저분자량 카복실산, 아세트산과 같은 지방족 C_2 내지 C_6 모노카복실산, 프로피온산, n-부티르산, 이소부티르산, n-발레르산, 트리메틸아세트산, 카프로산 및 물을 들 수 있다. 바람직하게는 용매는 물과 아세트산의 혼합물로서, 1 내지 20중량%의 물을 함유하는 것이 바람직하다. 이와 같은 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌의 액상 산화 반응에 사용되는 분자 산소원은 분자 산소 함량에 있어서 공기에서 산소기체로 변화할 수 있다. 경제적인 측면에서, 공기가 바람직한 분자산소원이다.

이와 같은 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물의 산화에 사용되는 촉매는 브롬 함유 화합물과, 코발트 함유 화합물 및 망간 함유 화합물중 하나 이상을 포함한다. 바람직하게는, 촉매는 코발트 함유 성분, 망간 함유 성분 및 브롬 함유 성분을 포함한다. 액상 산화반응에 있어서 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물에 대한 촉매의 코발트 성분중의 코발트(원소 코발트로 계산됨)의 비율은 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물의 그램몰당 약 0.1 내지 약 100밀리그램 원자(mga)의 범위에 있다. 액상 산화반응에 있어서 촉매의 코발트 성분중의 코발트(원소 코발트로 계산됨)에 대한 촉매의 망간 성분중의 망간(원소 망간으로 계산됨)의 비율은 코발트 mga당 약 0.1 내지 약 10mga의 범위에 있다. 액상 산화 반응에 있어서 촉매의 코발트 및 망간 성분중의 전체의 코발트 및 망간(원소 코발트 및 원소망간으로 계산됨)에 대한 촉매의 브롬 성분 중의 브롬(원소 브롬으로 계산됨)의 비율은 전체의 코발트 및 망간의 mga당 약 0.1 내지 1.5mga의 범위에 있다.

각각의 코발트 및 망간 성분은 반응기에서 용매중에 코발트, 망간, 및 브롬의 가용성 형태로 제공되는 공지된 이온 또는 결합형태로 제공될 수 있다. 예를 들면, 용매가 아세트산 매질인 경우, 코발트 및/또는 망간 카보네이트, 아세테이트 4 수화물, 및/또는 브롬화물이 사용될 수 있다. 전체의 코발트 및 망간에 대한 0.1:1.0 내지 1.5:1.0 브롬의 밀리그램 원자비율은 원소브롬(Br_2) 또는 이온 브롬화물(예: HBr , $NaBr$, KBr , NH_4Br 등) 또는 산화 수행온도에서 브롬화 이온을 제공하는 것으로 알려진 유기 브롬화물(예: 브로모벤젠, 벤질브로마이드, 테트라브로모에탄, 에틸렌디브로마이드 등)과 같은 적절한 브롬원에 의해 부여된다. 분자 브롬 및 이온 브롬화물 중의 전체 브롬은 0.1:1.0 내지 1.5:1.0의 전체의 코발트 및 망간에 대한 원소브롬의 밀리그램 원자비율을 만족시키도록 사용된다. 산화 수행 조건하에서 유기 브롬화물로부터 해리된 브롬이온은 공지된 분석 장치에 의해 용이하게 측정될 수 있다. 예를 들면, $335^\circ F$ 내지 $440^\circ F$ 의 수행 온도에서의 테트라브로모에탄은 그램 몰당 브롬을 약 3 유효그램 원자를 산출하는 것으로 알려졌다.

시험중에, 산화 반응기가 유지되는 최소 압력은 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물 및 용매 70중량% 이상의 실제 액상을 유지하는 압력이다. 기체화로 인해 액상이 아닌 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물 및 용매는 증기-기체 혼합물로서 산화 반응기에서 제거되고, 응축된 다음, 산화 반응기로 되돌아간다. 용매가 아세트산-물 혼합물인 경우, 산화 반응기의 적절한 반응 게이지 압력은 약 0 기압 내지 약 35 기압의 범위에 있고, 통상적으로 약 10 기압 내지 약 30 기압의 범위에 있다. 산화 반응기내의 온도범위는 일반적으로 약 $250^\circ F$, 바람직하게는 약 $350^\circ F$ 내지 약 $450^\circ F$, 더욱 바람직하게는 약 $420^\circ F$ 이다. 산화 반응기의 용매 체류 시간은 일반적으로 약 20 내지 약 150분간, 바람직하게는 약 30 내지 약 120분간이다.

산화반응은 배치식, 연속 방식 또는 반연속 방식으로 수행될 수 있다. 배치식에 있어서, 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물, 용매 및 촉매 성분은 처음에 반응기로 배치식으로 주입된 다음에, 반응기 내용물의 온도 및 압력이 산화 반응개시를 위해 소망하는 수준으로 상승된다. 공기는 반응기로 연속적으로 도입된다. 산화반응개시후, 예를 들면, 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물 전체가 완전히 반응기로 도입된 후, 반응기 내용물의 온도가 상승된다. 연속 방식에 있어서는, 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물, 공기, 용매, 및 촉매 각각은 연속적으로 반응기로 도입되고, 용매 중에 용해된 나프탈렌디카복실산 및 촉매 성분으로 이루어진 생성물류는 반응기로부터 회수된다. 반연속 방식에 있어서는, 용매 및 촉매가 초기에 반응기로 도입된 후, 디알킬 또는 알킬아실나프탈렌 화합물 및 공기가 반응기로 연속적으로 도입된다. 대규모의 상업조업에 있어서는, 연속 산화 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 공급물로서 2,6-디메틸나프탈렌을 사용하는 방법에 있어서는, 2,6-디메틸나프탈렌에 대한 모노카복실산 용매의 중량비가 약 2:1 내지 약 12:1인 것이 바람직하고, 코발트에 대한 망간의 mga 비가 약 5:1 내지 약 0.3:1이고, 전체의 코발트 및 망간에 대한 브롬의 mga비가 약 0.3:1 내지 약 0.8:1이고, 원소 코발트 및 원소 망간으로 계산된 것으로서 전체의 코발트 및 망간은 용매 중량을 기준으로 하여 약 0.40중량% 이상이며, 산화 반응 온도는 약 $370^\circ F$ 내지 약 $420^\circ F$ 이다. 아세트산은 이와 같은 2,6-디메틸나프탈렌의 바람직한 연속 산화 반응에 있어서 가장 적절한 용매이다.

산화 반응에 후속하여, 산화 반응 혼합물은 통상 냉각되어 반응 혼합물로부터의 나프탈렌디카복실산 결정화를 향상시키며, 나프탈렌디카복실산은 고체를 액상과 분리시키는 적절한 수단, 예를 들면, 원심분리, 여과 등에 의해 산화 반응 혼합물로부터 분배된다(즉, 분리된다). 분리된 나프탈렌디카복실산은 주위 온도 또는 바람직하게는 승온에서 하나 이상의 용매로 세척될 수 있다. 가장 적합한 세척용매로는 물, 아세트산 또는 다른 저분자량 지방족 카복실산 또는 물과 저분자량 카복실산의 혼합물을 들 수 있다. 조질의 나프탈렌디카복실산은 에스테르화 이전에 건조될 수 있다.

