



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0077249
(43) 공개일자 2017년07월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 45/00 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
 B01J 23/44 (2006.01) C07C 29/20 (2006.01)
 C07C 29/80 (2006.01) C07C 35/08 (2006.01)
 C07C 39/04 (2006.01) C07C 45/82 (2006.01)
 C07C 49/403 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C07C 45/006 (2013.01)
 B01J 21/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7015774
- (22) 출원일자(국제) 2015년11월06일
 심사청구일자 2017년06월13일
- (85) 번역문제출일자 2017년06월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/075951
- (87) 국제공개번호 WO 2016/075047
 국제공개일자 2016년05월19일
- (30) 우선권주장
 14192423.3 2014년11월10일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 PCT/EP2015/075113 2015년10월29일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
 캡 쓰리 비 브이
 네덜란드 6135케이알 시타드 포스트스트라트 1
- (72) 발명자
 텅어 요한 토마스
 네덜란드 엔엘-6100 아아 에흐트 피오 박스 4
 다후에네트 코리네
 네덜란드 엔엘-6100 아아 에흐트 피오 박스 4
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 제일특허법인

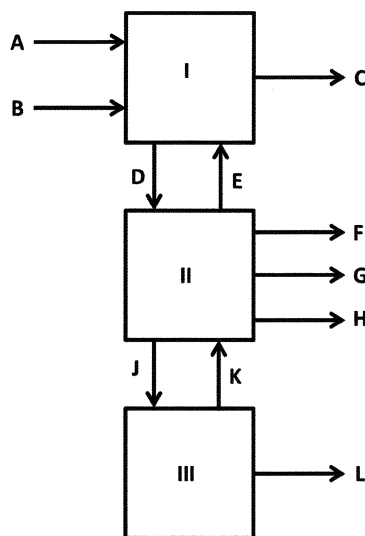
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **페놀로부터 사이클로헥산온을 생산하기 위한 공정**

(57) 요약

본 발명은 페놀 및 수소로부터 사이클로헥산온을 생산 및 회수하기 위한 산업 규모의 연속 공정에 관한 것으로, 상기 공정은, 페놀 수소화 반응기에서 페놀을 수소화하는 단계; 및 적어도 4개의 증류 섹션을 포함하는 분리 및 정제 섹션[II]에서 수소화된 생성물 스트림으로부터 사이클로헥산온을 분리하는 단계를 포함하고; 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 생성되는 반응열의 적어도 일부는 스팀의 생산에 적용되며; 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 0.02 내지 0.10 이고/이거나; 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 0.001 내지 0.10 이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/44 (2013.01)
C07C 29/20 (2013.01)
C07C 29/80 (2013.01)
C07C 35/08 (2013.01)
C07C 39/04 (2013.01)
C07C 45/002 (2013.01)
C07C 45/82 (2013.01)
C07C 49/403 (2013.01)
B01J 2219/00033 (2013.01)

(72) 발명자

베르슈렌 이리스

네덜란드 엔엘-6100 아아 에흐트 피오 박스 4

마르텐스 빌헬무스 루돌프 마리아

네덜란드 엔엘-6100 아아 에흐트 피오 박스 4

브란즈 룰랜드 빌헬무스 테오도러스 마리아

네덜란드 엔엘-6100 아아 에흐트 피오 박스 4

코르테 데 로베르트 얀

네덜란드 엔엘-6100 아아 에흐트 피오 박스 4

명세서

청구범위

청구항 1

페놀 및 수소로부터 사이클로헥산온을 생산 및 회수하기 위한 산업 규모의 연속 공정으로서,
상기 공정이,

I) 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 페놀 수소화 반응기에서, 페놀을 백금 및/또는 팔라듐 함유 촉매의 존재하에 가스상 수소로 수소화시킴으로써, 반응열을 생성시키고, 그로부터 수소화된 생성물 스트림을 배출시키는 단계; 및

II) 분리 및 정제 섹션[II]에서, (i) 제 1 증류 섹션에서 사이클로헥산온보다 더 낮은 비점을 가진 성분들을 제거하는 단계; (ii) 제 2 증류 섹션에서 사이클로헥산온을 제거하는 단계; (iii) 제 3 증류 섹션에서 사이클로헥산올이 풍부한 상을 제거하는 단계; 및 (iv) 제 4 증류 섹션에서 페놀 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물을 제거하는 단계를 포함하는 다중-단계에 의해, 상기 수소화된 생성물 스트림으로부터 사이클로헥산온을 분리하는 단계

를 포함하고, 이때

상기 사이클로헥산온은 5000 ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산올 함량을 갖고;

상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 생성된 반응열의 적어도 일부는 스팀의 생산에 적용되고;

상기 단계 (iv)에서 제거되는, 페놀 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물은 상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전되며;

상기 공정은

(a) 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비가 0.02 내지 0.10인 조건; 및

(b) 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산올의 몰비가 0.001 내지 0.10인 조건

중의 적어도 하나의 조건이 적용되는 것을 특징으로 하는, 산업 규모의 연속 공정

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비가 0.02 내지 0.10이고, 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산올의 몰비가 0.001 내지 0.10인, 공정.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 공정이, 사이클로헥산올 탈수소화 반응 섹션[III]에서 사이클로헥산올을 사이클로헥산온 및 수소로 탈수소화하는 단계를 더 포함하는, 공정.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 I) 에서 배출되는 수소화된 생성물 스트림 중의 사이클로헥산올에 대한 사이클로헥산온의 몰비가 10을 초과하는, 공정.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 I) 에서 배출되는 수소화 생성물 스트림 중의 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비가 10을 초과하는, 공정.

청구항 6

제 3 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 사이클로헥산온 탈수소화 반응 섹션[III]에서 생성된 수소가 상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전되는, 공정.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항중 어느 한 항에 있어서,

페놀이 기상 공정으로 수소화되는, 공정.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 순 스팀 소비량이, 생성된 사이클로헥산온 kg당 1.5kg 스팀 미만인, 공정.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 순 에너지 소비량이, 생성된 사이클로헥산온 kg당 3 MJ 미만인, 공정.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 사이클로헥산온이 2000ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산온 함량을 갖는, 공정.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 알루미늄나 지지체상 팔라듐 및 촉진제로서의 Na-함유 염인, 공정.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가, (NaHCO₃로서) 1 중량% Na가 촉진제로서 첨가된, 알루미늄나 지지체상 1 중량% 팔라듐인, 공정.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항중 어느 한 항에 있어서,

공정에 충전되는 페놀의 98%(몰/몰) 초과량이 사이클로헥산온으로 전환되는, 공정.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서의 단류 선택도(per-pass selectivity)가 92% 초과이고, 상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서의 단류 페놀 전환율(per-pass phenol conversion)이 90% 초과인, 공정.

청구항 15

페놀 및 수소로부터 사이클로헥산온을 생산 및 회수하기 위한 산업 규모의 연속식 화학 플랜트로서, 상기 플랜트가,

I) 페놀을 백금- 및/또는 팔라듐-함유 촉매의 존재하에 가스상 수소로 수소화시킴으로써, 반응열을 생성시키고, 그로부터 수소화된 생성물 스트림을 배출시키는 페놀 수소화 반응기를 포함하는 페놀 수소화 반응 섹션[I]; 및

II) (i) 사이클로헥산온보다 더 낮은 비점을 가진 성분들을 제거하는 제 1 증류 섹션; (ii) 사이클로헥산온을 제거하는 제 2 증류 섹션; (iii) 사이클로헥산올이 풍부한 상을 제거하는 제 3 증류 섹션; 및 (iv) 페놀 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물을 제거하는 제 4 증류 섹션을 포함하는 다중-단계에 의해 상기 수소화된 생성물 스트림으로부터 사이클로헥산온을 분리하는 분리 및 정제 섹션[II]

을 포함하고, 이때

상기 사이클로헥산온은 5000 ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산올 함량을 갖고;

상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 생성된 반응열의 적어도 일부는 스팀의 생산에 적용되고;

상기 (iv)에서 제거되는, 페놀 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물은 상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전되며;

상기 플랜트는

(a) 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비가 0.02 내지 0.10인 조건; 및

(b) 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산올의 몰비가 0.001 내지 0.10인 조건

중의 적어도 하나가 적용되는 것을 특징으로 하는, 산업 규모의 연속식 화학 플랜트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페놀로부터 사이클로헥산온을 산업 규모로 제조하기 위한 연속 공정 및 본 발명에 따른 공정을 산업 규모로 수행하기에 적합한 화학 플랜트에 관한 것이다.

배경 기술

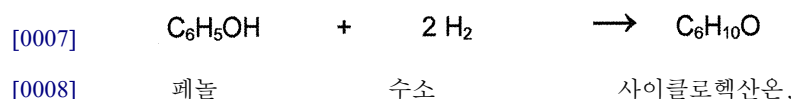
[0002] 대다수의 사이클로헥산온은 나일론 6 제조시의 중간체인 카프로락탐의 생산시에 소비된다. 사이클로헥산온과 사이클로헥산올의 혼합물은 주로 나일론 6,6으로 전환되는 아디프산 생산에 사용된다. 또한, 사이클로헥산온은 공업용 용매 또는 산화 반응시에 활성화제로서 사용될 수 있다. 또한, 이는 사이클로헥산온 수지 생산을 위한 중간체로서 사용될 수도 있다.

[0003] 1930년대에는 사이클로헥산온의 생산이 카프로락탐 및 나일론 6의 상업적 생산과 병행하여 산업 규모로 시작되었다. 이후, 사이클로헥산온의 생산량이 증가하여 왔으며, 현재는 사이클로헥산온의 연간 생산량이 600만톤을 초과한다.

[0004] 산업 규모란 시간당 적어도 1,000kg의 사이클로헥산온, 보다 바람직하게는 시간당 적어도 5,000kg의 사이클로헥산온, 가장 바람직하게는 시간당 적어도 10,000kg의 사이클로헥산온의 생산 속도(production rate)를 의미한다.

[0005] 사이클로헥산온은 통상적으로는 페놀 수소화 반응기에서, 예를 들면 백금 또는 팔라듐 촉매를 사용하여 페놀을 접촉 수소화시킴으로써 제조된다. 반응은 액상 또는 기상에서 수행될 수 있다[참조 문헌: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, e.g. 3rd Edition, Vol.7(1979), p. 410-416; I. Dodgson et al. "A low Cost Phenol to Cyclohexanone Process", Chemistry & Industry, 18, December 1989, p. 830-833; 또는 MT. Musser "Cyclohexanol and Cyclohexanone", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(7th Edition, 2007)(이하에서는 "Musser" 문헌이라 한다)].

[0006] 페놀을 2가지 주요 생성물, 즉 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올로 수소화하는 공정은 하기의 화학양론적 반응식으로 기술될 수 있다:



및 생성물 kg당 스팀의 높은 순 소비량은 공정의 탄소 발자국(carbon foot print)에 부정적인 영향을 미칠 뿐만 아니라 사이클로hex산은 생산의 가변 비용(variable costs)에도 부정적인 영향을 미친다. 종래 기술이 가지고 있는 다른 문제점은 수득된 생성물이 단지 98 몰%의 순도를 갖는다는 것으로, 이는 거의 98 중량%에 상당하며, 그 이유는 사이클로hex산이 생성물내의 주요 불순물이기 때문이다. 수득된 생성물을 99.5 중량%, 심지어는 99.95 중량%의 순도를 갖는 생성물로 추가로 정제하는 것은 생성물 kg당 열량의 순 소비량 및/또는 kg당 스팀의 순 소비량을 훨씬 더 증가시킬 것이다.

