

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C07C 65/11

C07C 51/15

(45) 공고일자 1986년 10월 24일

(11) 공고번호 특 1986-0001855

(21) 출원번호

특 1982-0002378

(65) 공개번호

특 1983-0010041

(22) 출원일자

1982년 05월 28일

(43) 공개일자

1983년 12월 24일

(30) 우선권주장

80073/81 1981년 05월 28일 일본(JP)

(71) 출원인

가부시끼가이사 우에노세이야꾸오요요肯규조 우에노 류조

일본국 오오사까시 히가시꾸 고오라이바시 2쵸메 31반찌

(72) 발명자

우에노 류조

일본국 효오고肯 니시노미야시 낭고쵸 10-27

사고다 가즈유끼

일본국 효오고Ken 고오베시 히가시나다구 스미요시쵸 고바야시 1798-7  
나까무라 야스노리

일본국 효오고Ken 니시노미야시 다까쓰까쵸 7-14

(74) 대리인

이준구, 백락신

**심사관 : 신현문 (책자공보 제1224호)****(54) 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 제조방법****요약**

내용 없음.

**대표도****도1****명세서**

[발명의 명칭]

2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

도면은 본 발명의 방법과정을 연속적으로 행할 때의 공정을 나타낸 도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은  $\beta$ -나프톨 칼륨과 이산화탄소의 반응에 의한 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 제조방법에 관한 것이다.

2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산은 안료 및 색소의 중간물질로서 유용하다. 공업적으로는,  $\beta$ -나프톨 나트륨과 이산화탄소의 반응에 의해 상기 물질이 제조되고, 종래에는 쿨베-슈미트 반응으로 불리우는 고체-기체상 반응이 이용되어 왔다. 이 방법은 카르복시화의 반복 및 강합하, 부산물인  $\beta$ -나프톨의 회수로 구성되는데, 30시간 이상의 오랜 반응시간이 필요하고, 고온에서의 반응의 열 비균열로 인한  $\beta$ -나프톨의 손실이 크며, 반응시 상태의 변화로 인해 반응조절이 어려워 안정한 수율을 얻기가 힘들다는 결점을 가지고 있다(BIOS FINAL REPORT, No. 986, 페이지 234~238). 이 결점을 극복하기 위한 시도로서, 30~130kg/cm<sup>2</sup>의 이산화탄소 압력하, 용매로서  $\beta$ -나프톨을 사용하여 알칼리금속  $\beta$ -나프톨레이트를 카르복시화 시키는 방법(미국특허번호 4507576),  $\beta$ -나프톨나트륨 및  $\beta$ -나프톨 칼륨의 혼합물을 카르복시화 시키는 방법(미국 특허번호 4032568) 등이 제안되어 왔다. 그러나, 이를 방법은 값비싼 장치를 필요로 하거나 소기 생성물의 수율이 만족스럽지 못하기 때문에 상업적으로는 인정을 받지 못하고 있다.

최근에는, 반응 조건하에서 액체이고, 일정 비율의  $\beta$ -나프톨나트륨,  $\beta$ -나프톨 및 경유 또는 등유로 구성된 혼합물을 연속적으로 반응시키는 방법이 상업적인 방법으로 이용되게 되었고, 최종 생성물의 수율 및 절도 현저하게 개선되어 왔다. 그러나, 이 방법에 있어서,  $\beta$ -나프톨나트륨에 대한 최종 생성물의 수율이 50%를 넘지 않는다(미국 특허번호 4239913).

따라서, 본 발명의 목적은 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 공업적 대량 제조방법을 개선기 위한 것이다. 이 목적을 달성하기 위해, 본 발명자들은  $\beta$ -나프톨칼륨 및  $\beta$ -나프톨의 혼합물과 이산화탄소를 액체상태에서 반응시키는 방법을 연구하였다. 이 연구에 의해, 반응 매질로서 특정 액체를 사용