본 발명의 에스테르화 공정에 유용한 알콜은 탄소수 1 내지 약 6의 저분자량 알콜(예: 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, n-펜탄올, n-헥산올 등)이다. 가장 바람직하게는, 비용 및 생성된 에스테르의 저분자량으로 인해, 나프탈렌디카복실산의 에스테르화에 사용되는 알콜은 메탄올이다. 나프탈렌디카복실산과 반응하는 메탄올 또는 다른 저분자량 알콜의 양은 대부분의 나프탈렌디카복실산을 디에스테르로 전환시키는데 충분한 양이다. 예를 들면, 반응기에 첨가되는 나프탈렌디카복실산에 대한 알콜의 중량비는 약 1:1 내지 약 10:1이 적절하며, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 약 6:1이다. 유리 카복실산 그룹에 대해 다량의 알콜이 나프탈렌디카복실산의 디에스테르로의 더욱 완전한 전환을 위해 제공될 수 있으나, 다량의 알콜은 대형 반응 혼합물 용적 사용을 필요로하므로, 더 큰 반응기 또는 더 더딘 처리량이 요구된다. 또한, 과량의 메탄올이 분리되고 재순환되어야 한다. 따라서, 나프탈렌디카복실산에 대한 알콜의 중량비가 약 1:1 내지 약 10:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 약 6:1인 것을 사용하는 것이 더욱 유리하다.

알콜 및 나프탈렌디카복실산은 나프탈렌디카복실산의 디에스테르를 포함하는 생성 혼합물이 직렬배열된 반응대에서 제거되는 반응대로부터 반응대 상류부의 에스테르화 반응기에 첨가된다. 알콜 및 나프탈렌디카복실산은 바람직하게는 혼합물로서 첨가된다. 그러나, 나프탈렌디카복실산 및 저분자량 알콜은 분리하여 첨가될 수 있다. 또한, 알콜의 일부만이 나프탈렌디카복실산과 함께 첨가될 수 있고 알콜의 잔여부는 분리하여 첨가될 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 있어서, 에스테르화 혼합물에 알콜 및 나프탈렌디카복실산 공급 성분을 첨가하는 적절한 방법이 고려된다. 그러나, 반응 혼합물에 슬러리로 알콜과 함께 나프탈렌디카복실산을 첨가하는 것이 가장 바람직하며, 슬러리는 반응 혼합물로 펌프되거나 아니면 첨가될 수 있다. 고체 나프탈렌디카복실산을 슬러리하는데 알콜을 사용하여, 나프탈렌디카복실산을 슬러리하는데 재순환된 디에스테르를 사용하지 않고 나프탈렌디카복실산을 반응 혼합물에 첨가하는 것이 가능하다. 이것은 본 발명의 장점 중의 하나이다. 알콜 및 나프탈렌디카복실산이 공유 첨가되기 보다는 향류 첨가되는 종래의 방법에 있어서는, 나프탈렌디카복실산은 비교적 다량의 디에스테르와 함께 슬러려되어야 한다. 따라서, 조절된 디에스테르 생성물의 대부분이 공정의 전단부로 재순환되어 새로운 나프탈렌디카복실산에 슬러리 매질을 제공할 것이다. 상기 재순환은 비효율적인 조작이다. 대조적으로, 알콜 및 나프탈렌디카복실산이 공유 첨가되는 본 발명에 있어서는, 초기 상류 반응대에서 나프탈렌디카복실산이 디에스테르로 충분히 전환되어 에스테르화 반응에 대해 액체 매질을 제공한다. 슬러리중의 나프탈렌디카복실산에 대한 알콜의 중량비는 약 1:1 내지 약 10:1이 적절하며, 바람직하게는 약 1.5:1 내지 약 6:1이다.

바람직한 방법에 있어서, 알콜 및 나프탈렌디카복실산의 혼합물은 처음에 혼합물이 직렬배열된 에스테르화 반응대로 첨가되기 전에 예열된다. 교반식 탱크 반응기, 관형 열교환기, 또는 이들의 조합체는 예열기로서 작용할 수 있다. 예열기는 알콜 및 나프탈렌디카복실산의 혼합물을 전형적으로 에스테르화 온도 이하의 온도로 가열시킨다. 예를 들면, 약 300 °F 내지 약 700 °F 범위의 온도가 적절하다.

메탄올이 사용될 경우, 예열기의 온도는 메탄올의 임계 온도 이하인 것이 바람직하다. 에스테르화 반응 혼합물로 주입된 알콜 전체는 예열기를 통해 첨가될 수 있다. 또한, 혼합물에 주입된 전체 알콜중 일부만이 예열기를 통해 첨가되고, 잔여부는 직접 또는 분리형 예열기를 통해 에스테르화 반응 혼합물에 첨가된다.

나프탈렌디카복실산은 또한 에스테르화 반응 혼합물에 첨가될 수 있고, 또는 예열기가 사용될 경우, 나프탈렌디카복실산의 모노알킬에스테르, 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르 또는 나프탈렌디카복실산의 모노알킬에스테르 및 디알킬에스테르의 혼합물과 함께 첨가될 수 있다. 이 경우, 나프탈렌디카복실산에 대한 모노알킬 또는 디알킬나프탈렌디카복실산에스테르(또는 이들의 혼합물)의 중량비가 약 0.01:1 내지 약 1:1이 적절하며, 더욱 바람직하게는 약 0.1:1 내지 약 0.5:1 이다. 나프탈렌디카복실산은 반응기 또는 예열기에 첨가되기 전에 나프탈렌디카복실산의 모노알킬에스테르 및 디알킬에스테르와 미리 혼합될 수 있다. 또한, 나프탈렌디카복실산은 나프탈렌디카복실산의 모노알킬에스테르 및/또는 디알킬에스테르의 첨가와 분리하여 반응기 또는 예열기로 첨가될 수 있다.

본 발명자들은 약 500 °F 내지 약 700 °F, 바람직하게는 약 540 °F 내지 약 660 °F 범위의 에스테르화 반응 온도가 출발물질의 나프탈렌디카복실산 또는 디알킬에스테르 생성물이 상당한 정도로 해리되지 않고 신속한 반응속도를 제공한다 것을 알아냈다. 이와 같은 고반응 온도에서, 에스테르화 반응은 신속하고, 긴 반응 체류시간이 요구되지 않는다. 각 반응대는 동일한 온도 또는 상이한 온도에서 작동될 수 있다.

에스테르화 반응에 이용되는 압력은 약 5 내지 약 250 절대기압이 적절하며, 바람직하게는 약 20 내지 약 150 절대기압이다. 본 발명의 방법을 실시할 경우, 온도 및 압력과 같은 반응조건을 이용하여, 반응기가 완전히 액체로 충전되지 않고, 즉, 알콜 전체가 액상으로 존재하기 보다는 적어도 일부분이 기상으로 존재하는 것이 바람직하다. 이와 같은 바람직한 방식을 실시할 경우, 일련의 반응대보다는 한 반응대가 사용될 수 있다. 그러나, 직렬배열된 2개 이상의 반응대를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 바람직한 직렬배열된 반응대에 있어서, 하나 이상의 반응대가 반응대, 바람직하게는 반응 혼합물의 액체 성분(나프탈렌디카복실산의 모노 에스테르의 양의 변화와 함께 주로 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르 생성물로 이루어진다)을 통해 이동하는 기체 알콜류를 함유하는 것이 바람직하다. 알콜 일부가 기상인 조건하에서 실시될 경우, 본 발명자들은 훨씬 더 작은 전체의 반응기 용적이 에스테르화 반응을 완결하는데 사용될 수 있음을 알아냈다. 알콜 일부가 기상인 조건하에서, 기체 알콜은 직렬배열된 반응대를 통해 매우 신속하게 이동할 수 있고, 반응기 용적은 훨씬 더 유효하게 사용될 수 있다. 따라서, 훨씬 더 작은 반응기 용적이 사용될 수 있다. 또한, 단 하나의 반응대 또는 바람직하게는 직렬배열된 반응대를 통해 이동하는 기체 알콜, 바람직하게는 메탄올에 의해 에스테르화 반응시에 생성된 물의 일부가 제거되고, 이산이 목적하는 디알킬에스테르로 훨씬 더 큰 비율로 전환된다. 또한, 본 발명자들은 에스테르화 반응이 반응 혼합물에 첨가된 대부분의 알콜이 기상인 조건하에서 실시될 경우, 디알킬에스테르가 단지 매우 낮은 비율로 생성된다는 것을 알았다. 명백하게, 대부분의 디알킬에스테르의 생성은 액상 반응에서 일어나며, 산성 에스테르화 반응 혼합물에 의해 촉매된다. 반응 온도 및 반응 압력과 같은 반응 조건을 적절히 조절함으로써, 반응 혼합물에 주입된 알콜의 약 50 내지 약 99%, 바람직하게는 약 80 내지 약 98%가 에스테르화 반응기에서 액상 보다는 증기 또는 기체 상태로 존재하도록 실시되는 것이 매우 유리하다. 따라서, 반응 조건을 적절히 조절하고 에스테르화 반응에서 소모된 알콜을 보정한 후에는, 반응 혼합물에 알콜을 첨가하는 속도(1bs/hr)에 대한, 상류 반응대에서 하류 반응대로 에스테르화 반응대를 통과하는, 바람직하게는 에스테르화 반응 혼합물의 액상을 통과하는 기체 알콜, 바람직하게는 메탄올의 속도(1bs/hr)의 비가 약 0.5:1 내지 약 0.99:1, 바람직하게는 약 0.8:1 내지 약 0.98:1이다. 그렇지 않으면, 바람직하게는 에스테르화 반응기의 반응대에 존재하는 전체 알콜의 약 50 내지 약 99%, 더욱 바람직하게는 약 80 내지 약 98%가 기체 상태이다. 이러한 시험하에서의 적절한 압력은 약 500 °F 내지 약 700 °F의 온도와 함께, 약 5 절대기압 내지 약 250 절대기압의 범위이다.