발명의 내용

- [0023] 따라서, 본 발명의 목적은, 상기 종래 기술의 결점들이 극복되거나 또는 적어도 완화된, 순수한 사이클로hex산온을 제조하기 위한 산업 규모의 공정을 제공하는 것이다.
- [0024] 또한, 본 발명의 목적은, 공지된 공정보다 더 적은 생성물 kg당 순 에너지 소비량을 갖는, 적어도 99.5 중량% 이상의 순도를 가진 순수한 사이클로hex산온을 제조하는 공정을 제공하는 것이다. 이러한 공정으로 생산된 사이클로hex산온은 개선된 탄소 발자국을 가지며, 생산된 사이클로hex산온의 가변 비용은 감소될 것이다. 또한, 생산된 사이클로hex산온은 고급 나일론 생산에 필요한 사양을 충족한다.
- [0025] 전술한 단점들은 본 발명에서 해결되는데, 여기서 감소되는 생성물 kg당 순 에너지 소비량 및/또는 생성물 kg당 순 스팀 소비량은, 공급된 신선한 페놀의 적어도 98%(몰/몰) 이상을 생성물(사이클로hex산온)로 전환시키는 공정을 위한 증가된 공정의 순도를 가진 생성물의 생산과 결합된다. 바람직하게는, 공급된 신선한 페놀의 99%(몰/몰) 초과가 생성물로 전환된다. 보다 더 바람직하게는, 공급된 신선한 페놀의 99.5%(몰/몰) 초과가 생성물로 전환된다.
- [0026] 생성물 kg당 순 에너지 소비량은 I) 페놀 수소화 반응 섹션에서의 높은 단위 페놀 전환율(per-pass phenol conversion); II) 페놀 수소화 반응 섹션을 이탈하는 반응 혼합물 중의 높은 사이클로hex산온 대 사이클로hex산올의 비; III) 페놀 수소화 반응 섹션에서 사이클로hex산온에 대한 높은 단위 선택도(per-pass selectivity); 및 IV) 사이클로hex산온의 생산, 회수 및 정제 공정에서 및 임의적으로는 사이클로hex산올의 탈수소화 공정에서의 높은 열 집적도의 조합에 의해 감소된다. 생성물의 순도는 증가된 정제 효율을 가진 증류 섹션을 구현함으로써 증가된다.
- [0027] 따라서, 본 발명에 따르면, 페놀 및 수소로부터 사이클로hex산온을 생산 및 회수하기 위한 산업 규모의 연속 공정이 제공되며,
- [0028] 상기 공정은,
- [0029] I) 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 페놀 수소화 반응기에서, 페놀을 백금 및/또는 팔라듐 함유 촉매의 존재하에 가스상 수소로 수소화시킴으로써, 반응열을 생성시키고, 그로부터 수소화된 생성물 스트림을 배출시키는 단계; 및
- [0030] II) 분리 및 정제 섹션[II]에서, (i) 제 1 증류 섹션에서 사이클로hex산온보다 더 낮은 비점을 가진 성분들을 제거하는 단계; (ii) 제 2 증류 섹션에서 사이클로hex산온을 제거하는 단계; (iii) 제 3 증류 섹션에서 사이클로hex산올이 풍부한 상을 제거하는 단계; 및 (iv) 제 4 증류 섹션에서 페놀 및 사이클로hex산올을 포함하는 혼합물을 제거하는 단계를 포함하는 다중-단계에 의해, 상기 수소화된 생성물 스트림으로부터 사이클로hex산온을 분리하는 단계
- [0031] 를 포함하고, 이때
- [0032] 상기 사이클로hex산온은 5000 ppm(중량/중량) 미만의 사이클로hex산올 함량을 갖고;
- [0033] 상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 생산된 반응열의 적어도 일부는 스팀의 생산에 적용되고;
- [0034] 상기 단계 (iv)에서 제거되는, 페놀 및 사이클로hex산올을 포함하는 혼합물은 상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전되며;
- [0035] 상기 공정은
- [0036] (a) 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로hex산온의 몰비가 0.02 내지 0.10인 조건; 및
- [0037] (b) 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로hex산올의 몰비가 0.001 내지 0.10인 조건

- [0038] 중의 적어도 하나가 적용되는 것을 특징으로 한다.
- [0039] 바람직하게는, 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 0.02 내지 0.08, 보다 바람직하게는 0.03 내지 0.07, 보다 더 바람직하게는 0.03 내지 0.05, 예를 들면 약 0.04이다.
- [0040] 바람직하게는, 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 0.002 내지 0.05, 보다 바람직하게는 0.003 내지 0.04, 예를 들면 약 0.01이다.
- [0041] 바람직하게는, 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 0.02 내지 0.10이며, 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 0.001 내지 0.10이다.
- [0042] 바람직하게는, 이러한 공정은 사이클로헥산올 탈수소화 반응 섹션[III]에서 사이클로헥산올을 사이클로헥산온 및 수소로 탈수소화하는 단계를 더 포함한다. 바람직하게는, 사이클로헥산올 탈수소화 반응 섹션[III]에서 생산되는 수소는 페놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전된다.
- [0043] 바람직하게는, 단계 I)에서 배출되는 수소화된 생성물 스트림 중의 사이클로헥산올에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 10을 초과한다. 보다 바람직하게는, 단계 I)에서 배출되는 수소화된 생성물 스트림 중의 사이클로헥산올에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 20을 초과하고; 보다 더 바람직하게는 40을 초과하며; 가장 바람직하게는 80을 초과한다. 바람직하게는, 단계 I)에서 배출되는 수소화 생성물 스트림 중의 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 10을 초과한다. 보다 바람직하게는, 단계 I)에서 배출되는 수소화 생성물 스트림 중의 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 20을 초과하고; 보다 더 바람직하게는 40을 초과하며; 가장 바람직하게는 80을 초과한다.
- [0044] 본 발명의 공정에서, 단계 II)에서, 바람직하게는 단계 (i), (ii), (iii) 및 (iv)는 각각 독립적으로 탑정 (overhead)에서 특정 생성물을 제거하는 단계를 포함한다. 본 발명의 공정은, 단계 II)에서, 바람직하게는 (i) 제 1 증류 섹션에서, 탑정에서 사이클로헥산온의 비점보다 더 낮은 비점을 가진 성분을 제거하는 단계를 포함한다. 본 발명의 공정은, 단계 II)에서, 바람직하게는 (ii) 제 2 증류 섹션에서, 탑정에서 사이클로헥산올을 제거하는 단계를 포함한다. 본 발명의 공정은, 단계 II)에서, 바람직하게는 (iii) 제 3 증류 섹션에서, 탑정에서 사이클로헥산올이 풍부한 상을 제거하는 단계를 포함한다. 본 발명의 공정은, 단계 II)에서, 바람직하게는 (iv) 제 4 증류 섹션에서, 탑정에서 페놀 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물을 제거하는 단계를 포함한다. 따라서, 바람직하게는, 본 발명에 따르면, 페놀 및 수소로부터 사이클로헥산올을 생산 및 회수하기 위한 산업 규모의 연속 공정이 제공되며,
- [0045] 상기 공정은,
- [0046] I) 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 페놀 수소화 반응기에서, 페놀을 백금 및/또는 팔라듐 함유 촉매의 존재하에 가스상 수소로 수소화시킴으로써, 반응열을 생성시키고, 그로부터 수소화된 생성물 스트림을 배출시키는 단계; 및
- [0047] II) (i) 제 1 증류 섹션에서, 탑정에서 사이클로헥산올보다 더 낮은 비점을 가진 성분들을 제거하는 단계;
- [0048] (ii) 제 2 증류 섹션에서, 탑정에서 사이클로헥산올을 제거하는 단계;
- [0049] (iii) 제 3 증류 섹션에서, 탑정에서 사이클로헥산올이 풍부한 상을 제거하는 단계; 및
- [0050] (iv) 제 4 증류 섹션에서, 탑정에서 페놀 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물을 제거하는 단계
- [0051] 를 포함하는 다중-단계에 의해 분리 및 정제 섹션[II]에서 상기 수소화된 생성물 스트림으로부터 사이클로헥산올을 분리하는 단계
- [0052] 를 포함하고, 이때
- [0053] 상기 사이클로헥산올은 5000 ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산올 함량을 갖고;
- [0054] 상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 생산된 반응열의 적어도 일부는 스팀의 생산에 적용되고;
- [0055] 상기 단계 (iv)에서 제거되는, 페놀 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물은 상기 페놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전되며;
- [0056] 상기 공정은
- [0057] (a) 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 사이클로헥산올 대 페놀의 몰비는 0.02 내지 0.10인 조건; 및

- [0058] (b) 상기 페놀 수소화 반응기에 충전되는 사이클로헥산올 대 페놀의 몰비는 0.001 내지 0.10인 조건
- [0059] 중의 적어도 하나가 적용되는 것을 특징으로 한다.
- [0060] 제 1 증류 섹션 다음에 제 2 증류 섹션이 뒤따르고, 이어서 제 3 증류 섹션이, 이어서 제 4 증류 섹션이 뒤따른다. 바람직하게는, 제 1 증류 섹션 바로 다음에 제 2 증류 섹션이 뒤따르고, 이어서 바로 다음에 제 3 증류 섹션이, 이어서 바로 다음에 제 4 증류 섹션이 뒤따른다.
- [0061] 본 발명에 따르면, 제 2 증류 섹션에서 제거된 사이클로헥산올은 5000ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산올을, 보다 바람직하게는 4000ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산올을, 보다 더 바람직하게는 3000ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산올을, 더 바람직하게는 2000ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산올을, 가장 바람직하게는 1000ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산올을 포함하는 것으로서 정의된다. 명확하게 하기 위하여, 2000 ppm(중량/중량)의 사이클로헥산올은 0.2 중량% 사이클로헥산올이다.
- [0062] 사이클로헥산올의 순도는 100%에서 사이클로헥산올의 함량을 뺀 값으로서 정의된다. 따라서, 이러한 정의에서, 사이클로헥산올 이외의 불순물은 무시된다.
- [0063] 2000ppm(중량/중량)의 사이클로헥산올, 즉 0.2 중량% 사이클로헥산올을 포함하는 사이클로헥산올은 99.8 중량%의 순도를 갖는다.
- [0064] 바람직하게는, 생성되는 사이클로헥산올은 적어도 99.8 중량% 이상의 순도를 갖는다.
- [0065] 본 발명에 따르면, 바람직하게는 페놀 수소화 반응 섹션에서 생성되는 반응열의 적어도 30% 초과, 보다 바람직하게는 40% 초과, 보다 더 바람직하게는 50% 초과, 보다 더 바람직하게는 65% 초과, 보다 더 바람직하게는 80% 초과, 가장 바람직하게는 90% 초과를 스팀의 생산에 사용된다. 이러한 스팀의 생산은 본 발명의 공정에서 사용될 수 있거나 다른 용도에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 생산된 스팀은 다양한 증류 섹션에서 하나 이상의 리보일러를 구동시키거나 사이클로헥산올 탈수소화 반응 섹션에 에너지를 전달하거나, 또는 이들 둘 모두에 사용된다.
- [0066] 생성되는 수소화된 생성물 스트림은 페놀, 수소, 불활성 성분 및 수소화된 페놀을 포함한다. 바람직하게는, 페놀은 기상 공정으로 수소화된다.
- [0067] 연속 작동식 페놀 수소화 반응 섹션에서의 단위 페놀 전환율은 $(\text{페놀}^{\text{in}} - \text{페놀}^{\text{out}})/\text{페놀}^{\text{in}}$ 으로서 정의되며, 이때 페놀^{in} 은 페놀 수소화 반응 섹션으로 충전되는 페놀의 유량으로 mol/s 로 표시되며, 페놀^{out} 은 페놀 수소화 반응 섹션으로부터 배출되는 페놀의 유량으로 mol/s 로 표시된다.
- [0068] 연속 작동식 페놀 수소화 반응 섹션에서의 단위 선택도는 $(\text{사이클로헥산올}^{\text{out}} - \text{사이클로헥산올}^{\text{in}})/(\text{페놀}^{\text{in}} - \text{페놀}^{\text{out}})$ 으로서 정의되며, 이때 $\text{사이클로헥산올}^{\text{in}}$ 은 페놀 수소화 반응 섹션으로 충전되는 사이클로헥산올의 유량으로 mol/s 로 표시되고, $\text{사이클로헥산올}^{\text{out}}$ 은 페놀 수소화 반응 섹션으로부터 배출되는 사이클로헥산올의 유량으로 mol/s 로 표시되고, 페놀^{in} 은 페놀 수소화 반응 섹션으로 충전되는 페놀의 유량으로 mol/s 로 표시되며, 페놀^{out} 은 페놀 수소화 반응 섹션으로부터 배출되는 페놀의 유량으로 mol/s 로 표시된다.
- [0069] 바람직하게는, 페놀 수소화 반응 섹션에서의 단위 선택도는 90%를 초과한다. 보다 바람직하게는, 이러한 선택도는 91%, 예를 들면 92%, 93%, 94%, 95% 또는 96%를 초과한다.
- [0070] 바람직하게는, 페놀 수소화 반응 섹션에서의 단위 페놀 전환율은 86%를 초과한다. 보다 바람직하게는, 이러한 전환율은 88%, 예를 들면 90%, 92%, 94%, 또는 96%를 초과한다.
- [0071] 사이클로헥산올이 풍부한 상은 50 중량% 초과, 바람직하게는 75 중량% 초과, 보다 더 바람직하게는 85 중량% 초과, 사이클로헥산올 함량을 가진 상으로서 정의된다. 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상은 98 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과, 보다 더 바람직하게는 99.5 중량% 초과, 사이클로헥산올 함량을 가진 상으로서 정의된다.
- [0072] 사이클로헥산올은 페놀의 높은 전환율, 높은 제품 선택성, 높은 최종 제품 순도 및 감소된 순 에너지 소비율로 경제적으로 생산된다.
- [0073] 페놀 수소화 반응 섹션에서, 사이클로헥산올 및 사이클로헥산올은 페놀의 접촉 수소화에 의해 연속 공정에서 수