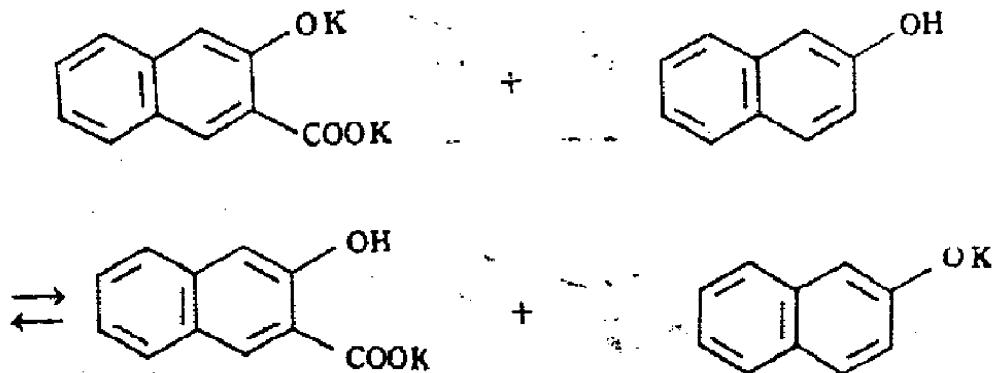
함으로써,  $\beta$ -나프톨 칼륨 및 반응 매질층에 분포되는  $\beta$ -나프톨의 양(부가 또는 반응시에 유리됨)을 손쉽게 조절할 수가 있어서, 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 수율을 매우 증가시킬 수 있음을 발견하기에 이르렀다.

따라서 본 발명에 의해, 반응 조건하에서 액체이고 (1)  $\beta$ -나프톨 칼륨, (2)  $\beta$ -나프톨 및, (3) 지방족 탄화수소류, 지환식 탄화수소류, 방향족 탄화수소류 및 방향족 에테르류로 구성된 군으로부터 선택된 1종이상의 반응 매질로 구성되는 혼합물을, 180°C 이상의 온도 및 1kg/cm<sup>2</sup> 이상의 이산화탄소 압력(본 발명의 평균 게이지 압력)하, 이산화탄소와 반응시키는 것으로 구성되는 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 제조방법이 제공된다.

본 발명에 의해 간단하고도 경제적인 방법으로 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산이 고수율 및 고순도로 제조된다.  $\beta$ -나프톨 칼륨에 대한 소기 생성물의 수율은 80% 이상에 달한다. 또 부산물인 2-히드록시나프탈렌-6-카르복실산을 쉽게 분리시켜 내어, 안료 및 색소용 물질로서 이용할 수 있다. 반응 혼합물의 처리가 간단하고, 소기의 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산이 고순도로 수득된다. 또한, 첨가 또는 부산물로서 생성된  $\beta$ -나프톨이 거의 완전히 회수될 수 있다. 상기와 같은 만족할 만한 결과는 전혀 예측 불허였고, 본 발명은 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산 제조방법에 있어서의 주목할만한 개량방법을 제공한다.

본 발명에서 반응 매질로 사용되는 지방족, 지환식 및 방향족 탄화수소류의 예로는, 가솔린, 등유, 경유(가스유), 윤활유, 백색유모노-, 디-또는 폴리-알킬벤젠류, 모노-, 디-, 폴리-알킬나프탈렌류, 디페닐, 알킬-지환디페닐류, 디페닐알кан류, 알킬-지환 디페닐알칸류 및 수소 첨가된 트리페닐류가 포함된다. 방향족 에테류의 예로는, 디페닐 에테르, 안니졸 및 디톨릴 에테르가 포함된다. 탄화수소류로는 석유 탄화수소류가 바람직하고, 경우(가스유), 등유 및 모노-, 디-, 폴리-알킬나프탈렌류가 특히 바람직한 반응 매질이다. 반응 매질의 비등 범위는 150~400°C, 바람직하기는 180~380°C이다.

$\beta$ -나프톨 칼륨 및  $\beta$ -나프톨의 혼합물은 완전히 탈수시켜야 한다. 반응 조건하에서 액체인 혼합물은  $\beta$ -나프톨 칼륨 및  $\beta$ -나프톨을 반응 매질 존재하 탈수시키거나, 반응 매질 부재하 이들을 탈수시킨 다음, 반응 매질을 첨가시키는 방법에 의해 수득될 수 있다. 또는, 수산화칼륨을 이용해 이하의 양으로  $\beta$ -나프톨에 첨가시키고, 반응 매질 존재 또는 부재하 이들을 탈수시킴으로서도 수득될 수 있다. 바람직하게는,  $\beta$ -나프톨칼륨 1몰당  $\beta$ -나프톨이 0.01~5몰, 특히 0.03~3몰이 사용된다. 유리  $\beta$ -나프톨은, 반응계를 액화 시키는 작용, 하기의 도표에서와 같이 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산이 칼륨으로부터 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산일칼륨 및  $\beta$ -나프톨칼륨을 생성시키는 작용,  $\beta$ -나프톨칼륨의 카르복시화에 의한 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 수율증가 작용 및 부산물인 2-히드록시나프탈렌-6-카르복실산염의 분해 작용들을 수행한다.