본 발명의 방법에 따르는 에스테르화 반응은 하나 이상의 표준 에스테르화 촉매를 사용하거나 또는 사용하지 않고도 수행될 수 있다. 그러나 에스테르화 촉매를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 방법의 장점은 에스테르화 촉매의 첨가 없이 에스테르화 반응을 수행할 수 있다는 것이다. 따라서, 본 발명의 방법을 실시하는 바람직한 방식은 상당한 양의 에스테르화 촉매없이 에스테르화 반응을 행하고, 더욱 바람직하게는 에스테르화 촉매가 완전히 없는 상태에서 에스테르화 반응을 행하는 것이다. 하나 이상의 표준 에스테르화 촉매가 포함되는 경우, 삼산화 몰리브덴, 아연, 산화아연, 티타네이트 에스테르,

또는 유기 주석 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 금속계 에스테르화 촉매의 적절한 선택에 대해서는 영국 특허 명세서 제1,437,897호에 기술되어 있다.

본 발명의 방법에 있어서의 에스테르화 반응 혼합물의 액체 부분에 대한 체류시간은 약 0.1시간 내지 약 10시간이 적절하며, 더욱 바람직하게는 약 0.1시간 내지 약 2시간이다.

본 발명의 방법에 있어서, 직렬배열된 2개의 반응대는 에스테르화 반응을 수행하는데 사용될 수 있다. 바람직하게는, 약 2 내지 20개, 가장 바람직하게는 약 3 내지 약 15개의 직렬 배열된 반응대가 사용된다. 반응대는 에스테르화 반응 혼합물이 초기 반응대에서 최종 반응대에 이르기까지 반응대사이로 유동될 수 있도록 설치된다. 하나 이상의 반응대가 교반되어 반응대에 존재하는 고체 현탁액을 제공한다. 바람직하게는 반응대 전체가 액상을 교반시키기 위해 적절한 교반기 또는 다른 장치를 이용하여 교반된다. 반응대 내에서 액상을 순환시키는 펌프도 반응대의 내용물을 교반하는데 사용될 수 있다. 반응대는 탱크 반응기가 적절하며, 바람직하게는 교반식 탱크 반응기, 플러그 유동식 반응기, 또는 이들 또는 다른 반응기들의 조합체이다. 하기에서 상세히 설명되는 바와 같이, 직렬배열된 반응대에 대한 특히 바람직한 형태는 하부 구간에서 상부구간으로 에스테르화 반응 혼합물을 통과시키는 분할판 또는 다른 분리 수단에 의해 격리된 2개 이상의 구간을 갖는 수직배열된 구간식 반응기이다. 후술되는 바와 같이, 다수의 구간을 구비하는 이와 같은 하나의 구간식 반응기가 사용될 수 있다. 또한 2개 이상의 이와 같은 구간식 반응기는 본 발명의 방법에 따라 직렬배열된 반응대를 이루도록 연속적으로 사용될 수 있다. 반응대에 사용된 특정장치에 관계없이, 반응기는 본 발명의 방법에 사용된 온도 및 압력에 잘 견딜 수 있어야 한다. 또한, 반응기는 부식성 에스테르화 반응 혼합물의 노출 효과에 저항하도록 구성되어야 한다. 따라서, 에스테르화 반응 혼합물에 노출된 반응기의 부품은 316 스텐레스 강 또는 하스텔로이(Hastelloy) C와 같은 니켈계 합금과 같은 재료로 제조될 수 있다. 반응대는 동일하거나 상이한 용적을 가질 수 있다. 바람직하게는, 제1반응대는 후속 반응대보다 더 크므로 체류시간이 길고 나프탈렌디카복실산의 디에스테르로의 전환율이 크다.

바람직한 반응기 형태는 하나 이상의 상부 및 하부 구간(각 구간은 반응대로서 작용한다)으로 분할되는 수직배열된 원통형 용기이다. 바람직하게는, 용기는 약 2 내지 약 20개, 가장 바람직하게는 약 3 내지 약 15개의 구간으로 분할된다. 각각의 구간은 반응기를 구간으로 분할하기 위해 판 또는 다른 적절한 수단에 의해 인접 구간과 분리된다. 각각의 판 또는 다른 분할 수단은 에스테르화 반응 혼합물이 반응기를 통해 상향으로 통과하는 동안에, 한 구간에서 다음 구간으로 에스테르화 반응 혼합물의 액체, 고체 및 존재할 경우, 기체 성분을 통과시키는 하나 이상의 개구를 구비한다. 저분자량 알콜 및 나프탈렌디카복실산은 하부 구간에 첨가되고, 나프탈렌디카복실산의 디에스테르를 함유하는 반응 생성 혼합물은 상부 반응기 구간으로 부터 제거된다. 분할판의 면적에 대한 개구의 면적은 에스테르화 반응 혼합물이 과도한 압력을 일으키지 않고 개구를 통과할 수 있도록 되어 있지만, 이전의 구간으로 에스테르화 반응 혼합물이 실질적으로 역류되는 것을 방지한다. 분할판의 적절한 개구는 분할판 또는 다른 분할 수단의 면적의 약 0.1 내지 약 10%로 구성된다. 바람직한 양태에 있어서, 교반기 축은 반응기를 통해 수직으로, 바람직하게는 반응기의 중심선을 따라 작동되며(원통형 용기인 경우), 하나 이상의 교반기가 하나 이상의 구간, 바람직하게는 구간 전체의 교반기 축에 부착된다. 각각의 구간에 위치하는 교반기는 반응기 용적을 감소시키고, 에스테르화 반응 혼합물의 유동을 상당히 제한시켜서 결국 반응기를 플러그하는 침전물을 생성시키는 에스테르화 반응 혼합물에 불용성 물질을 혼합하고 현탁시키기 위해 제공된다. 반응기는 또한 하나 이상의 구간내에 위치하는 배플을 구비할 수 있다. 배플의 한 형태는 배플이 통상적으로 반응기의 내면에 부착되고 반응기의 전체길이를 따라 작동하도록 위치되어 있다. 배플의 다른 형태도 적절하며, 예를 들면, 배플이 각각의 구간의 하부에서 일부 방향으로만 연장될 수 있다.