득된다. 적용되는 수소화 촉매는 원칙적으로는 페놀의 수소화를 촉매화할 수 있는 임의의 (지지된) 수소화 촉매일 수 있다. 일반적으로, (지지된) 수소화 촉매는 하나 이상의 촉매 활성 금속을 포함하고 촉진제를 포함한다. 이러한 금속 또는 금속들은 특히 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐, 이리듐, 루비듐 및 오스뮴으로 이루어진 군중에서 선택될 수 있다. 팔라듐, 백금 또는 이들의 조합은 특히 촉매 활성 금속, 특히 페놀의 수소화, 특히 사이클로헥산온 또는 사이클로헥산온 및 사이클로헥산온의 혼합물로의 수소화에 바람직한 촉매 활성 금속이며, 이때 사이클로헥산온은 이러한 두 가지 경우의 주요 성분이다. 원칙적으로는, 그것이 지지하는 촉매 물질과 함께 관심있는 화합물의 수소화에 사용하기에 적합한 임의의 지지체가 사용될 수 있다. 적합한 지지체는 특히 알루미늄, 활성탄, 산화티타늄, 탄산칼슘 및 카본 블랙으로 이루어진 군중에서 선택될 수 있다. 사용될 수 있는 또 다른 지지체는 실리카이다. 반응조건하에서의 지지체의 양호한 안정성 및/또는 개선된 전환율에 특히 바람직한 것은 알루미늄 및 활성탄으로 이루어진 군중에서 선택되는 지지체이다.

- [0074] 알루미늄은 수소화될 페놀이 증기로서 반응기에 공급되는 실시태양에 대한 지지체로서 특히 바람직하다.
- [0075] 활성탄은 수소화될 페놀이 액체로서 반응기에 공급되는 실시태양에 대한 지지체로서 특히 바람직하다.
- [0076] 바람직하게는, 적용된 수소화 촉매는 알칼리금속 또는 알칼리토금속 염을 포함하는 촉진제를 포함하는 지지 촉매이다. 바람직하게는, 적용된 수소화 촉매는 알칼리금속 수산화물, 알칼리토금속 수산화물, 알칼리토금속 산화물, 알칼리 금속의 (중)탄산염 및 알칼리토금속의 (중)탄산염으로 이루어진 군중에서 선택되는 촉진제를 포함하는 지지 촉매이다.
- [0077] 촉진제는 목적하는 생성물에 대한 촉매의 활성 수명 및 선택도를 증가시키기 위하여 첨가된다. 짧은 수명, 즉 높은 비활성화율(deactivation rate)은 촉매를 재생 또는 교환하기 위하여 공정의 중단 빈도가 높은 것은 물론, 작동 시간을 단축시키고 비용을 증가시킨다는 의미이다. 더 낮은 선택도는 페놀이 더 큰 비율로 사이클로헥산온 이외의 다른 생성물로 전환된다는 것을 의미한다.
- [0078] 보다 바람직한 촉매/지지체/촉진제 조합은 알루미늄상 팔라듐(팔라듐/알루미늄) 지지체이다. 임의적으로는, NaHCO_3 형태의 Na가 촉진체로서 첨가된다.
- [0079] 가장 바람직한 촉매/지지체/촉진제 조합은 알루미늄상 1 중량% 팔라듐 지지체이며, (NaHCO_3 로서) 1 중량% Na가 촉진체로서 첨가된다.
- [0080] 페놀 수소화 반응 섹션에서 사용되는 수소화 반응기는 수소화시킬 화합물의 수소화에 적합한 특정 유형의 반응기, 특히 페놀의 수소화에 적합한 특정의 반응기일 수 있다. 예를 들면, 이러한 반응기는 충전층 반응기, 슬러리 반응기, 튜브내에 촉매를 함유하고 스팀을 생성하는 원통다관형 열교환 반응기(shell and tubes heat exchange reactor), 및 특정의 다른 적합한 유형의 반응기 중에서 선택될 수 있다. 가장 바람직하게는, 본 발명에 따른 수소화 반응은 원통다관형 열교환 반응기에서 수행된다. 가장 바람직하게는, 이러한 원통다관형 열교환 반응기에서, 튜브는 지지된 촉매로 충전된다. 가장 바람직하게는, 이러한 원통다관형 열교환 반응기는 반응열 제거용 튜브 외측의 체적에 물, 예를 들면, 보일러 공급수 또는 응축액을 공급함으로써 스팀이 생성된다. 임의적으로, 생성되는 이러한 스팀은 가열 목적으로 사용된다.
- [0081] 분리 및 정제 섹션은 일반적으로 다수의 증류 섹션을 포함한다. 본원에서 사용되는 증류 섹션은 하나의 증류 컬럼을 포함하거나, 또는 각각 동일한 기능을 갖고 그중 일부는 진공 증류 컬럼일 수 있는 복수의 증류 컬럼을 병렬로 포함하는 설비이다. 또한, 이러한 섹션은 리보일러 및 콘덴서와 같은 증류 유닛의 다른 전형적인 부품을 포함할 수 있다.
- [0082] 생산된 사이클로헥산온의 kg당 MJ로 표시되는 공정의 순 에너지 소비량은 에너지 소비자에 의해 소비된 에너지의 합계에서 에너지 생산자에 의해 생산된 에너지의 합계를 뺀 값으로서 정의된다. 에너지 소비자는 공정 단계 외측의 열이 하나 이상의 열교환기를 통하여 공정 단계로 충전되는 공정 단계로서 정의된다. 에너지 생산자는 공정 단계 내측의 열이 하나 이상의 열교환기를 통하여 공정 단계에서 배출되는 공정 단계로서 정의된다.
- [0083] 생산된 사이클로헥산온의 kg당 kg 스팀으로 표시되는 순 스팀 소비량은 스팀 소비자에 의해 소비된 스팀의 합계에서 스팀 생산자에 의해 생산된 스팀의 합계를 뺀 값으로서 정의된다. 스팀 소비자는 공정 단계 외측의 스팀이 하나 이상의 열교환기를 통하여 공정 단계로 충전되는 공정 단계로서 정의된다. 스팀 생산자는 공정 단계 내측의 스팀이 하나 이상의 열교환기를 통하여 공정 단계에서 배출되는 공정 단계로서 정의된다.
- [0084] 바람직하게는, 본 발명에서는, 99.5 중량%의 사이클로헥산온 순도에 도달하기 위하여, 생산된 사이클로헥산온의 kg당 MJ로 표시되는 순 에너지 소비량은 3 MJ/kg 생산된 사이클로헥산온 미만이다. 보다 바람직하게는, 순 에너

지 소비량은 2.5 MJ/kg 생산된 사이클로헥산온 미만, 예를 들면 2 MJ/kg 미만 또는 1.7 MJ/kg 미만이다.

- [0085] 바람직하게는, 본 발명에서는, 99.5 중량%의 사이클로헥산온 순도에 도달하기 위하여, 생산된 사이클로헥산온의 kg당 kg 스팀으로 표시되는 순 스팀 소비량은 사이클로헥산온의 kg당 1.5 kg 스팀 미만이다. 보다 바람직하게는, 순 스팀 소비량은 생산된 사이클로헥산온의 kg당 1.0 kg 스팀 미만, 예를 들면 0.8 kg 스팀/kg 미만이다.
- [0086] 공정의 순 에너지 소비량은 또한 생산된 사이클로헥산온 kg당 kg 스팀으로 표시될 수도 있다. 환산 계수로서, MJ/kg 스팀으로 표시되는, 물에서 스팀으로의 (평균) 증발 엔탈피가 사용되어야만 하며, 이는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0087] 본 발명의 추가의 실시태양에서, 폐놀 및 수소로부터 사이클로헥산온을 생산 및 회수하기 위한 산업 규모의 연속식 화학 플랜트가 제공되며,
- [0088] 상기 플랜트는,
- [0089] I) 폐놀을 백금 및/또는 팔라듐 함유 촉매의 존재하에 가스상 수소로 수소화시킴으로써, 반응열을 생성시키고, 그로부터 수소화된 생성물 스트림을 배출시키는 폐놀 수소화 반응기를 포함하는 폐놀 수소화 반응 섹션[I];
- [0090] II) (i) 사이클로헥산온보다 더 낮은 비점을 가진 성분들을 제거하는 제 1 증류 섹션; (ii) 사이클로헥산온을 제거하는 제 2 증류 섹션; (iii) 사이클로헥산올이 풍부한 상을 제거하는 제 3 증류 섹션; 및 (iv) 폐놀 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물을 제거하는 제 4 증류 섹션을 포함하는 다중-단계에 의해 상기 수소화된 생성물 스트림으로부터 사이클로헥산온을 분리하는 분리 및 정제 섹션[II]
- [0091] 을 포함하고, 이때
- [0092] 상기 사이클로헥산온은 5000 ppm(중량/중량) 미만의 사이클로헥산올 함량을 갖고;
- [0093] 상기 폐놀 수소화 반응 섹션[I]에서 생산된 반응열의 적어도 일부는 스팀의 생산에 사용되고;
- [0094] 상기 (iv)에서 제거되는, 폐놀 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물은 상기 폐놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전되며;
- [0095] 상기 플랜트는
- [0096] (a) 상기 폐놀 수소화 반응기에 충전되는 폐놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비가 0.02 내지 0.10인 조건; 및
- [0097] (b) 상기 폐놀 수소화 반응기에 충전되는 폐놀에 대한 사이클로헥산올의 몰비가 0.001 내지 0.10인 조건
- [0098] 중의 적어도 하나가 적용되는 것을 특징으로 한다.
- [0099] 전형적으로, 상기 폐놀 수소화 반응 섹션[I]은,
- [0100] - 신선한 폐놀의 공급 원료를 가열하기 위한 스팀 가열식 열교환기 섹션[a];
- [0101] - 폐놀을 증발시키기 위한 스팀 가열식 증발 섹션[b];
- [0102] - 신선한 수소의 공급 원료를 가열하기 위한 스팀 가열식 열교환기 섹션[c];
- [0103] - CO를 촉매 작용으로 전환시켜 신선한 수소의 공급 원료를 정제하고, 흡착제에 의해 H₂S를 제거하기 위한 수소 정제 유닛[d];
- [0104] - 증발된 폐놀 및 수소 가스의 공급 원료를 가열하기 위한 스팀 가열식 열교환기 섹션[e];
- [0105] - 폐놀의 기상 수소화 및 냉각수로부터 스팀의 발생을 위한 폐놀 수소화 섹션[f];
- [0106] - 폐놀 수소화 생성물 스트림으로부터 수소 재순환 공급 원료로 열을 전달하기 위한 열교환기 섹션[g];
- [0107] - 폐놀 수소화 생성물 스트림으로부터 열을 회수하기 위한 열교환기 섹션[h];
- [0108] - 폐놀 수소화 생성물 스트림을 냉각하기 위한 수냉식 열교환기 섹션[i];
- [0109] - 폐놀 수소화 생성물 스트림으로부터 수소 가스를 분리하기 위한 기액 분리 섹션[j];
- [0110] - 분리된 수소 가스를 압축하기 위한 압축 섹션[k]; 및