상술한 액체 혼합물과 이산화탄소의 반응은, 본 발명에 따라 1kg/cm<sup>2</sup> 이상, 바람직하게는 7kg/cm<sup>2</sup> 이상, 특히 바람직하게는 15kg/cm<sup>2</sup> 이상의 이산화탄소 압력하, 180°C 이상의 온도, 바람직하게는 230~250°C, 특히 바람직하게는 240~330°C의 온도에서 수행된다. 이산화탄소 압력에는 특별히 상한이 없으나, 경제적인 관점으로 볼 때 200kg/cm<sup>2</sup> 이하, 보통 100kg/cm<sup>2</sup> 이하의 이산화탄소 압력에서 소기의 결과와 함께 반응을 수행할 수 있다. 반응 매질 및  $\beta$ -나프톨 칼륨 및  $\beta$ -나프톨의 혼합물은 반응 조건하에서 필수적으로 액체어야 한다. 따라서, 반응매질의 양은 반응 조건, 특히 반응 온도 및 이산화탄소의 압력에 따라 변화할 수 있다. 보통, 반응 매질의 양은  $\beta$ -나프톨 칼륨 중량의 0.5 배 이상, 바람직하게는 0.5~10배, 특히 바람직하게는 0.5~5배이다. 반응 매질은 더 많은 양 사용해도 무방하나, 소기 생성물의 수율면에서 더 나은 결과를 얻을 수가 없고, 또한 경제적으로는 불리하며, 반응 혼합물의 처리에 있어도 불리하다. 따라서, 반응 매질의 양은  $\beta$ -나프톨칼륨 중량의 10배를 넘지 않는 것이 바람직하다.

반응 매질은, 반응 조건하에서 액체인 원료 혼합물의 생성작용, 반응계 내에서의  $\beta$ -나프톨 농도 조정 및 이에 따른 카르복시화 반응속도의 증가작용 및 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산일칼륨에 기인한 반응계 점도 증가의 억제작용 등을 행한다.

본 발명에 바람직한 실시예에 있어서, 하기의 방법에 따라 반응조작이 수행된다. 반응 후의 반응 혼합물에 물을 가하여 이를 반응 매질층과 수층으로 분리시킨다. 반응 매질층을 분리시키고, 110°C이하의 온도에서 액체가 바람직한 소수성 추출 용매를 사용하여, 수층으로부터  $\beta$ -나프톨을 추출시킨다. 필요에 따라, 추출 전에  $\beta$ -나프톨 및 잔유물질을 함유하는 바람직하기는 80~100°C에서 액체 형태로 침전시킨 다음, 분리시킨다. 바람직하게는, 분리된 타르층을 수세시키고, 수세액을 물과 함께 반응후의 반응 혼합물에 가한다.

적당한 추출 용매의 예로는, 툴루엔, 크실렌, 헥산 및 시클로 헥산과 같은 탄산수소류, 클로로벤젠,

디클로로메탄, 디클로로에탄 및 클로로포름과 같은 할로겐화 탄화수소류, 니트로벤젠 및 니트로메탄과 같은 니트로화 탄화수소류, 디부틸 에테르 및 디페닐 에테르와 같은 에테르류, 시클로헥사는, 디이소부틸케톤 및 아세토페논과 같은 케톤류, 및 n-부틸알코올 n-옥틸알코올 및 2-에틸헥실알코올과 같은 탄소원자수 4 이상의 알코올류가 이에 포함된다.

추출 용매를 바람직하게는 수층 부피의 0.3~2배, 특히 바람직하게는 0.5~1.5배의 양으로 사용하여, 바람직하게는 30~110°C, 특히 바람직하게는 50~100°C의 온도에서 추출을 수행한다. 바람직하게는, 반응 매질총 내의 β-나프톨은 상기와 같이 재순환된다. 반응 매질총 및 타르총의 분리후 잔류된 추출 용매총의 β-나프톨은 수산화칼륨 용액으로 회수되는 것이 바람직하다. 타르총을 분리시키지 않은 추출 용매총의 β-나프톨, 또는 타르총의 β-나프톨은 진공 증류 등에 의해 회수된다. 회수된 β-나프톨 칼륨 수용액 및 β-나프톨을 재사용하기 위해 원료물질 제조단계로 재순환시킬 수 있다. 이 추출 공정으로 또한 수용액 중에 존재하는 극미량의 반응 매질이 제거된다.