[도면의 상세한 설명]

본 도면은 본 발명의 방법을 수행하는 바람직한 에스테르화 반응기 장치에 대한 횡단면도를 나타낸다. 하기의 설명에 있어서, 에스테르화된 나프탈렌디카복실산은 2,6-나프탈렌디카복실산이며 알콜은 메탄올이다. 본 도면을 참조하면, 2,6-나프탈렌디카복실산(2,6-NDA), 메탄올(MeOH) 및 디메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트(DM-2,6-NDC)의 혼합물은 슬러리 형태로 4:1:0.2의 중량비로 각각 슬러리를 열교환기(20)로 펌프하는 펌프(10)로 첨가된다. 열교환기는 슬러리의 온도를 에스테르화 반응 혼합물의 온도 이하로 증가시키고, 통상적으로 메탄올의 임계 온도 이하로 증가시킨다. 열교환기(20)는 관형 열교환기, 또는 교반식 탱크 반응기이다. 열교환기(20)에서 배출된 슬러리는 라인(30)을 통해 구간식 에스테르화 반응기(40)로 유입된다. 반응기(40)의 반응 혼합물은 분할판(60-63)의 개구(50-53)를 통해 구간을 경유하여 상향으로 유동된다. 하부 구간(70)에 존재하는 반응 혼합물은 열교환기(80)를 사용하여 반응온도로 가열된다. 에스테르화 반응 혼합물은 펌프(90) 및 라인(85)을 이용하여 하부 구간(70)으로부터 열교환기(80)를 통해 순환된다. 반응기내의 에스테르화 반응 혼합물은 교반기축(100)에 연결된 교반기(91-96)에 의해 교반된다. 교반기축(100)은 가변속도 모터(110)에 의해 회전된다. DM-2,6-NDC로 이루어진 생성 혼합물은 생성 혼합물용 출구(120)를 통해 반응기(40)로부터 제거되며, 메탄올, 물 및 디메틸에테르(생성될 경우)와 같은 기체 반응 생성물은 증기용 출구(125)를 통해 제거된다. 생성 혼합물용 반응기(40)의 개구(120)는 반응기의 액체 수준 이하에 위치한다. 반응기(40)는 또한 배플판(130 및 134)을 구비하고 있다(배플판(131 및 133)은 본 도면에 도시되지 않음). 보조용 출구(140-144)는 추가의 메탄올, 2,6-나프탈렌디카복실산, 및/또는 디메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트를 첨가하도록 사용될 수 있다. 교반기날(91 및 93-96)은 반응시에 존재하는 고체를 현탁액으로 유지하도록 구간의 하부에 인접하게 위치하는 것이 바람직하다. 교반기날은 직선형 또는 피치날 터빈, 또는 선박용 프로펠러, 또는 이들의 조합체와 같은 적절한 형상일 수 있다. 패들형 교반기 날은 도면에 도시되어 있다. 배플판(130-134)은 사용될 경우, 배플판의 전체 길이를 따라 반응기의 내부면에 부착될 수 있다. 또한, 배플판은 침전물의 축적을 방지하도록 반응기 벽에서 약간 떨어져서 배치될 수 있다. 가변속도모터(110)는 연속범위의 회전속도로 작동된다. 반응기(40)에서 배출된 생성 혼합물은 주로 디메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트 및 모노-메틸-2,6-나프탈렌디카복실산으로 이루어져 있다.

본 도면에 도시된 바람직한 반응기를 이용하여 본 발명의 방법을 수행하는 전형적인 방식에 있어서, 2,6-NDA에 대한 메탄올의 중량비가 4:1인 혼합물은 열교환기(20)를 통해 반응기 구간(70)에 첨가된다. 메탄올 중의 2,6-NDA의 슬러리는 열교환기에서 약 450 °F로 가열된다. 반응기의 내용물은 약 600°F 및 약 85 절대기압에서 유지된다. 구간(70)에 있어서, 공급물 중의 슬러리와 함께 펌프된 메탄올은 거의 기화된다.

그러나, 충분한 2,6-NDA(예를 들면, 50%)는 슬러리를 펌프할 수 있도록 제1구간에서 2,6-NDA의 모노메틸 에스테르 및 디에스테르로 전환된다. 부산물로서의 물은 대부분 증기상으로 된다. 증기, 액체 및 고체(2,6-NDA 및 불용성 물질)의 생성 혼합물은 개구(50)를 통해 다음 구간(71)으로 통과되며, 추가의 메탄올은 액상에 용해되며 추가의 부산물로서의 물은 2,6-NDA이 모노메틸에스테르 및 디메틸에스테르로 완전히 전환되도록 액상으로부터 제거된다. 본 방법은 대부분의 2,6-NDA 및 모노메틸에스테르가 말단 구간(74)에서 디메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트로 전환될 때까지 다음 구간(72 및 73)에서 연속 수행된다. 전체 생성물은 최종 구간(도시되지 않음)의 상부에 인접하는 출구를 통해 회수될 수 있거나, 대부분의 디메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트를 함유하는 액체는 출구(120)를 통해 제거될 수 있으며, 대부분의 메탄올 및 물을 함유하는 증기는 출구(125)를 통해 제거될 수 있다.

생성 혼합물에 존재하는 모노메틸에스테르의 양은 나프탈렌디카복실산에 대한 메탄올의 몰비, 반응 온도 및 반응기내의 반응 혼합물의 체류시간과 같은 다수의 변수에 의존한다. 일반적으로, 본 발명의 방법은 모노-메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트가 약 1 내지 약 10중량%, 더욱 바람직하게는 모노-메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트가 약 0.01 내지 약 6중량%인 디메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트와 같은 에스테르를 생성시킨다.

본 발명의 방법에 의해 생성된 나프탈렌디카복실산의 디에스테르는 통상적으로 재결정, 증류 및 이들의 조합과 같은 하나 이상의 정제방법에 의해 정제해야 할 것이다. 정제 방법에 있어서, 반응기 용출액은 통상 용해된 디에스테르를 결정화하도록 냉각되며, 디에스테르는 잔류 알콜과 분리되고 정착되는 모액을 제거하기 위해 알콜로 세척한다. 디에스테르는 재결정, 증류, 또는 이들의 조합에 의해 정제될 수 있다. 정제방법에 의해 배출된 여액 및 증류 하부물은 나프탈렌디카복실산을 제조하기 위해 이용된 산화반응으로부터의 산화 촉매 금속을 함유할 수 있다. 이와 같은 여액 및 증류 하부물은 농축되어 촉매 금속의 산성 용액을 회수하도록 아세트산과 같은 고온 저분자량 카복실산으로 세척될 수 있다. 산성 용액은 농축될 수 있거나 그대로 산화 반응에 사용될 수 있다.

하기의 실시예는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고, 본 발명의 방법에 대한 이해를 돕도록 나타낸다.

[실시예]

하기 실시예에서, TMLA는 트리멜리트산이고, 2,6-NDA는 2,6-나프탈렌디카복실산이며, Br-2,6-NDA는 브롬화 2,6-나프탈렌디카복실산이고, FNA는 2-포밀-6-나프토산이고, TMTM은 트리메틸트리멜리테이트이며, 2-NA는 2-나프토산이며, MM-2,6-NDC는 2,6-나프탈렌디카복실산의 모노메틸에스테르이고, MeFNA는 2-포밀-6-나프토산의 메틸에스테르이며, Me2-NA는 2-나프토산의 메틸에스테르이고, DM-2,6-NDC는 2,6-나프탈렌디카복실산의 디메틸에스테르이고, Br-2,6-NDC는 2,6-나프탈렌디카복실산의 브롬화 디메틸에스테르이며 DME는 디메틸에테르이다. 또한, NA는 “분석되지 않음(not analyzed)”, ND는 “검출되지 않음(not detected)”을 의미한다. 하기 실시예에서 생성물의 분석에 사용되는 액체 크로마토그래피법은 미소 성분에 대한 고정밀도가 변화하므로 주요 성분에 대해 보고된 값에서 약간의 오차가 존재한다. 결론적으로 표에 기록된 값의 합은 100%에 이르지 못한다.