- [0111] - (임의적으로는) 압축된 수소 가스를 냉각하기 위한 열교환기 섹션[m],
- [0112] 을 포함한다.
- [0113] 바람직하게는, 페놀 수소화 섹션[I]은, 2개 이상의 경우에는 병렬로 작동되는 기상에서의 페놀 수소화 반응을 위한 하나 이상의 원통다관형 수소화 반응기를 포함하며, 냉각제가 증발되어 스팀을 형성함에 따라 물이 사용된다.
- [0114] 바람직하게는, 열교환기 섹션[h]는 페놀 수소화 생성물 스트림으로부터 열을 회수하여 이를 사이클로hex산을 탈수소화 섹션으로 전달하기 위한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0115] 도 1은 페놀로부터 사이클로hex산온을 제조 및 회수하기 위한 본 발명에 따른 공정을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 페놀 수소화 반응 섹션[I]의 실시태양을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 분리 및 정제 섹션[II]의 실시태양을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 사이클로hex산을 탈수소화 반응 섹션[III]의 실시태양을 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0116] 페놀로부터 사이클로hex산온을 제조 및 회수하기 위한 공정이 도 1에 개략적으로 도시되어 있다. 이러한 공정은 일반적으로는 임의의 제 3 섹션을 가진 2개의 섹션으로 구성된다. 3개의 섹션이 모두 도시되어 있다.
- [0117] 사이클로hex산온은 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 제조된다. 분리 및 정제 섹션[II]에서 사이클로hex산온이 회수된다. 임의의 사이클로hex산을 탈수소화 반응 섹션[III]에서, 사이클로hex산온은 사이클로hex산온 및 수소로 촉매적으로 전환된다.
- [0118] 이러한 페놀 수소화 반응 섹션[I]은 특히 (사용 도중에 덕트[A]를 통하여 수소 스트림을 공급받고, 덕트[B]를 통하여 신선한 페놀 스트림을 공급받으며, 덕트[E]를 통하여 재순환된 페놀을 포함하는 스트림을 공급받는) 수소화 반응기를 포함하며, 추가의 장비를 포함할 수 있다. 예를 들면, 머서(Musser) 문헌의 도 1, 또는 미국 특허 제 3,305,586 호 참조. 수소화 반응은 기상 공정 또는 액상 공정으로 일어날 수 있다. 이러한 페놀 수소화 반응 섹션[I]으로부터, 수소 및 임의적으로는 질소 및/또는 메탄과 같은 불활성 가스를 포함하는 가스상 퍼지 스트림이 덕트[C]를 통해 배출되며, 사이클로hex산온, 페놀, 및 사이클로hex산온과 같은 부산물을 포함하는 페놀 수소화 반응 섹션 생성물 스트림은 덕트[D]를 통하여 배출된다. 페놀 수소화 반응 섹션 생성물 스트림은 덕트[D]를 통하여 분리 및 정제 섹션[II]에 공급된다. 분리 및 정제 섹션[II]에서, 일반적으로는 사이클로hex산온, 페놀, 및 사이클로hex산온과 같은 부산물이 회수된다. 임의적으로는, 사이클로hex산온 및 사이클로hex산온을 포함하는 사이클로hex산온 탈수소화 반응 섹션[III] 생성물 스트림이, 사이클로hex산온, 및 사이클로hex산온과 같은 부산물의 추가 회수를 위하여, 덕트[K]를 통하여 분리 및 정제 섹션[II]에 공급된다.
- [0119] 이러한 분리 및 정제 섹션[II]으로부터, 재순환된 페놀을 포함하는 스트림은 덕트[E]를 통하여 배출되고, 임의적으로는 벤젠, 사이클로 hex산 및 물을 포함하는 경질 성분 스트림(light components stream)이 덕트[F]를 통하여 배출되고, 사이클로hex산온 스트림은 덕트[G]를 통하여 배출되고, 페놀 및 고비점 성분을 포함하는 중질 성분 스트림(heavy components stream)은 덕트[H]를 통하여 배출되며, 사이클로hex산온 함유 스트림은 덕트[J]를 통하여 배출된다. 임의적으로는, 사이클로hex산온 함유 스트림은 덕트[J]를 통하여 사이클로hex산온 탈수소화 반응 섹션[III]으로 공급된다. 임의적으로는, 사이클로hex산온 함유 스트림은 페놀 공급원료로부터 사이클로hex산온을 제조 및 회수하기 위한 공정으로부터 배출되며, 그 상태로 그대로 사용되거나 또는 (도 1에 도시되지 않은) 또 다른 공정에 공급된다.
- [0120] 사이클로hex산온 탈수소화 반응 섹션[III]은 일반적으로는 하나의 탈수소화 반응기 및 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 사이클로hex산온 탈수소화 반응 섹션에서, 사이클로hex산온은 사이클로hex산온 및 수소로 촉매적으로 전환된다. 일반적으로, 사이클로hex산온의 탈수소화는 200℃ 이상의 온도에서 수행되는 기상상 반응이다. 임의적으로는, 사이클로hex산온 및 사이클로hex산온을 포함하는 사이클로hex산온 탈수소화 반응 섹션 생성물 스트림은 덕트[K]를 통하여 분리 및 정제 섹션[II]에 공급된다. 사이클로hex산온 탈수소화 반응 섹션[III]에서 생성된 수소는 덕트[L]을 통하여 배출된다. 임의적으로는, 사이클로hex산온 탈수소화 반응 섹션[III]에서 생성된 수소는 (도 1에 도시되지 않은) 페놀 수소화 반응 섹션[I]에 공급된다. 임의적으로는, 사이클로hex산온 탈수소화 반응 섹션

[III]에서 생성된 수소는 (도 1에 도시되지 않은) 또 다른 수소 소비 공정에 공급된다. 임의적으로는, 사이클로헥산을 탈수소화 반응 섹션[III]에서 생성된 수소는 (도 1에 도시되지 않은) 발열 유닛(heat generation unit)에 공급된다.

- [0121] 도 2에는, 페놀 수소화 반응 섹션[I]의 본 발명에 따른 실시태양이 도시되어 있다.
- [0122] 신선한 페놀 스트림이 덕트[1]를 통하여 공급되고 재순환된 페놀을 포함하는 스트림이 덕트[2]를 통하여 공급되며, 따라서 덕트[3]를 통하여 흐르는 혼합 스트림을 형성한다. 덕트[2]를 통해 충전된 재순환된 페놀을 포함하는 스트림은 분리 및 정제 섹션[II](도 1의 덕트[E]; 도 3의 덕트[2])으로부터 배출된다. 덕트[3]을 통하여 흐르는 혼합된 스트림은 열교환기 섹션[a]에서 가열되며, 수득된 가열된 스트림은 덕트[4]를 통해 배출되어 증발 섹션[b]에 충전된다. 열교환기 섹션[a]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 임의적으로는, 열교환기[a]가 없거나 바이패스된다(도 2에 도시되지 않음).
- [0123] 신선한 수소 가스는 덕트[5]을 통하여 페놀 수소화 반응 섹션[1]으로 충전된다. 일반적으로, 신선한 수소는 나프타 분해 장치, 메탄 개질 장치 또는 전기분해 공정에서 발생한다. 일반적으로, 신선한 수소 가스는 질소 및/또는 메탄과 같은 불활성 성분을 함유한다. 신선한 수소가 CO 및/또는 H₂S와 같은 유해한 성분을 함유하는 경우, 수소 가스 정제 단계가 필요하다. 신선한 수소 중에 이러한 유해 성분이 존재하는 것은, 예를 들면 신선한 수소 가스 생산 유닛에서의 이상상태(upset condition)로 인하여 일시적일 수 있거나, 또는 영구적일 수 있다. 이러한 수소 정제 단계에서, 유해한 불순물은 불활성 성분으로 전환되거나 신선한 수소 흐름으로부터 제거될 수 있다.
- [0124] 신선한 수소 가스는 덕트[5]를 통하여 열교환기 섹션[c]에 충전된다. 열교환기 섹션[c]에서, 신선한 수소 가스의 온도는 수소 정제 유닛[d]에서 요구되는 온도로 수정된다. 일반적으로, 열교환기 섹션[c]에서, 신선한 수소 가스의 온도는 상승한다. 온도 수정된 신선한 수소 가스는 덕트[6]을 통하여 열교환기 섹션[c]에서 배출되어 수소 정제 섹션[d]에 충전된다. 열 교환기 섹션[c]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 임의적으로는, 열교환기 섹션[c]이 없거나 바이패스된다(도 2에 도시되지 않음). 수소 정제 섹션[d]은 유해 성분들을 불활성 성분으로 전환시키기 위한 하나 이상의 촉매 및/또는 유해 성분들을 제거하기 위한 하나 이상의 흡착제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 수소 정제 섹션[d]은 CO를 전환시키기 위한 촉매 및/또는 H₂S를 제거하기 위한 흡착제를 포함한다. 수소 가스는 덕트[7]를 통하여 수소 정제 섹션[d]에서 배출된다. 덕트[7]내의 수소 가스와 덕트[23]내의 재순환된 수소 가스가 합쳐지며, 이것은 덕트[8]를 통해 흐르고 증발 섹션[b]에 충전되는 스트림을 형성한다. 수소 정제 섹션[d]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 반응 유닛 및/또는 흡착 유닛을 포함한다. 임의적으로는, 수소화 섹션[d]는 없거나 바이패스된다(도 2에 도시되지 않음).
- [0125] 증발 섹션[b]에서, 덕트[4]와 덕트[8]를 통하여 유입된 거의 모든 성분들이 증발된다. 가스상 성분들의 스트림은 덕트[10]를 통하여 증발 섹션[b]에서 배출된다. 덕트[4]와 덕트[8]를 통하여 유입된 성분들 중의 소량은 증발되지 않고 덕트[9]를 통하여 (연속적으로 또는 한번에) 증발 섹션[b]에서 배출된다. 일반적으로, 증발 섹션[b]은 스팀 가열된다. 일반적으로, 증발 섹션[b]은 배출되는 가스상 성분의 스트림으로부터 비말동반된 유적을 제거하기 위한 장치, 예를 들면 와이어-메시 디미스터(wire-mesh demister)를 포함한다. 증발 섹션[b]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 증발기를 포함한다. 임의적으로는, 덕트[10]내의 가스상 성분의 스트림은 열교환기 섹션[e]에서 온도 조절된다. 일반적으로, 열교환기 섹션[e]에서, 가스상 성분의 스트림은 온도가 상승된다. 온도 조절된 스트림은 덕트[11]를 통하여 열교환기 섹션[e]에서 배출된다. 열교환기 섹션[e]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 임의적으로는, 예를 들면 스팀 형태의 약간의 물이 덕트[12]를 통하여 덕트[11]내의 스트림에 첨가되며, 이것은 덕트[13]를 통해 흐르고 페놀 수소화 섹션[f]에 충전되는 스트림을 형성한다. 페놀 수소화 섹션[f]은 직렬 및/또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 수소화 반응기로 구성된다. 페놀 수소화 섹션[f]에서, 사이클로헥산은 및 사이클로헥산올은 페놀의 접촉 수소화에 의해 연속 공정으로 수득된다.
- [0126] 명확히 하기 위하여, 페놀 수소화 섹션[f]은 페놀 수소화 반응 섹션[I] 내의 여러 섹션 중의 하나이다.
- [0127] 수소, 페놀, 사이클로헥산은 및 사이클로헥산올을 포함하는 가스 혼합물은 덕트[14]를 통하여 페놀 수소화 섹션[f]에서 배출된다. 열교환기 섹션[g]에서, 이러한 가스 혼합물은 덕트[22]를 통하여 열교환기 섹션[g]에 충전되는 수소 함유 가스 혼합물과 열교환된다. 열교환기 섹션[g]에서, 덕트[14]를 통하여 충전되는 가스 혼합물은 냉각되는 반면, 덕트[22]를 통하여 충전되는 수소 함유 가스 혼합물은 가열된다. 수소, 페놀, 사이클로헥산은 및 사이클로헥산올을 포함하는 냉각된 가스 혼합물은 덕트[15]를 통하여 열교환기 섹션[g]에서 배출된다. 열교환기