그런 다음 수층으로부터 소기의 생성물을 분리시키기 위해, 추출 후의 수층을 산을 사용하여 pH1~3, 바람직하게는 1.5~2.5로 조정 및 침전시키고, 만약 원한다면 그의 pH를 4~6으로 조정시킨 후 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산을 여과 채집한다. 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산은 거의 순수한 형태로 또는 2-히드록시나프탈렌-6-카르복실산과의 혼합물로서 수득된다. 혼합물을 이들의 구성 성분인 산들로 분리시켜야 하는 경우에는, 예를 들어, 유기 용매 또는 물함유 유기 용매를 사용하여 세척 또는 재결정시킬 수 있다.

본 발명의 방법은 배치식 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서의 반응 및 조작이, 본 발명의 방법을 연속적으로 행할 경우의 반응 공정을 도표로 나타낸 도면을 참조로 하여 하기에 좀더 자세히 설명된다.

저장기 1에서 제조된 β-나프톨 칼륨, β-나프톨 및 반응 매질로 구성된 혼합물을, 상술의 반응 온도 및 이산화탄소 압력에서 반응이 수행되는 반을 용기 2에 보낸다. 잔류시간은 바람직하게는 2~10시간이다. 반을 용기 2에서 생성된 반응 혼합물을 열교환기 3에 의해 냉각시키는 것이 바람직하다. 그런 다음, 이것을 물 혼합탱크 4에서 W로부터 공급되는 물과 혼합시킨 다음, 분리탱크 5에서 이를 반응 매질총 미 수층으로 분리시킨다. 회수 장치(미기재)를 사용하여 반응 매질총(상층) R로부터 β-나프톨을 회수할 수 있다. 분리탱크 5로부터 수득된 A로부터 산을 공급하여 pH조정탱크 6에서 수층(하층)을 pH6.5~8로 조정시키고, S로부터 공급되는 소수성 추출 용매에 의해 추출이 행해지는 추출 장치 7(바람하기는 원심 분리 추출 장치)로 보낸다. 회수장치(미기재)를 사용하여, E에서 회수된 추출 용매총으로부터 β-나프톨을 회수할 수 있다. 추출 장치 7로부터 생성된 수층을 산침전탱크 8에 보내어, A로부터 첨가되는 산을 사용하여 침전시킨다. 침전물을 원심 분리기 9를 사용하여 분리시킨다. 원심 분리기에서 수득된 결정은 거의 순수한 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산이거나 또는 2-히드록시나프탈렌-6-카르복실산과의 혼합물이다. 알코올 등을 사용하여, 혼합물을 필요에 따라 각각의 산들로 분리시킨다.

유리가게는, 반응 혼합물의 조작은 바람직하게는 80~100°C 범위내의 거의 일정한 온도에서 수행된다. 이렇게 하기 위해서, 통상의 열절연기 또는 가열장치를 사용해도 무방하다.

본 발명의 방법에 따라, 2~10시간의 반응 기간 후의 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 수율이 통상 80% 이상까지 증가된다. 상기 생성물 및 부산물인 2-히드록시나프탈렌-6-카르복실산의 총수율은 85% 이상에 달한다. 이들 두 종류의 산의 비율은 적절히 조정할 수가 있는데 유리 β-나프톨의 양을 상당히 과량으로 하거나, 아산화탄소의 압력을 상당히 높게 조정시킴으로써, 생성되는 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 비율을 증가시킬 수 있다. 소모된 β-나프톨에 대한 이들 2종류 산의 총수율은 90%를 초과하고, 회수된 β-나프톨의 비율은 95% 이상이다.