[실시예 1]

과량의 반응 분해 생성물(예: 2-메틸나프토에이트 또는 2-나프토산)의 형성없이, 그리고 과량의 디메틸에테르의 형성없이 상승된 반응 온도에서 급속한 에스테르화를 얻을 수 있도록 2,6-나프탈렌디카복실산 및 메탄올을 사용하여 일련의 실험을 수행한다.

내부 열전기쌍을 장착한 50ml 용적의 압력 용기에 MeOH 7.8g, 물 0.2g 및 2,6-NDA 40 내지 43%와 DM-2,6-NDC 44 내지 45%를 함유하는 고체 혼합물 2g만을 넣는다. 상기 용기를 헬륨으로 퍼징하고 밀봉한 다음, 격렬하게 흔들면서 가열된 사육(sand bath)에 침지시킬 경우 2분 이내에 목적하는 반응 온도에 도달한다. 반응기를 목적하는 조건으로 유지시킨 후, 사육으로부터 반응기를 제거하고 압축 공기 흐름중에서 급냉시킨다. 디메틸에테르의 함량에 대하여 메탄올 상을 분석하고 고체 생성물을 액체 크로마토그래피로 분석하여 산 그룹의 전환율을 측정한다. 2,6-NDA 및 모노메틸에스테르를 포함하는 전환된 산 그룹의 몰%는 표1의 하단에 기재되어 있다. 공급원료는 2,6-NDA중에 잔류하는 산화 촉매로부터 2,6-NDA 금속염의 형성으로 약 3%의 미반응 2,6-NDA를 함유한다. 상기 미반응 2,6-NDA는 모든 생성물 중에 존재하는 것으로 분석된다.

530 °F의 온도에서 런(Run) 1 내지 4를 수행한다. 표1의 결과치는 체류시간이 5분인 경우 산 전환율이 27%, 10분인 경우 60%, 20분인 경우 87%가 수득된다. 이들 런에 있어서 DME는 0.12 내지 0.5중량%의 범위로 존재한다.

런 5 내지 9는 표1에 제시한 바와 같이 600 °F에서 수행한다. 530 °F에서의 런에서 밝혀진 바와 같이, 산 그룹의 전환율은 반응시간에 따라 변한다. 그러나, 530 °F에서 산 그룹의 전환율이 90%에 이르는 데 20분이 소요되는 반면, 고온일 경우 불과 10분만에 목적하는 값에 도달하도록 훨씬 높은 에스테르화 속도를 나타낸다. 그러나, 가장 중요한 점은 에스테르화 속도만큼 DME 형성 속도를 촉진하지 않는다는 것이다.

[표 1a]

런 # (a)	2,6-NDA(b)	1	2	3	4	2,6-NDA(c)	5	6	7	8	9
반응조건(d)	공급원료					공급원료					
온도(°F)		530	530	530	530		600	600	600	600	600
체류시간 (분)		0	5	10	20		0	1	2	5	10
생성물(또는 2,6-NDC) 분석											
생성물의 중량 (g)		10.02	9.65	10.15	10.18		9.73	10.08	9.68	9.69	10.03
중량% 손실 (이득)		0.00	3.50	(1.50)	(1.80)		2.70	(0.80)	3.30	3.10	(0.31)
건조 중량		1.92	1.92	1.99	2.03		1.87	2.01	2.00	1.99	2.02
건조 생성물의 분석치(중량%)											
TMLA	1.04	0.06	0.01	0.00	0.00	0.71	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
2,6-NDA	40.23	40.60	22.07	7.21	3.10	42.46	34.24	11.64	6.80	3.45	2.97
Br-2,6-NDA	0.29	0.21	0.08	0.02	0.00	0.28	0.15	0.04	0.00	0.00	0.00
FNA	0.15	0.12	0.06	0.02	0.00	0.15	0.09	0.05	0.03	0.00	0.00
TMTM	1.39	0.37	1.18	0.53	0.86	0.78	0.76	0.96	1.03	1.39	1.03
2-NA	0.09	0.05	0.05	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
MM-2,6-NDC	8.31	8.74	15.21	17.63	3.74	8.00	11.76	23.45	18.19	5.19	2.57
MePNA	0.17	0.09	0.14	0.15	0.14	0.12	0.16	0.17	0.17	0.18	0.14
Me2NA	0.03	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
DM-2,6-NDC	44.82	45.24	57.11	68.14	84.02	44.46	48.76	59.82	67.31	83.19	87.47
Br-2,6-NDC	0.31	0.16	0.23	0.21	0.03	0.18	0.18	0.20	0.26	0.28	0.16
기타성분	1.98	1.45	1.39	1.26	1.72	0.96	1.94	1.54	1.43	1.35	2.92
전체중량%	98.80	97.10	97.55	95.21	93.65	98.07	98.07	97.86	95.24	96.07	97.26

[표 1b]

런 # (a)	2,6-NDA(b)	1	2	3	4	2,6-NDA(c)	5	6	7	8	9
	공급원료					공급원료					
건조 생성물의 분석치(중량%)											
2,6-NDA		45.49	25.07	8.51	3.78	47.53	38.38	13.29	8.04	4.09	3.55
MM-2,6-NDC		9.20	16.22	19.55	4.29	8.41	12.38	25.14	20.22	6.90	2.88
DM-2,6-NDC		44.86	57.40	71.22	90.85	44.06	48.37	60.44	70.49	87.37	92.35
전체 산 그룹		50.09	33.18	18.29	5.93	51.74	44.57	25.86	18.15	7.55	4.99
전체 에스테르 그룹		49.46	65.51	80.99	92.99	48.26	54.56	73.01	80.60	90.82	93.79
공급 원료의 금속 분석치(중량 %)											
코발트	0.12					0.11					
망간	0.68					0.69					
브롬	0.32					0.32					
액체 분석치											
	MeOH 원료					MeOH 원료					
DME 중량%	0.00	0.04	0.12	0.25	0.50	0.00	0.04	0.12	0.15	0.20	0.39
H ₂ O 중량%	2.15	2.63	2.72	3.89	4.50	2.15	2.45	3.72	3.59	3.17	4.40
산 그룹 전환율 물%		0.00	27.0	59.8	87.0		13.9	50.0	64.9	85.4	90.4
(a) 메탄올 7.83g, 2,6-NDA/DM-2,6-NDC 혼합물 2.0g 및 물 0.17을 사용하여 모든 반응을 수행한다. 2,6-NDA/DM-2,6-NDC 혼합물은 2,6-NDA 40 내지 43중량% 및 DM-2,6-NDC 44 내지 45중량%를 함유한다. 에스테르화 촉매는 사용하지 않는다.											
(b) 런 1 내지 4에 사용됨											
(c) 런 5 내지 9에 사용됨											
(d) 교반속도: 360rpm											

[실시예 2]

메탄올 대 2,6-NDA의 중량비가 실시예 1에서 사용된 8:1인 것보다 4:1인 것을 사용하여 2,6-NDA 샘플을 메탄올로 에스테르화시킨다. 상기 에스테르화 반응의 결과는 표2에 기재되어 있다. 반응기와 과정은 실시예 1과 동일하다. 런 1 내지 5에서는 반응 온도가 530 °F인 반면, 런 6 내지 8에서는 600°F이다.