섹션[g]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 임의적으로는, 열교환기 섹션[g]은 없거나 바이패스된다(도 2에 도시되지 않음). 수소, 폐놀, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 냉각된 가스 혼합물은 덕트[15]를 통하여 이송되어 열교환기 섹션[h]에 충전되며, 여기에서 이것은 추가로 냉각되고, 임의적으로는 폐놀, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올의 일부가 응축된다. 임의적으로는, 냉각제로서(도 2에 도시되지 않음) 분리 및 정제 섹션[II] 또는 사이클로헥산올 탈수소화 반응 섹션[III]으로부터의 공정 흐름이 사용된다. 바람직하게는, 분리 및 정제 섹션[II]내의 제 1 증류 섹션에 공급되는 공정 흐름이 냉각제로서 사용되며, 따라서 상기 스트림은 가열된다(도 2에 도시되지 않음). 열교환기 섹션[h]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 임의적으로는, 열교환기 섹션[h]은 없거나 바이패스된다(도 2에 도시되지 않음).

[0128] 수소, 폐놀, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 추가로 냉각된 혼합물은 덕트[16]를 통하여 이송되어 열교환기 섹션[i]에 충전되며, 여기에서 이것은 추가로 냉각되고, 따라서 폐놀, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올의 적어도 일부가 열교환기 섹션[i]에서 응축된다. 열교환기 섹션[i]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열 교환기를 포함한다. 수소 gas와 액상 폐놀, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물은 덕트[17]를 통하여 열교환기 섹션[i]에서 배출되어 기액 분리 섹션[j]에 충전된다. 기액 분리 섹션(j)은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 기액 분리기를 포함한다. 폐놀, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 액체 혼합물은 덕트[18]를 통하여 기액 분리 섹션[j]에서 배출되어 도 3에 도시되어 있는 분리 및 정제 섹션[II]에 충전된다. 수소를 포함하는 가스 혼합물은 덕트[19]를 통하여 기액 분리 섹션[j]에서 배출되어 압축 섹션[k]에 충전된다. 압축 섹션[k]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는, 가스 혼합물을 압축하기 위한 하나 이상의 장치를 포함한다. 압축된 가스 혼합물은 덕트[20]를 통하여 압축 섹션[k]에서 배출된다. 일반적으로, 기액 분리 섹션[k]은 배출되는 가스상 성분의 스트림으로부터 비발동반된 유적을 제거하기 위한 장치, 예를 들면 와이어-메시 디미스터를 포함한다. 덕트[20]를 통하여 배출되는 압축된 가스 혼합물은 덕트[21]을 통하여 이송되는 압축된 가스 혼합물과 덕트[22]를 통하여 이송되는 압축된 가스 혼합물로 분할된다. 덕트[22]를 통하여 이송되는 압축된 가스 혼합물은 열교환기 섹션[g]에 충전되며, 여기에서 가열된다. 임의적으로는, 열교환기 섹션[g]은 없거나 바이패스된다(도 2에 도시되지 않음). 가열된 가스 혼합물, 즉 재순환된 수소 gas는 덕트[23]를 통하여 배출되고, 이어서 덕트[7]의 수소 gas와 결합된다.

[0129] 덕트[21]을 통하여 이송되는 압축된 가스 혼합물은 열교환기 섹션[m]에 충전되고, 여기에서 상기 압축된 가스 혼합물은 냉각된다. 열교환기 섹션[m]에서 형성되는 액체는 덕트[25]를 통하여 배출되어 기액 분리 섹션(j)에 충전된다. 열교환기 섹션[m]에서 수득되는 냉각된 가스 혼합물은 덕트[24]를 통하여 배출된다. 일반적으로는, 덕트[24]를 통하여 배출되는 가스 혼합물은 수소와 질소 및/또는 메탄과 같은 하나 이상의 불활성 성분을 포함한다. 임의적으로는, 덕트[24]를 통하여 배출되는 이러한 가스 혼합물은 연료로서 사용된다.

[0130] 도 3에는, 분리 및 정제 섹션[II]의 본 발명에 따른 실시태양이 도시되어 있다.

[0131] 덕트(18)을 통하여 폐놀 수소화 반응 섹션[I]에서 배출되는, 폐놀, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 액체 혼합물(도 2)은 임의적으로는 덕트(26)을 통하여 사이클로헥산올 탈수소화 반응 섹션[III]에서 배출되는, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 액체 혼합물(도 4)과 조합될 수 있으며, 그로 인하여 덕트(27)를 통하여 흐르는 스트림을 형성하여 중간 저장 섹션[n]에 충전된다.

[0132] 중간 저장 섹션[n]은 하나 이상의 저장 장치, 예를 들면 용기, 탱크, 컨테이너를 포함한다. 임의적으로는, 중간 저장 섹션[n]은 없거나 바이패스된다(도 3에 도시되지 않음). 덕트[28]을 통하여 중간 저장 섹션[n]에서 배출되는, 폐놀, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 액체 혼합물은 열교환기 섹션[h]에 충전되며, 여기에서 가열된다. 열교환기 섹션[h]에서, 덕트[15]를 통하여 이송되는, 수소, 폐놀, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 냉각된 가스 혼합물(도 2 참조)은 가열 매질로서 작용한다. 열교환기 섹션[h]에서 배출되는 가열된 흐름은 덕트[29]를 통하여 제 1 증류 섹션[o]에 충전된다. 열교환기 섹션[h]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 임의적으로는, 열교환기 섹션[h]은 없거나 바이패스된다(도 3에 도시되지 않음). 임의적으로는, 덕트[29]를 통하여 이송되는 액체 혼합물은 제 1 증류 섹션[o]에 충전되기 전에(도 3에 도시되지 않음) 또 다른 열교환기 섹션에서 가열된다.

[0133] 제 1 증류 섹션[o]에서, 경질 성분, 예를 들면 벤젠 및 물은 덕트[29]를 통하여 충전되는 공급물로부터 제거되는 반면, 사이클로헥산온, 폐놀 및 사이클로헥산올, 및 중질 성분을 포함하는 혼합물은 덕트[36]를 통하여 하부 분획으로서 제 1 증류 섹션[o]에서 배출되어 제 2 증류 섹션[q]에 충전된다. 제 1 증류 섹션[o]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 증류 컬럼을 포함한다. 바람직하게는, 제 1 증류 섹션[o]은 0.2 MPa 미만의 압력에

서 작동된다. 바람직하게는, 제 1 증류 섹션[o]의 증류 컬럼(들)은 트레이 및/또는 패킹, 보다 바람직하게는 트레이를 구비하고 있다. 증류 컬럼(들)은 하나 이상의 리보일터를 구비하고 있다. 바람직하게는, 이러한 리보일터는 스팀 구동식이다. 상부 스팀은 덕트[30]를 통하여 제 1 증류 섹션[o]에서 배출되고 응축 섹션[p]에서 응축된다. 응축 섹션[p]에서, 하기의 3 가지의 상이 취득된다: 덕트[31]을 통하여 배출되는, 수소 가스를 포함하는 가스 상, 덕트[32]를 통하여 배출되는 수성 상 및 덕트[33]을 통하여 배출되는 유기 상. 임의적으로는, 덕트[31]을 통하여 배출되는, 수소 가스를 포함하는 가스 상은 (도 3에 도시되지 않은) 소각로로 보내진다. 임의적으로는, 덕트[32]를 통하여 배출되는 수성 상은 (도 3에 도시되지 않은) 폐수 처리 시스템으로 보내진다. 덕트[33]을 통하여 배출되는 유기 상은 분할되어 일부는 덕트[34]를 통하여 환류로서 제 1 증류 섹션[o]에 충전되고 또 다른 일부는 덕트[35]를 통하여 경질 성분으로서 배출된다. 임의적으로는, 덕트[35]를 통하여 배출되는 경질 성분은 (도 3에 도시되지 않은) 버퍼 탱크(buffer tank)에 충전된다. 임의적으로는, 덕트[35]를 통하여 배출되는 경질 성분은 (도 3에 도시되지 않은) 소각로로 보내진다. 응축 섹션[p]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 응축기를 포함한다. 임의적으로는, 응축 섹션[p]은 덕트[32]를 통하여 배출되는 수성 상과 덕트[33]을 통하여 배출되는 유기 상을 분리하기 위한 별개의 액체/액체 분리기를 포함한다.

[0134] 제 2 증류 섹션[q]에서, 사이클로헥산온은 덕트[36]를 통하여 충전되는 공급 물로부터 제거되는 반면, 페놀 및 사이클로헥산올과 중질 성분을 포함하는 혼합물은 덕트[42]를 통하여 하부 분획으로서 제 2 증류 섹션[q]에서 배출되어 제 3 증류 섹션[s]에 충전된다. 제 2 증류 섹션[q]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 증류 컬럼을 포함한다. 바람직하게는, 제 2 증류 섹션[q]는 0.1 MPa 미만의 압력에서 작동된다. 바람직하게는, 제 2 증류 섹션[q]내의 증류 컬럼(들)은 트레이 및/또는 패킹, 보다 바람직하게는 패킹을 구비하고 있다. 이러한 증류 컬럼(들)은 하나 이상의 리보일터를 구비하고 있다. 바람직하게는, 이러한 리보일터는 스팀 구동식이다.