본 발명에서 반응 매질은 값이 상당히 저렴하므로, 부담없이 사용할 수가 있다. 본 발명의 방법에 있어서 반응시 유리되는 β-나프톨을 꼭 유거시킬 필요는 없으나, 상술한 바와 같이 이를 회수하여 재사용할 수가 있다. 본 발명의 방법은, 반응 매질 및 추출 용매를, 분별 증류에서와 같이 가열 및 냉각공정이 필요없이도 재사용을 위해 회수할 수 있기 때문에 열 경제면에 있어 매우 유리하다. 또한, 변질 등으로 인한 반응 매질 및 추출 용매의 손실이 거의 없기 때문에 회수된 이들 물질의 비는 99.5% 이상이다. 본 발명의 방법은 또한, 반응 후의 반응 매질총의 분리, 수층의 추출 및 타르총의 분리를 등온에서 수행할 수 있기 때문에 열경제면에서 있어서 유리하다. 본 발명의 방법은 β-나프톨로부터의 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산 제조의 전공정을 연속적으로 수행할 수 있기 때문에 공업적으로 매우 유리하다.

하기의 실시예가 제한없이 본 발명을 좀더 자세히 설명한다.

#### [실시예 1]

가압 반응기에 364g의 경유(비점 범위 200~310°C) 및 182g의 β-나프톨 칼륨을 채우고, 교반하 130g의 β-나프톨을 가한다. 이들은 반응 온도 260°C 및 이산화탄소압력 30kg/cm<sup>2</sup>에서 8시간 동안 반응시킨다.

830ml의 물에 반응 혼합물을 가하고, 100°C에서 30분간 가열 용융시킨다. 그런 다음, 85°C에서 용액을 경유총 및 수층으로 분리시킨다. 묽은 황산을 사용하여 수층을 pH6.8로 조정시키고, 80°C에서 500ml의 툴루엔으로 추출시킨다. 묽은 황산을 사용하여 수층을 pH2.0으로 조정시키고, 40°C로 냉각시켜 151.9g의 결정을 수득한다. 수득된 결정에는 146.7g의 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산 및 5.2g의 2-히드록시나프탈렌-6-카르복실산이 함유되어 있다(이들 2종류 산의 양은, 디아조메탄을 사용하여 이들을 에스테르화 시킨 후에 기체크로 마토그래피에 의해 측정된다). 이들 결정을 묽은 메탄올로 분별시키면, 각각의 산이 순수한 형태로 수득된다.

β-나프톨 칼륨에 대한 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 수율은 78.0%이고, 이들 두 종류 산의 총수율은 80.8%이다. 경유총 및 툴루엔총으로부터 β-나프톨이 회수된다(총량 147.2g). 소모된 β-

나프톨에 대한 이들 두 종류산의 총수율은 92.0%이고, 회수된  $\beta$ -나프톨의 비는 93.6%이다.

#### [실시예 2]

가압 반응기에 546g의 등유(비점 180~280°C) 및 182g의  $\beta$ -나프톨 칼륨을 채우고, 교반하 259g의  $\beta$ -나프톨을 가한다. 이들을 240°C의 반응온도 및 45kg/cm<sup>3</sup>의 이산화탄소 압력 8시간 동안 반응시킨다.

830ml의 물에 이들 혼합물을 가하고, 100°C에서 3분간 가열 용융시킨다. 이 용액을 85°C에서 경유총 및 수총으로 분리시킨다. 묽은 황산을 사용하여 수총을 pH6.8로 조정시킨 다음, 동온에서 침전된 타르총을 분리시킨다. 500ml의 메틸이소부틸케톤을 사용하여 80°C에서 수총을 추출시킨다. 묽은 황산을 사용하여 추출후의 수총을 pH2.0으로 조정시키고 40°C로 냉각시키면, 138.4g의 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산 및 2.8g의 2-히드록시나프탈렌-6-카복실산이 수득되고, 285g의  $\beta$ -나프톨이 회수된다.  $\beta$ -나프톨 칼륨에 대한 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산의 수율은 73.6%이고, 이들 두 종류 산의 총수율은 75.1%이다. 소모된  $\beta$ -나프톨에 대한 이들 두 종류산의 수율은 91.5%이고, 회수된  $\beta$ -나프톨의 비는 96.6%이다.

#### [실시예 3]

가압 반응기에 364g의 1-페닐-1-(2, 3-디메틸페닐) 에탄(비점범위 292~306°C) 및 182g의  $\beta$ -나프톨 칼륨을 채우고, 교반하 130g의  $\beta$ -나프톨을 가한다. 이들을 반응온도 250°C 및 이산화탄소 압력 20kg/cm<sup>3</sup>에서 8시간동안 반응시킨다.