이들 데이터는 600 °F의 보다 고온인 반응온도에서 530 °F의 반응 온도와 비교하여 2,6-NDA 20 내지 25%를 전환시키는 데 동일한 시간이 걸리고 다른 부산물의 양은 증가시키지 않으며 중요한 것은 주어진 산 전환율에 대하여는 DME 70%만을 수득함을 보여준다.

[실시예 3]

메탄올에 의한 순수한 2,6-나프탈렌디카복실산의 에스테르화는 실시예 2와 동일한 방법으로 수행한다. 순수한 DM-2,6-NDC를 가수분해하여 상기의 순수한 2,6-NDA를 수득한다. 이의 데이터는 표3에 기재되어 있다.

표3의 런 1 내지 5는 530 °F에서 수행한다. 이들 런은 산 그룹의 65%가 10분 이내에 전환되고 20분이 경과하면 80%가 전환됨을 보여준다. 액체 생성물 중의 DME 중량%는 10분 후에 0.3중량%이고 20분 후에 0.54중량%이다.

동일한 2,6-NDA를 사용하는 두번째 에스테르화 런은 600°F에서 수행한다. 이의 데이터는 또한 표3에 기재되어 있다. 보다 고온의 런에서는 5분 이내에 65%의 산 그룹의 전환율을 수득한다. 따라서, 당해 에스테르화 반응은 승온에서 4 내지 5배 빠르지만, 중요하게는 발생된 기타 불순물의 양은 산 그룹 전환율 80%에서 0.4% 미만인데, 이는 저온에서 형성된 0.54% DME 값보다 낮다.

[표 2a]

런 # (a)	2,6-NDA (b)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
반응조건 ^(c)	공급원료									
온도(° F)		530	530	530	530	530	600	600	600	600
체류시간 (분)		0	2	5	10	20	0	1	2	5
생성물(또는 2,6-NDC) 분석치										
생성물의 중량 (g)		14.0	14.0	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.2	14.1
순실 중량% (이득)		(0.1)	0.1	(0.8)	(0.6)	(0.8)	(1.1)	(0.9)	(1.4)	(1.1)
건조 중량 (g)		5.9	5.8	5.9	5.9	6.0	5.9	6.0	6.1	6.1
건조 생성물의 분석치(중량%)										
TMLA	0.70	0.23	0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
2,6-NDA	33.47	30.48	25.41	13.98	4.75	3.13	18.52	6.84	4.42	3.05
Br-2,6-NDA	0.19	0.18	0.13	0.07	0.01	0.00	0.10	0.04	0.00	0.00
FNA	0.12	0.11	0.08	0.05	0.02	0.01	0.07	0.03	0.02	0.00
TMTM	1.69	0.42	0.09	0.06	0.06	0.10	0.18	0.78	0.94	0.89
2-NA	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
MM-2,6-NDC	9.69	11.16	13.06	17.24	14.65	6.46	17.02	17.44	13.30	4.39
MeFNA	0.20	0.12	0.10	0.10	0.10	0.11	0.12	0.17	0.19	0.16
Me2NA	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01
DM-2,6-NDC	45.83	51.13	54.74	61.41	71.62	78.47	55.95	64.23	71.57	80.51
Br-2,6-NDC	0.39	0.27	0.17	0.15	0.20	0.31	0.26	0.30	0.39	0.38
기타성분	1.95	2.18	1.92	2.07	1.43	2.10	1.83	1.52	2.08	1.42
전체중량%	94.27	96.35	95.73	95.14	92.85	90.70	94.09	91.38	92.92	90.82

[표 2b]

런 # (a)	2,6-NDA (b)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
건조 생성물의 분석치(물%)	공급원료									
2,6-DNA	40.3	35.4	29.5	16.5	5.8	4.0	22.1	8.5	5.5	3.9
MM-2,6-NDC	10.9	12.2	14.2	19.2	16.8	7.7	19.0	20.5	15.6	5.3
DM-2,6-NDC	48.8	52.5	56.3	64.3	77.4	88.3	58.9	71.0	78.9	90.8
전체 산 그룹	45.7	41.4	36.6	26.1	14.2	7.8	31.6	18.8	13.3	6.5
전체 에스테르 그룹	54.3	58.6	63.4	73.9	85.8	92.2	68.4	81.2	86.7	93.5
공급 원료의 금속 분석치(중량%)										
코발트	0.103									
망간	0.667									
브롬	0.306									
여액 분석치										
DME 중량%		0.09	0.23	0.051	1.03	2.00	0.23	0.42	0.71	1.14
H ₂ O 중량%		2.10	1.81	4.34	4.04	7.09	3.73	4.35	4.22	5.51
산 그룹 전환율 물%		9.4	19.9	42.9	69.0	82.9	31.0	59.0	70.9	85.7
(a) 모든 반응은 메탄올 8.0g 및 2,6-NDA/DM-2,6-NDC 혼합물 6.0g을 사용하여 수행한다. 에스테르화 촉매는 사용하지 않는다.										
(b) 모든 런에 사용된 2,6-NDA/DM-2,6-NDC 혼합물										
(c) 모든 런에 대한 교반속도는 360rpm이다.										

[표 3a]

런 # (a)	2,6-NDA ^(b)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
반응 조건 ^(c)	공급원료									
온도(° F)		530	530	530	530	530	600	600	600	600
체류시간(분)		0	2	5	10	20	0	1	2	5
생성물(또는 2,6-NDA) 분석치										
생성물 중량(g)		14.0	14.0	14.1	14.2	14.1	14.1	14.1	14.2	14.2
순실 중량%(이득)		0.2	(0.4)	(0.6)	(1.2)	(0.6)	(0.9)	(1.1)	(1.3)	(1.5)
건조중량 (g)		6.0	5.9	6.0	6.2	6.2	6.0	6.2	6.2	6.2
건조 생성물의 분석치 (중량%)										
2,6-NDA	33.30	26.83	26.54	19.10	3.44	0.82	23.88	6.35	3.10	0.78
2-NA		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MM-2,6-NDC	0.00	3.56	4.08	8.75	14.33	10.33	6.76	16.51	15.75	10.69
Me2NA		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DM-2,6-NDC	66.70	62.69	62.40	64.56	73.24	78.84	62.20	69.76	73.20	78.92
기타성분		0.09	0.09	0.08	0.08	0.09	0.22	0.31	0.33	0.36
전체 중량%		93.17	93.12	92.49	91.09	90.06	93.06	92.94	92.38	90.76
건조 생성물의 분석치(물%)										
2,6-NDA	36.1	31.3	31.0	22.6	4.2	1.0	28.0	7.6	3.7	1.0
MM-2,6-NDC	0.0	3.9	4.5	9.7	16.5	12.1	7.4	18.5	17.9	12.4
DM-2,6-NDC	63.9	64.8	64.5	67.7	79.3	86.9	64.6	73.9	78.4	86.6
전체 산 그룹	36.1	33.3	33.2	27.5	12.4	7.1	31.7	16.9	12.7	7.2
전체 에스테르 그룹	63.9	66.7	66.8	72.5	87.6	92.9	68.3	83.1	87.3	92.8

[표 3b]

런 # (a)	2,6-NDA ^(b) 공급원료	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Co., Mn., Br. 금속분석치(중량%)	0.0									
의액 분석치										
DME 중량%		0.04	0.05	0.12	0.31	0.54	0.05	0.18	0.28	0.41
H ₂ O 중량%		2.72	0.60	1.50	4.01	3.62	1.23	2.12	2.76	3.16
산 그룹 몰%		7.7	7.8	23.8	65.5	80.4	12.0	53.2	64.8	80.1

(a) 모든 반응은 메탄올 8.0g 및 2,6-NDA/DM-2,6-NDC 6.0g의 혼합물을 사용하여 수행한다.
에스테르화 촉매는 사용하지 않는다.