[0135] 상부 증기는 덕트[37]을 통하여 제 2 증류 섹션[q]에서 배출되고 응축 섹션[r]에서 응축된다. 응축 섹션[r]에서, 하기의 2가지의 상이 취득된다: 덕트[38]을 통하여 배출되는, 질소 가스 및 사이클로헥산온 증기를 포함하는 가스 상, 및 덕트[39]를 통하여 배출되는 사이클로헥산온이 풍부한 유기 상. 임의적으로는, 덕트[38]을 통하여 배출되는, 질소 가스 및 사이클로헥산온 증기를 포함하는 가스 상은 (도 3에 도시되지 않은) 소각로로 보내진다. 덕트[39]를 통하여 배출되는 사이클로헥산온이 풍부한 유기 상은 분할되어 일부는 덕트[40]을 통하여 환류로서 제 2 증류 섹션[q]에 충전되고 또 다른 일부는 덕트[41]을 통하여 최종 생성물로서 배출된다. 일반적으로, 덕트[41]을 통하여 배출되는 최종 생성물은 (도 3에 도시되지 않은) 최종 생성물 탱크에 충전된다. 응축 섹션[q]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 응축기를 포함한다. 임의적으로는, 응축 섹션[q]은 펌프 용기를 포함하며, 거기에서 사이클로헥산온이 풍부한 유기 상이 덕트[39]를 통하여 배출된다.

[0136] 제 3 증류 섹션[s]에서, 사이클로헥산올은 덕트[42]를 통하여 충전되는 공급물로부터 제거되는 반면, 페놀 및 사이클로헥산올과 중질 성분을 포함하는 혼합물은 덕트[48]를 통하여 하부 분획으로서 제 3 증류 섹션[s]에서 배출되어 제 4 증류 섹션[u]에 충전된다. 제 3 증류 섹션[s]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 증류 컬럼을 포함한다. 바람직하게는, 제 3 증류 섹션[s]는 0.1 MPa 미만의 압력에서 작동된다. 바람직하게는, 제 3 증류 섹션[s]내의 증류 컬럼(들)은 공급점(feeding point) 상부의 트레이 및/또는 패킹, 보다 바람직하게는 패킹을 구비하고 있다. 이러한 증류 컬럼(들)은 하나 이상의 리보일터를 구비하고 있다. 바람직하게는, 이러한 리보일터는 스팀 구동식이다.

[0137] 상부 증기는 덕트[43]을 통하여 제 3 증류 섹션[s]에서 배출되고 응축 섹션[t]에서 응축된다. 응축 섹션[t]에서, 하기의 2가지의 상이 취득된다: 덕트[44]을 통하여 배출되는, 질소 가스 및 사이클로헥산올 증기를 포함하는 가스 상, 및 덕트[45]를 통하여 배출되는 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상. 임의적으로는, 덕트[44]를 통하여 배출되는, 질소 가스 및 사이클로헥산올 증기를 포함하는 가스 상은 (도 3에 도시되지 않은) 소각로로 보내진다. 덕트[45]를 통하여 배출되는 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상은 분할되어 일부는 덕트[46]을 통하여 환류로서 제 3 증류 섹션[s]에 충전되고 또 다른 일부는 덕트[47]을 통하여 배출된다. 덕트[47]을 통하여 배출되는 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상은 사이클로헥산올 탈수소화 반응 섹션[III]에 충전된다(도 4). 임의적으로는, 덕트[47]을 통하여 배출되는 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상의 분획 또는 전부는 페놀로부터 사이클로헥산올을 제조 및 회수하기 위한 (도 3에 도시되지 않은) 공정의 외측으로 배출된다. 응축 섹션[t]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 응축기를 포함한다. 임의적으로는, 응축 섹션[t]은 펌프 용기를 포함하며, 거기에서 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상이 덕트[45]를 통하여 배출된다.

[0138] 제 4 증류 섹션[u]에서, 사이클로헥산올 및 페놀은 덕트[48]를 통하여 충전되는 공급물로부터 제거되는 반면, 페놀 및 중질 성분을 포함하는 혼합물은 덕트[54]를 통하여 하부 분획으로서 제 4 증류 섹션[u]에서 배출되어 임의의 제 5 증류 섹션[w]에 충전된다. 임의적으로는, 덕트[54]를 통하여 하부 분획으로서 제 4 증류 섹션[u]에

서 배출되는 폐놀 및 중질 성분을 포함하는 혼합물은 (도 3에 도시되지 않은) 공정으로부터 배출된다. 임의적으로는, 덕트[54]를 통하여 공정으로부터 배출되는 폐놀 및 중질 성분을 포함하는 이러한 혼합물은 (도 3에 도시되지 않은) 버퍼 탱크에 충전된다. 임의적으로는, 덕트[54]를 통하여 공정으로부터 배출되는 폐놀 및 중질 성분을 포함하는 이러한 혼합물은 (도 3에 도시되지 않은) 소각로로 보내진다.

[0139] 제 4 증류 섹션[u]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 증류 컬럼을 포함한다. 바람직하게는, 제 4 증류 섹션[u]은 0.1 MPa 미만의 압력에서 작동된다. 바람직하게는, 제 4 증류 섹션[u]내의 증류 컬럼(들)은 트레이 및/또는 패키징을 구비하고 있으며, 보다 바람직하게는 공급점 상부의 패키징 및 공급점 하부의 트레이를 구비하고 있다. 이러한 증류 컬럼(들)은 하나 이상의 리보일러를 구비하고 있다. 바람직하게는, 이러한 리보일러는 스팀 구동식이다.

[0140] 상부 증기는 덕트[49]를 통하여 제 4 증류 섹션[u]에서 배출되고 응축 섹션[v]에서 응축된다. 응축 섹션[v]에서, 하기의 2가지의 상이 수득된다: 덕트[50]을 통하여 배출되는, 질소 가스 및 폐놀 증기를 포함하는 가스 상, 및 덕트[51]를 통하여 배출되는 폐놀 및 사이클로헥산올이 풍부한 상. 임의적으로는, 덕트[50]를 통하여 배출되는, 질소 가스 및 폐놀 증기를 포함하는 가스 상은 (도 3에 도시되지 않은) 소각로로 보내진다. 덕트[51]를 통하여 배출되는 폐놀 및 사이클로헥산올이 풍부한 상은 분할되어 일부는 덕트[52]를 통하여 환류로서 제 4 증류 섹션[u]에 충전되고 또 다른 일부는 덕트[53]를 통하여 배출된다. 덕트[53]을 통하여 배출되는 폐놀 및 사이클로헥산올이 풍부한 상은 폐놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전된다. 임의적으로는, 덕트[53]을 통하여 배출되는 폐놀 및 사이클로헥산올이 풍부한 상의 분획 또는 전부는 (도 3에 도시되지 않은) 공정의 외측으로 배출된다. 응축 섹션[v]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 응축기를 포함한다. 임의적으로는, 응축 섹션[v]은 펌프 용기를 포함하며, 거기에서 폐놀 및 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상이 덕트[51]를 통하여 배출된다.

[0141] 임의적인 제 5 증류 섹션[w]에서, 폐놀은 덕트[54]를 통하여 충전되는 공급물로부터 제거되는 반면, 폐놀 및 중질 성분을 포함하는 혼합물은 덕트[60]을 통하여 하부 분획으로서 제 5 증류 섹션[w]에서 배출되어 공정으로부터 배출된다. 임의적으로는, 덕트[60]를 통하여 공정으로부터 배출되는 폐놀 및 중질 성분을 포함하는 이러한 혼합물은 (도 3에 도시되지 않은) 버퍼 탱크에 충전된다. 임의적으로는, 덕트[60]를 통하여 공정으로부터 배출되는 폐놀 및 중질 성분을 포함하는 이러한 혼합물은 (도 3에 도시되지 않은) 소각로로 보내진다.

[0142] 제 5 증류 섹션[w]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 증류 컬럼을 포함한다. 바람직하게는, 제 5 증류 섹션[w]은 0.1 MPa 미만의 압력에서 작동된다. 바람직하게는, 제 5 증류 섹션[w] 내의 증류 컬럼(들)은 트레이 및/또는 패키징을 구비하고 있으며, 보다 바람직하게는 공급점 상부의 패키징 및 공급점 하부의 트레이를 구비하고 있다. 증류 컬럼(들)은 하나 이상의 리보일러를 구비하고 있다. 바람직하게는, 이러한 리보일러는 스팀 구동식이다.

[0143] 상부 증기는 덕트[55]를 통하여 제 5 증류 섹션[w]에서 배출되고 응축 섹션[x]에서 응축된다. 응축 섹션[x]에서, 하기의 2가지의 상이 수득된다: 덕트[56]을 통하여 배출되는, 질소 가스 및 폐놀 증기를 포함하는 가스 상, 및 덕트[57]을 통하여 배출되는 폐놀이 풍부한 유기 상. 임의적으로는, 덕트[56]를 통하여 배출되는, 질소 가스 및 폐놀 증기를 포함하는 가스 상은 (도 3에 도시되지 않은) 소각로로 보내진다. 덕트[57]를 통하여 배출되는 폐놀이 풍부한 유기 상은 분할되어 일부는 덕트[58]를 통하여 환류로서 제 5 증류 섹션[w]에 충전되고 또 다른 일부는 덕트[59]를 통하여 배출된다. 덕트[59]를 통하여 배출되는 폐놀이 풍부한 유기 상은 폐놀 수소화 반응 섹션[I](도 2)에 충전된다. 임의적으로는, 덕트[59]를 통하여 배출되는 폐놀이 풍부한 유기 상의 분획 또는 전부는 (도 3에 도시되지 않은) 공정의 외측으로 배출된다. 덕트[59]를 통하여 배출되는 폐놀이 풍부한 유기 상 및 덕트[53]를 통하여 배출되는, 폐놀 및 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상은 함께 결합되어 덕트[2]를 통하여 폐놀 수소화 반응 섹션(I)에 충전된다(도 2). 응축 섹션[x]은 직렬 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 응축기를 포함한다. 임의적으로는, 응축 섹션[x]은 펌프 용기를 포함하며, 거기에서 폐놀이 풍부한 유기 상이 덕트[57]를 통하여 배출된다.

[0144] 도 4에는, 사이클로헥산올 탈수소화 반응 섹션[III]의 본 발명에 따른 실시태양이 도시되어 있다.