반응 혼합물을 실시예 2와 동일한 방법으로 처리하면, 131.6g의 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산 및 7.2g의 2-히드록시나프탈렌-6-카복실산이 수득되고, 157.2g의  $\beta$ -나프톨이 회수된다.  $\beta$ -나프톨 칼륨에 대한 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산의 수율은 70.0%이고, 이들 2종류 산의 총수율은 73.8%이다. 소모된  $\beta$ -나프톨에 대한 이들 2종류산의 수율은 91.3%이고, 회수된  $\beta$ -나프톨의 비율은 94.0%이다.

#### [실시예 4]

가압 반응기에 546g의 도우럼 A(디페닐에테르 75% 및 디페닐 25%의 혼합물, 비점 257°C) 및 182g의  $\beta$ -나프톨칼륨을 채우고, 교반하 259g의  $\beta$ -나프톨을 가한다. 이들을 반응온도 250°C 및 이산화탄소 압력 20kg/cm<sup>3</sup>에서 8시간 반응시킨다.

실시예 2와 동일한 방법으로 반응 혼합물을 처리하면, 131.8g의 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산 및 7.1g의 2-히드록시나프탈렌-6-카복실산이 수득되고, 286.7g의  $\beta$ -나프톨이 수득된다.  $\beta$ -나프톨 칼륨에 대한 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산의 수율은 70.1%이고, 이들 2종류 산의 총수율은 73.9%이다. 소비된  $\beta$ -나프톨에 대한 이들 2종류 산의 수율은 91.3%이고, 회수된  $\beta$ -나프톨의 비율은 96.6%이다.

#### [실시예 5]

가압 반응기에 364g의 경유 및 182g의  $\beta$ -나프톨 칼륨을 채우고, 교반하 43.2g의  $\beta$ -나프톨을 가한다. 이들을 반응온도 250°C 및 이산화탄소 압력 9kg/cm<sup>3</sup>에서 8시간 반응시킨다.

반응 혼합물을 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하면, 109g의 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산 및 29.5g의 2-히드록시나프탈렌-6-카복실산이 수득되고,  $\beta$ -나프톨 71g이 회수된다.  $\beta$ -나프톨 칼륨에 대한 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산의 수율은 58.0%이고, 이들 2종류 산의 총수율은 73.7%이다. 소비된  $\beta$ -나프톨에 대한 이들 2종류 산의 수율은 91.3%이고, 회수된  $\beta$ -나프톨의 비는 87.6%이다.

#### [실시예 6]

가압 반응기에 364g에  $\beta$ -이소프로필나프탈렌 및 182g의  $\beta$ -나프톨 칼륨을 채우고, 교반하  $\beta$ -나프톨 130g을 가한다. 이들을 반응온도 260°C 및 이산화탄소 압력 60kg/cm<sup>3</sup>에서 8시간 반응시킨다.

반응 혼합물을 실시예 2와 동일한 방법으로 처리하면, 134.1g의 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산 및 7.1g의 2-히드록시나프탈렌-6-카복실산의 수율은 71.3%이고, 이들 2종류의 산의 총수율은 75.1%이다. 소비된  $\beta$ -나프톨에 대한 이들 2종류 산에 수율은 91.1%이고, 회수된  $\beta$ -나프톨의 비는 93.6%이다.

#### [실시예 7]

첨부도면에 기재되어 있는 태입의 장치를 사용하여, 반응 및 조작을 연속적으로 수행한다.

저장기 1에서 182중량부의 경유, 91중량부의  $\beta$ -나프톨 칼륨 및 65중량부의  $\beta$ -나프톨로 구성된 액체 분산 혼합물을 제조한다. 이 혼합물을 이산화탄소 압력이 30kg/cm<sup>3</sup>로 유지되는 반응용기 2에 338kg/시의 속도로 보내여, 260°C에서 반응시킨다. 잔류시간은 6시간이다. 반응 용기를 출발한 반응 혼합물을 열교환기 3으로 냉각시키고, 물혼합 탱크 4에서 400리터/시의 물과 교반하 혼합시킨다. 혼합물의 온도를 85°C로 조정하고, 85°C에서 경유총 및 수총으로 분리가 행해지는 분리탱크 5에 보낸다. 회수장치(미기재)를 사용하여 상층인 경유총으로부터  $\beta$ -나프톨을 회수한다. pH조정탱크 6에서 하층인 수총을 묽은 황산을 사용하여 pH6.8로 조정하고 이를 250리터/시의 크릴렌과 함께, 85°C에서 추출이 행해지는 원심분리 추출장치 7로 보낸다. 크릴렌총을 회수장치(미기재)에 보내어,  $\beta$ -나프톨을 회수한다. 회수장치를 출발한 수총을 산 침전탱크 8로 보내고, 묽은 황산을 사용하여 pH2.0으로 조정시켜, 이를 침전시킨다. 이어서, 73.9kg의 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산 및 2.0kg의 2-히드록시나프탈렌-6-카복실산을 함유하는 결정 75.9kg이 매시간마다 수득된다.