(b) 모든 런에 사용된 2,6-NDA/MD-2,6-NDC 혼합물

(c) 교반 속도는 360 rpm이다.

[실시예 4]

본 실시예는 에스테르화 반응 혼합물에 주입된 메탄올 일부만이 600 °F의 반응 온도에서 액상이고 나머지는 기상임을 나타낸다.

300ml 용적의 압력 반응기에 순수한 DM-2,6-NDC 16g 및 메탄올 64g(비는 1:4)를 넣는다. 반응기의 가장 낮은 지점에서 약 1/8 지점으로 반응기의 두부를 통하여 샘플 딥-튜브(dip-tube)를 삽입한다. 헬륨으로 퍼징한 후 교반하면서 반응기를 600 °F로 가열하여 1980psig의 압력을 얻는다. 가열 샘플 라인을 경유하여 샘플을 압력 샘플 용기로 취한다. 샘플의 양은 약 6.5g이다. 가열도중에는 교반을 하지만 샘플링 전에는 중지한다. 폐쇄된 샘플 용기를 냉각하고 칭량한 다음 완전히 유리 접시에 옮긴다. 접시로부터 메탄올의 증발후 고체 중량을 측정한다. 세가지 런에서 하기 결과가 수득된다.

(a) 고체 66.0중량%(샘플라인 플러깅으로 수득된 샘플은 단지 2.5g)

(b) 고체 65.7중량%(정상 샘플)

(c) 고체 68.9중량%(정상 샘플)

평균적으로 원료에서 메탄올/DM-2,6-NDC 비는 4:1인데 액상에서는 0.5:1이다. 따라서, 상기 조건하에서 메탄올 대략 12.5%만이 액상인 반면, 대략 87.5%는 기상이다. 그런데, 전술한 실시예의 반응에서는 메탄올 일부만이 액상이었지만, 에스테르화 반응이 신속하게 일어났다.

[실시예 5]

본 실시예에서는 2,6-디메틸나프탈렌의 코발트, 망간, 브롬 촉매화 산화에 의해 제조한 2,6-나프탈렌디카복실산을 외부 전기 히터로 반응 혼합물의 온도를 유지시키고 최상부 구간의 상단에 위치한 단일 배출구를 통해 전체 생성물을 회수함을 제외하고는, 도면에 도시한 바와 실질적으로 동일한 에스테르화 반응기에서 에스테르화시킨다. 원통형 반응기의 내경은 3in이고 총 용적은 대략 0.83ga이다. 하부 구간의 높이는 9" 이고 각각의 다른 구간 높이는 4.5" 이다.

20중량% 2,6-NDA와 80중량% 메탄올의 슬러리를 15.81bs/hr의 속도로 반응기에 펌핑한다. 이를 반응기로 도입하기 전에 관형 예열기내에서 480 °F로 가열한다. 반응기의 내부 온도는 외부 전기 히터에 의해 600 °F로 유지시킨다. 반응기 압력은 1250psig로 유지시킨다.

교반속도는 500rpm이다. 0.9lb/hr의 메탄올과 2ft³/hr 질소의 플러쉬 흐름을 자기 교반기 드라이브를 통해 주입하여 생성물이 교반기 드라이브로 유입되지 못하게 한다. 반응기 용출액을 관형 열교환기에서 358°F로 냉각하고 공칭정격 및 절대정격이 각각 0.5 및 5μ인 소결 스텐레스강 필터를 통해 상기 용출액을 통과시킨다. 315 °F로 가열시킨 교반 수용기에서 5.25시간동안 생성물을 수거하고 250psig로 가압한다.

생성물을 약 60 °F로 냉각하여 결정화시킨다. 생성된 슬러리를 압력 필터로 통과시킨다. 메탄올(36.4lbs)을 수용기로 펌핑하고 필터 케이크를 세척하기 위해 필터를 통해 통과시킨다. 105 °C에서 필터 케이크를 건조한다. 건조후 중량은 14.4lb이다. 이를 액체 크로마토그래피로 분석한 결과, 모노메틸 2,6-나프탈렌디카복실레이트 0.92중량% 및 6-포말-2-나프토산의 메틸 에스테르 0.019중량%를 함유한다.

본 실시예는 메탄올에 의한 2,6-나프탈렌디카복실산의 에스테르화는 본 발명의 방법을 사용할 경우 매우 효과적임을 보여준다.

[실시예 6]

본 실시예에서는 2,6-디메틸나프탈렌의 코발트, 망간, 브롬 촉매화 산화에 의해 제조한 2,6-나프탈렌디카복실산을 실시예 5에서 기술한 에스테르화 반응기에서 에스테르화한다.

반응기 바닥으로 2,6-NDA 19.0중량%, DM-2,6-NDC 4.8중량% 및 메탄올 76.2중량%의 슬러리를 21lbs/hr의 속도로 반응기 바닥으로 펌핑한다. 반응기로 주입하기 전에 관형 예열기에서 437 °F로 가열시킨다. 동시에, 메탄올을 분리형 출구를 통해 4lbs/hr의 속도로 반응기 바닥으로 펌핑한다. 메탄올을 또다른 관형 예열기내에서 907 °F로 가열한다. 외부 전기 히터에 의해 반응기 내부의 평균 온도를 577 °F로 유지시키고 반응기 압력을 1250psig로 유지시킨다. 교반 속도는 750rpm이다. 교반기 플러싱 및 생성물 수거 시스템은 실시예 5와 동일하다.

각 구간의 내용물을 용적이 각각 30ml인 고압 납 용기(bomb)를 사용하여 샘플링한다. 구간의 바닥으로부터 4.5" 높이에서 측벽을 통해 제1구간을 샘플링한다. 각각의 구간의 바닥으로부터 0.5" 높이에서 측벽

을 통해 다른 구간을 샘플링 한다. 표4는 각 구간의 내부온도, 각 샘플의 전체 중량, 및 203 °F 및 20 Hg 진공에서 5시간 동안 건조하여 메탄올 및 물(메탄올 및 물이 휘발성분의 대부분이다)을 제거한 후의 중량을 나타내며, 이는 액체 크로마토그래피에 의해 건조 고체를 분석한 것이다. 데이터로부터, 제4구간을 통과하는 2,6-NDA 및 MM-2,6-NDC에 있어서 고정적으로 감소됨을 알 수 있다. 제4 및 제5구간에서의 조성은 거의 동등하다. 이들 데이터는 본 발명의 방법에 의한 경우 2,6-NDA에서 DM-2,6-NDC로의 전환율이 우수함을 보여준다.

[표 4]

구간번호	2,6-NDA ^(a) 공급 원료	1	2	3	4	5(상단)
내부온도(°F)		571	586	580	579	575
습윤중량(g)		25.10	25.90	25.60	26.20	26.90
건조중량(g)		21.00	20.82	21.49	22.05	22.46
휘발 성분 중량%		16.3	19.6	16.1	15.8	16.5
건조 생성물의 분석치(중량%):						
TMLA	0.40	ND	ND	ND	ND	ND
2,6-NDA	98.95	6.37	1.44	0.62	0.38	0.40
Br-2,6-NDA	0.47	0.038	ND	ND	ND	ND
FNA	0.65	0.072	0.025	0.01	0.002	0.003
TMTM	ND	0.27	0.23	0.24	0.17	0.25
MM-2,6-NDC	ND	12.48	8.19	5.50	4.02	3.82
MeFNA	ND	0.41	0.40	0.40	0.34	0.39
Me2NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DM-2,6-NDC	ND	68.31	75.61	79.74	81.29	81.33
Br-2,6-NDC	ND	0.37	0.40	0.42	0.32	0.39
XRF, 중량%: Br	0.8					
Co	0.047					
Mn	0.2					

(a) 에스테르화 반응에 사용된 2,6-NDA 공급 원료

[실시예 7]

본 실시예에서는 2,6-디메틸나프탈렌의 코발트, 망간, 브롬 촉매화 산화에 의해 제조한 2,6-나프탈렌디카복실산을 실시예 5에서 기술한 에스테르화 반응기에서 에스테르화시킨다.