[0145] 덕트[47]를 통하여 분리 및 정제 섹션[II]에서 배출되는 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상(또한 도 3 참조)은 중간 저장 섹션[y]에 충전된다. 중간 저장 섹션[y]은 하나 이상의 저장 장치, 예를 들면 용기, 탱크, 컨테이너를 포함한다. 임의적으로는, 중간 저장 섹션[y]은 없거나 바이패스된다(도 4에 도시되지 않음). 중간 저장 섹션[y]에서 배출되는 사이클로헥산올이 풍부한 유기 상은 덕트[61]를 통하여 열교환기 섹션[z]에 충전되며, 여기서 가열된다. 열교환기 섹션[z]에서, 덕트[66]를 통하여 이송되는, 수소, 사이클로헥산올 및 사이클로헥산올을

포함하는 냉각된 혼합물이 가열 매질로서 작용한다. 열교환기 섹션[z]에서 배출되는 가열된 흐름은 덕트[62]를 통하여 열교환기 섹션[a]에 충전된다. 열교환기 섹션[z]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 임의적으로는, 열교환기 섹션[z]은 없거나 바이패스된다(도 4에 도시되지 않음). 열교환기 섹션[a]에서, 덕트[62]를 통하여 열교환기 섹션[z]에서 배출되는 가열된 흐름은 더 가열되며, 그 결과로 더 가열된 흐름이 획득되어 덕트[63]를 통하여 배출된다. 열교환기 섹션[a]는 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 바람직하게는, 열교환기 섹션[a]는 스팀 가열된다. 임의적으로는, 열교환기 섹션[a]는 없거나 바이패스된다(도 4에 도시되지 않음). 열교환기 섹션[a]에서 배출되는 더 가열된 흐름은 덕트[63]를 통하여 열교환기 섹션[β]에 충전되며, 여기에서 훨씬 더 가열된다. 열교환기 섹션[β]에서, 덕트[65]를 통하여 이송되는, 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물은 가열 매질로서 작용한다. 열교환기 섹션[β]에서 배출되는 훨씬 더 가열된 흐름은 덕트[64]를 통하여 사이클로헥산올 탈수소화 반응기 섹션[δ]에 충전된다. 열교환기 섹션[β]는 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 열교환기를 포함한다. 임의적으로는, 열교환기 섹션[β]는 없거나 바이패스된다(도 4에 도시되지 않음).

[0146] 사이클로헥산올 탈수소화 반응기 섹션[δ]에서, 덕트[64]를 통하여 충전되는 훨씬 더 가열된 흐름내에 존재하는 사이클로헥산올의 일부는 사이클로헥산온 및 수소로 전환된다. 이러한 사이클로헥산올의 탈수소화 반응은 흡열 반응이기 때문에, 사이클로헥산올 탈수소화 반응기 섹션[δ]은 가열된다. 일반적으로, 이러한 사이클로헥산올 탈수소화 반응기 섹션[δ]의 가열은 가열 매질로서 연도 가스, 열유(thermic oil), 액상 금속 또는 스팀을 사용하여 수행한다. 바람직하게는, 이러한 사이클로헥산올 탈수소화 반응기 섹션[δ]의 가열은 가열 매질로서 스팀 또는 열유, 보다 바람직하게는 스팀을 사용하여 수행한다. 사이클로헥산올 탈수소화 반응기 섹션[δ]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 탈수소화 반응기를 포함한다. 특히, 탈수소화 반응기는 탈수소화시킬 화합물의 탈수소화에 적합한 특정 형태의 반응기, 특히 사이클로헥산올의 탈수소화에 적합한 특정 반응기일 수 있다. 특히, 이러한 반응기는 충전층 반응기, 슬러리 반응기, 및 원통다관형 열교환 반응기 중에서 선택될 수 있다. 가장 바람직하게는, 본 발명에 따른 탈수소화 반응은 튜브내에 탈수소화 촉매를 갖고 튜브 외측에 가열 매질을 가진 원통다관형 열교환 반응기에서 수행된다. 가장 바람직하게는, 사이클로헥산올 탈수소화 반응기 섹션[δ]의 공급물 및 배출물 모두 가스상 상태이다.

[0147] 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물은 사이클로헥산올 탈수소화 반응기 섹션[δ]에서 배출되며, 덕트[65]를 통하여 열교환기 섹션[β]에 충전된다. 열교환기 섹션[β]에서, 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물이 냉각되며, 그 결과로 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 냉각된 혼합물이 획득되어 덕트[66]를 통하여 배출된다. 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 이러한 냉각된 혼합물은 덕트[66]를 통하여 열교환기 섹션[z]에 충전된다. 열교환기 섹션[z]에서, 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 혼합물은 더 냉각되며, 그 결과로 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 더 냉각된 혼합물이 획득되어 덕트[67]를 통하여 배출된다. 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 이러한 더 냉각된 혼합물은 덕트[67]를 통하여 열교환기 섹션[ε]에 충전된다. 열교환기 섹션[ε]에서, 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 이러한 더 냉각된 혼합물은 훨씬 더 냉각되며, 그 결과로 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 훨씬 더 냉각된 혼합물이 획득되어 덕트[68]를 통하여 배출된다. 바람직하게는, 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 이러한 훨씬 더 냉각된 혼합물은 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 주로 포함하는 액상, 및 수소를 포함하는 가스상으로 이루어진다. 수소, 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 포함하는 이러한 훨씬 더 냉각된 혼합물은 덕트[68]를 통하여 기액 분리 섹션[λ]에 충전된다. 기액 분리 섹션[λ]은 병렬 및/또는 직렬로 작동되는 하나 이상의 기액 분리를 포함한다. 사이클로헥산온 및 사이클로헥산올을 주로 포함하는 액체 혼합물은 덕트[26]를 통하여 기액 분리 섹션[λ]에서 배출되어 분리 및 정제 섹션[II](또한 도 3 참조)에 충전된다. 수소를 포함하는 가스 혼합물은 덕트[69]를 통하여 기액 분리 섹션[λ]에서 배출된다. 임의적으로는, 덕트[69]를 통하여 배출되는, 수소를 포함하는 가스 혼합물은 (도 4에 도시되지 않음) 소각로로 보내진다. 임의적으로는, 덕트[69]를 통하여 배출되는, 수소를 포함하는 가스 혼합물은 (도 4에 도시되지 않음) 폐놀 수소화 반응 섹션[I]으로 보내진다.

[0148] 본 발명이 하기 실시예에 의해 예시되지만, 이들로 국한되는 것은 아니다:

[0149] 실시예 1은 약 1주일의 기간 동안 사용된 폐놀 수소화 촉매를 사용하여 폐놀로부터 사이클로헥산올을 제조하고 회수하기 위한 화학 플랜트를 기술한다. 실시예 2는 약 9개월의 기간 동안 사용된 폐놀 수소화 촉매를 사용하여 폐놀로부터 사이클로헥산올을 제조하고 회수하기 위한 화학 플랜트를 기술한다.

[0150] 실시예 1

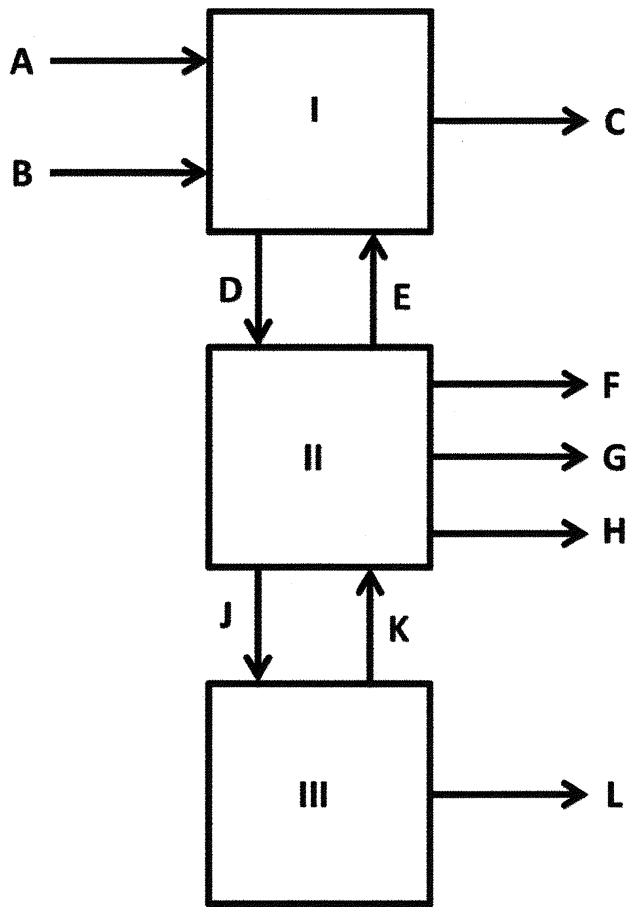
- [0151] 시간당 약 12.5톤의 사이클로헥산온의 시간당 용량을 갖고, 연속 양식으로 작동되며, 상술된 바와 같고 도 1, 도 2, 도 3 및 도 4에 도시된 바와 같은 하기 구성을 포함하는, 페놀 공급 원료로부터 사이클로헥산온을 제조하고 회수하기 위한 산업 규모의 화학 플랜트를 사용하였다:
- [0152] - 페놀 수소화 반응 섹션[I],
- [0153] - 분리 및 정제 섹션[II], 및
- [0154] - 사이클로헥산온 탈수소화 반응 섹션[III].
- [0155] 페놀 수소화 반응 섹션[I]은 플랜트의 정상 작동중에 모두 사용되는 하기 구성을 포함하였다:
- [0156] - 스팀 가열식 열교환기 섹션[a];
- [0157] - 스팀 가열식 증발 섹션[b];
- [0158] - 스팀 가열식 열교환기 섹션[c];
- [0159] - CO가 촉매적으로 전화되고 H₂S가 흡착제에 의해 제거되는 수소 정제 유닛[d];
- [0160] - 스팀 가열식 열교환기 섹션[e];
- [0161] - 병렬로 작동되고 냉각제로서 사용되는 물이 증발하여 스팀을 형성하는, 기상에서의 페놀 수소화를 위한 2개의 원통다관형 수소화 반응기를 포함하는 페놀 수소화 섹션[f];
- [0162] - 열교환기 섹션[g];
- [0163] - 열이 페놀 수소화 반응 섹션[I]과 분리 및 정제 섹션[II] 사이에서 교환되는 열교환기 섹션[h];
- [0164] - 수냉식 열교환기 섹션[i];
- [0165] - 기액 분리 섹션[j];
- [0166] - 압축 섹션[k];
- [0167] - 열교환기 섹션[m]; 및
- [0168] - 덕트 [1] 내지 [25].
- [0169] 신선한 페놀은 덕트[1]를 통하여 페놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전되었다. 신선한 수소 가스로서, 약 94 부피% 수소 및 약 6 부피% 질소를 포함하는 가스 혼합물이 덕트[5]를 통하여 페놀 수소화 반응 섹션[I]에 충전되었다. 정상 작동조건하에서, 이러한 신선한 수소의 CO 함량 및 H₂S 함량 모두 각각 1 ppm 미만이었다. 신선한 페놀의 양에 대한 덕트[12]를 통하여 덕트[11]내의 스팀에 첨가되는 스팀의 양의 비는 약 1 중량%였다. 수소화 촉매로서, 1 중량% Na(NaHCO₃로서)가 촉진제로서 첨가된 Pd/Al₂O₃(1 중량%)가 적용되었다.
- [0170] 분리 및 정제 섹션[II]은 플랜트의 정상 작동중에 모두 사용되는 하기 구성을 포함하였다:
- [0171] - 중간 저장 섹션[n];
- [0172] - 열이 페놀 수소화 반응 섹션[I]과 분리 및 정제 섹션[II] 사이에서 교환되는 열교환기 섹션[h];
- [0173] - 제 1 증류 섹션[o];
- [0174] - 응축 섹션[p];
- [0175] - 제 2 증류 섹션[q];
- [0176] - 응축 섹션[r];
- [0177] - 제 3 증류 섹션[s];
- [0178] - 응축 섹션[t];
- [0179] - 제 4 증류 섹션[u];
- [0180] - 응축 섹션[v];