$\beta$ -나프톨 칼륨에 대한 2-히드록시나프탈렌-3-카복실산의 수율은 78.6%이고, 이들 2종류의 산의 총수율은 80.7%이다. 76.3kg의  $\beta$ -나프톨이 매시간마다 회수된다. 소비된  $\beta$ -나프톨에 대한 이들 2

종류 산의 수율은 91.9%이고,  $\beta$ -나프톨의 회수비는 93.6%이다.

#### [실시예 8]

가압 반응기에 364g의 경유 및 182g의  $\beta$ -나프톨 칼륨을 채우고, 고반하 259g의  $\beta$ -나프톨을 가한다. 반응시간 250°C 및 이산화탄소 압력 45kg/cm<sup>3</sup>에서 이들을 8시간동안 반응시킨다.

830ml의 물에 반응 혼합물을 가하고, 100°C에서 30분간 가열시켜 이를 용융시킨다. 그런 다음, 85°C에서 이 용액을 경유층 및 수층으로 분리시킨다. 묽은 황산을 사용하여 수층을 pH6.8로 조정시키고, 500ml의 톨루엔을 사용하여 80°C에서 추출시킨다. 추출 후 수층을 묽은 황산을 사용하여 pH4.3으로 조정시켜서, 여과로 분리시킨 2-히드록시나프탈렌-6-카르복실산을 침전시킨다. 묽은 황산을 사용하여 잔류물을 pH2.0으로 조정하고, 40°C로 냉각시키고, 160.9g의 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산이 수득되고, 265g의  $\beta$ -나프톨이 회수된다.  $\beta$ -나프톨 칼륨에 대한 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 수율은 85.6%이고, 이들 2종류 산의 총수율은 88.9%이다. 소비된  $\beta$ -나프톨에 대한 이들 2종류산의 수율은 92.7%이고,  $\beta$ -나프톨의 회수비율은 96.3%이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(1)  $\beta$ -나프톨 칼륨, (2)  $\beta$ -나프톨 및 (3) 지방족 탄화수소류, 지환식 탄화수소류, 방향족 탄화수소류 및 방향족 에테르류로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 반응 매질로 구성되고, 반응 조건 하 액체인 혼합물을 반응 온도 180°C 이상 및 이산화탄소 압력 1kg/cm<sup>3</sup> 이상에서 이산화탄소와 반응시킴을 특징으로하는, 2-히드록시나프탈렌-3-카르복실산의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  $\beta$ -나프톨 칼륨 1몰당  $\beta$ -나프톨이 0.01~5몰 사용됨을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 이산화탄소 압력이 7kg/cm<sup>3</sup> 이상임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 이산화탄소 압력이 15kg/cm<sup>3</sup> 이상임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 반응 매질의 비점이 150~400°C 범위임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 반응 매질이 석유 탄화수소임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 석유 탄화수소가 경유 또는 등유임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 방향족 탄화수소류가 모노-, 디-또는 폴리-알킬나프탈렌류임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 반응 온도가 230~350°C임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 반응 매질의 양이,  $\beta$ -나프톨 칼륨 중량의 0.5~10배임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 반응 후의 반응 혼합물에 물을 가하여 반응 매질의 총을 분리시키고, 수층으로부터 타르층을 액체 형태로 침전시켜 이를 분리시키고, 110°C 이하의 온도에서 액체인 소수성 추출 용매를 사용하여 수층을 추출시켜  $\beta$ -나프톨을 분리시키고, 추출 후의 잔류 수층을 산을 사용하여 침전시킴을 특징으로 하는 방법.

### 도면

도면1