2,6-NDA 19.0중량%, DM-2,6-NDC 4.8중량% 및 메탄올 76.2중량%의 슬러리를 21lbs/hr의 속도로 반응기 바닥으로 펌핑한다. 반응기로 유입시키기 전에 관형 예열기에서 445 °F로 가열한다. 이와 동시에, 4lbs/hr의 속도로 분리형 출구를 통해 반응기 바닥으로 메탄올을 펌핑한다. 메탄올을 별도의 관형 예열기에서 863 °F로 가열한다. 외부 전기 히터로 반응기 내부의 평균 온도를 약 568°F로 유지시키고 반응기 압력은 1250psig로 유지시킨다. 교반속도는 750rpm이다. 교반 플러싱 및 생성물 수거 시스템은 실시예 5와 동일하다.

실시예 6에서와 같이 각 구간의 내용물을 샘플링한다. 표5에 각 실시예에 대한 총 중량, 및 203 °F 및 20 Hg 진공에서 5시간 동안 건조시켜 메탄올 및 물을 제거한 후의 중량이 기재되어 있으며 이는 액체 크로마토그래피에 의해 건조 고체를 분석한 것이다. 실시예 6과 비교하여, 제1구간에서의 2,6-NDA 농도는 상당히 높으며, 제5구간을 통과하는 도중 2,6-NDA 및 MM-2,6-NDC는 둘다 일정하게 감소한다. 제5구간에서의 MM-2,6-NDC 농도(건량 기준으로 약 2.5중량%)는 액체 충전식 메탄올 농후 에스테르화 반응기에서 동일한 전체 원료 조성(2,6-NDA 20중량%, 메탄올 80중량%)으로 얻을 수 있는 것보다 낮다. 이는 액체 충전식 시스템에서 부산물인 물전체가 액상으로 존재하므로, 전환율을 제한하기 때문이다. 본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 부산물인 물의 대부분이 액체중에서 이의 낮은 용해도로 인해 증기상으로 변한다. 이러한 효과는 바람직한 공류 방법으로 조작하는 중에 높은 전환율을 수득할 수 있게 한다.

[표 5]

구간 번호	2,6-NDA ^(a) 공급 원료	1	2	3	4	5(상단)
내부온도(°F)		564	577	572	568	564
습윤 중량(g)		27.10	26.00	25.80	25.70	25.60
건조 중량(g)		23.21	21.33	20.47	21.54	20.68
휘발 성분 중량%		14.4	18.0	20.7	16.2	19.2
LC, 중량%:TMLA	0.40	ND	ND	ND	ND	ND
2,6-NDA	98.95	17.41	2.85	1.02	0.65	0.43
BrNDA	0.47	0.065	0.007	ND	ND	ND
FNA	0.65	0.105	0.029	0.011	0.006	0.004
TMTM	ND	0.10	0.20	0.18	0.15	0.12
MM-2,6-NDC	ND	10.86	8.43	5.34	3.34	2.48
MePNE	ND	0.35	0.42	0.38	0.38	0.32
Me2NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DM-2,6-NDC	ND	59.08	71.70	76.42	78.34	79.09
Br-2,6-NDC	ND	0.38	0.53	0.43	0.50	0.42
XRF, 중량%:Br	0.28					
Co	0.047					
Mn	0.2					

(a) 에스테르화 반응에 사용된 2,6-NDA 공급원료

상기 실시예들은 나프탈렌디카복실산의 에스테르화를 위해 본 발명의 방법을 이용하여 얻을 수 있는 잇점

을 제시하여 준다. 본 발명의 방법은 몇몇 바람직한 양태를 참조로 하여 설명되고 기술되었으나 이로써 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 또한, 이에 변화 및 변형을 가할 수 있으며 이는 전술한 설명 및 도면을 참조할 경우 당해 분야의 숙련자들에게 명백할 것이다. 따라서, 이와 같은 변화 및 변형이 특허청구범위의 사상과 범주를 벗어나지 않는 한 본 발명의 일부를 구성할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

나프탈렌디카복실산과 저분자량 알콜을 상류 반응대에 도입하면서, 저분자량 알콜, 나프탈렌디카복실산 및 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르를 포함하는 액상 반응 혼합물을 직렬배열된 반응대를 통해 승온에서 통과시키고, 하나 이상의 반응대를 교반하며, 나프탈렌디카복실산과 저분자량 알콜과의 반응에 의해 생성된 디알킬에스테르를 포함하는 생성물을 하류 반응대로부터 제거함을 포함하는, 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르의 연속 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 저분자량 알콜이 메탄올이고, 나프탈렌디카복실산이 2,6-나프탈렌디카복실산이며, 생성된 디알킬에스테르가 디메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 직렬배열된 반응대에 첨가되는 대부분의 알콜이 반응대에서 기체 상태로 존재하는 방법.

청구항 4

하나 이상의 상부 구간과 하부 구간(여기서, 구간은 반응기 구간 사이에 에스테르화 반응 혼합물이 상향으로 유동되도록 하는 개구를 구비하는 분할수단에 의해 분리되고, 저분자량 알콜과 나프탈렌디카복실산은 하부 구간 또는 구간들에 첨가되며, 나프탈렌디카복실산의 디에스테르를 포함하는 반응 생성 혼합물은 상부 반응기 구간으로부터 제거된다)이 구비되어 있는 수직 배열된 구간식 반응기에서 액상의 에스테르화 반응 혼합물 중의 저분자량 알콜과 나프탈렌디카복실산을 승온에서 접촉시킴을 포함하는, 나프탈렌디카복실산의 디알킬에스테르의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 구간식 반응기가 약 3 내지 약 8개의 구간으로 구성되는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 저분자량 알콜이 메탄올이고, 나프탈렌디카복실산이 2,6-나프탈렌디카복실산이며, 생성 혼합물이 디메틸-2,6-나프탈렌디카복실레이트를 포함하는 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 구간식 반응기에 첨가되는 알콜의 적어도 일부가 기체 알콜로서 구간식 반응기를 통과하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 구간식 반응기에 첨가되는 대부분의 알콜이 액상이고 나프탈렌디카복실산과 함께 슬러리 형태로 존재하는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 구간식 반응기에 첨가되는 대부분의 메탄올이 기체 상태로 반응기를 통과하는 방법.

청구항 10

나프탈렌디카복실산과 저분자량 알콜을, 적절한 반응대에서 나프탈렌디카복실산의 액체 디알킬에스테르, 나프탈렌디카복실산 및 저분자량 알콜을 포함하는 반응 혼합물 중에서 저분자량 알콜이 액상 및 기상으로 반응 혼합물에 존재하고, 저분자량 알콜이 반응대에 첨가되는 동시에 이로부터 제거됨으로써 알콜을 반응대에 첨가하는 속도(ℓ bs/hr)에 대한 알콜을 기상으로 반응대로부터 제거하는 속도(ℓ bs/hr)의 비가 약 0.5:1 내지 약 0.99:1가 되도록하는 반응조건하에서 접촉시킴을 포함하는, 나프탈렌디카복실산의 디에스테르의 제조방법.

도면

도면1