- [0181] - 제 5 증류 섹션[w];
- [0182] - 응축 섹션[x]; 및
- [0183] - 덕트[2], [18] 및 [26] 내지 [60].
- [0184] 제 1 증류 섹션[o], 제 2 증류 섹션[q], 제 3 증류 섹션[s], 제 4 증류 섹션[u], 및 제 5 증류 섹션[w]내의 모든 증류 컬럼은 스팀 구동식 리보일러를 구비하였다.
- [0185] 사이클로hex산을 탈수소화 반응 섹션[III]은 플랜트의 정상 작동중에 모두 사용되는 하기 구성을 포함하였다:
- [0186] - 중간 저장 섹션[y];
- [0187] - 열교환기 섹션[z];
- [0188] - 스팀 가열식 열교환기 섹션[a];
- [0189] - 열교환기 섹션[β];
- [0190] - 원통다관형 반응기를 포함하는 사이클로hex산을 탈수소화 반응기 섹션[δ];
- [0191] - 수냉식 열교환기 섹션[ε];
- [0192] - 기액 분리 섹션[λ]; 및
- [0193] - 덕트[26], [47] 및 [61] 내지 [69].
- [0194] 사이클로hex산을 탈수소화 반응기에 적용된 가열 매질은 스팀이었다.
- [0195] 신선한 페놀 수소화 촉매를 사용하여 페놀로부터 사이클로hex산온을 제조 및 회수하기 위한 화학 플랜트를 시동하고 약 1 주일의 기간이 경과한 후, 다음의 결과를 얻었다:
- [0196] - 덕트[41]를 통하여 배출되는 최종 생성물인 사이클로hex산온은 약 500 ppm(중량/중량)[99.5 중량%]의 사이클로hex산온 함량을 가졌다.
- [0197] - 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로hex산온의 몰비는 약 0.04 이었다.
- [0198] - 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로hex산온의 몰비는 약 0.005 이었다.
- [0199] - 덕트[14]에서의 수소화된 생성물 스트림 중의 사이클로hex산온에 대한 사이클로hex산온의 몰비는 100을 초과하였다.
- [0200] - 덕트[18]를 통하여 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 배출되는 수소화된 생성물 스트림 중의 사이클로hex산온에 대한 사이클로hex산온의 몰비는 100을 초과하였다.
- [0201] - 덕트[14]에서의 수소화된 생성물 스트림 중의 페놀에 대한 사이클로hex산온의 몰비는 100을 초과하였다.
- [0202] - 덕트[18]를 통하여 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 배출되는 수소화된 생성물 스트림 중의 페놀에 대한 사이클로hex산온의 몰비는 100을 초과하였다.
- [0203] - 사이클로hex산온으로 전환되는 신선한 페놀 공급 원료의 물분율은 99%를 초과하였다.
- [0204] 순 에너지 소비량은 생산된 사이클로hex산온 kg당 약 0.7 MJ이며, 순 스팀 소비량은 생산된 사이클로hex산온 kg당 약 0.3kg 스팀이었다. 그에 의하면, 에너지 소비자는 아래와 같았으며:
- [0205] - 스팀 가열식 열교환기 섹션[a];
- [0206] - 스팀 가열식 증발 섹션[b];
- [0207] - 스팀 가열식 열교환기 섹션[c];
- [0208] - 스팀 가열식 열교환기 섹션[e];
- [0209] - 제 1 증류 섹션[o], 제 2 증류 섹션[q], 제 3 증류 섹션[s], 제 4 증류 섹션[u], 및 제 5 증류 섹션[w]의 스팀 가열식 리보일러;
- [0210] - 스팀 가열식 열교환기 섹션[a]; 및

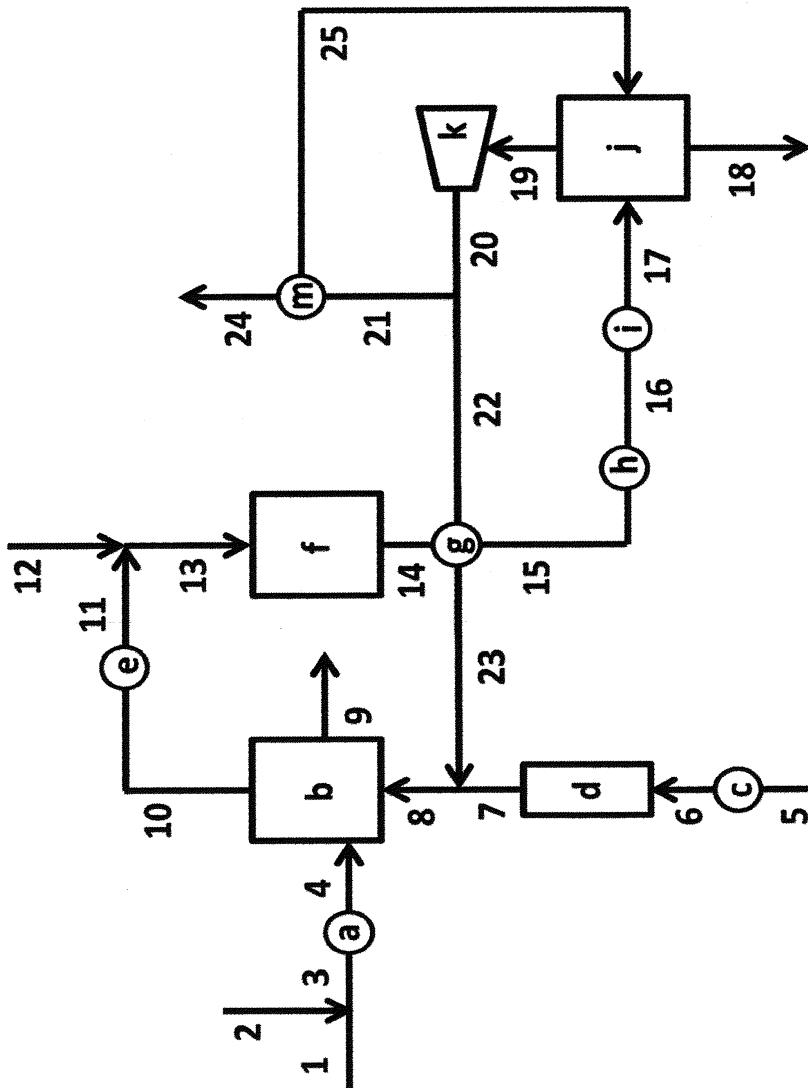
- [0211] - 스팀 가열식 사이클로헥산을 탈수소화 반응기 섹션[8];
- [0212] 에너지 생산자는 아래와 같았다:
- [0213] - 페놀 수소화 섹션[f] 내의 2개의 원통다관형 수소화 반응기.
- [0214] 상기에서 언급된 모든 에너지 소비자는 또한 스팀 소비자이다. 상기에서 언급된 모든 에너지 생산자는 또한 스팀 생산자이기도 하다.
- [0215] 실시예 2
- [0216] 페놀 수소화 촉매가 약 1주일 대신에 약 9 개월의 기간 동안 사용되었다는 것을 제외하고는, 페놀로부터 사이클로헥산온을 제조 및 회수하는 공정을 실시예 1에서 기술된 것과 동일한 화학 플랜트에서 수행하였다. 페놀 수소화 촉매는 시간이 지남에 따라 노화 거동을 나타내어 선택도 및 활성이 감소된다는 사실은 잘 알려져 있다.
- [0217] 다음의 결과를 얻었다:
- [0218] - 덕트[41]를 통하여 배출되는 최종 생성물인 사이클로헥산온은 약 500 ppm(중량/중량)의 사이클로헥산온 함량을 가졌다.
- [0219] - 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 약 0.04 이었다.
- [0220] - 페놀 수소화 반응기에 충전되는 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 약 0.024 이었다.
- [0221] - 덕트[14]에서의 수소화 생성물 스트림 중의 사이클로헥산온에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 약 12 이었다.
- [0222] - 덕트[18]를 통하여 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 배출되는 수소화된 생성물 스트림 중의 사이클로헥산온에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 약 12 이었다.
- [0223] - 덕트[14]에서의 수소화 생성물 스트림 중의 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 약 14 이었다.
- [0224] - 덕트[18]를 통하여 페놀 수소화 반응 섹션[I]에서 배출되는 수소화된 생성물 스트림 중의 페놀에 대한 사이클로헥산온의 몰비는 약 14 이었다.
- [0225] - 사이클로헥산온으로 전환되는 신선한 페놀 공급 원료의 몰분율은 99%를 초과하였다.
- [0226] - 순 에너지 소비량은 생산된 사이클로헥산온 kg당 약 1.6 MJ이며, 순 스팀 소비량은 생산된 사이클로헥산온 kg당 약 0.7kg 스팀이었다. 그에 의하면, 에너지 소비자와 스팀 소비자 및 에너지 생산자와 스팀 생산자는 실시예 1에서와 동일하였다.
- [0227] 실시예 1 및 실시예 2 모두에서,
- [0228] - 페놀 수소화 반응 섹션에서의 단류 선택도는 93% 초과였으며,
- [0229] - 페놀 수소화 섹션에서의 단류 페놀 전환율은 91% 초과였다.
- [0230] 실시예 1 및 실시예 2 모두에서, 페놀 수소화 반응 섹션에서 생성되는 반응열의 80% 초과가 스팀의 생산에 적용되었다.

도면

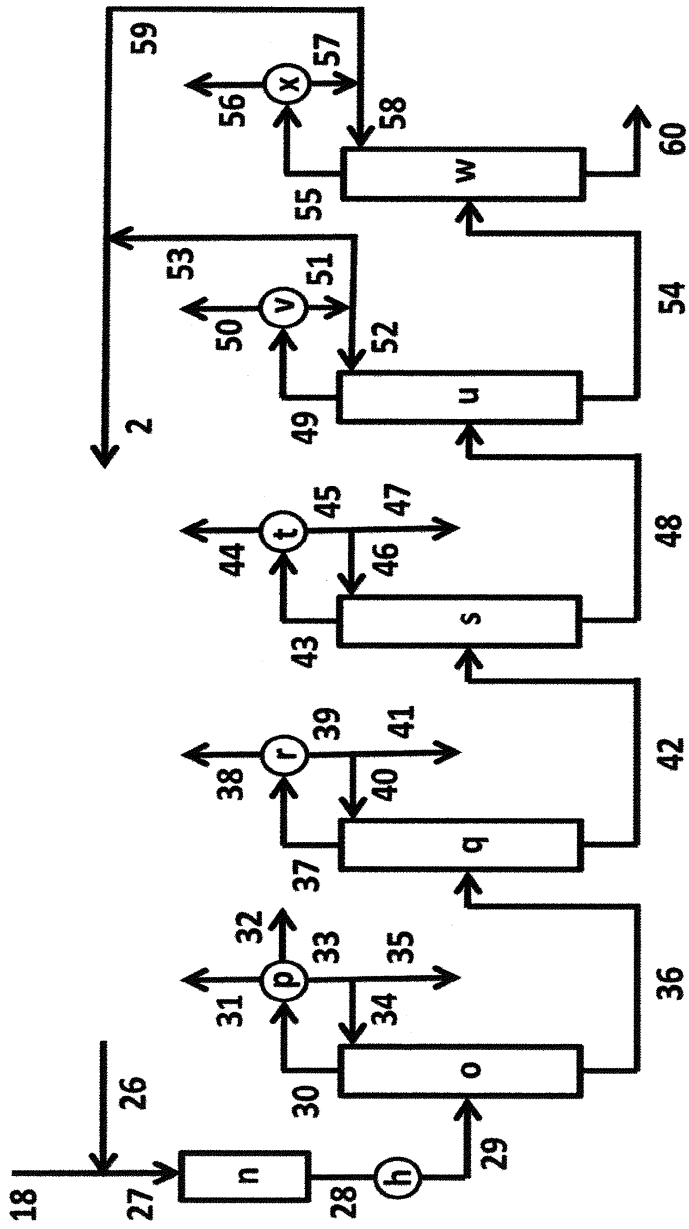
도면1



도면2



도면3



도면4

