



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C07C 37/86 (2006.01)

C07C 39/04 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0130209

(43) 공개일자

2006년12월18일

(21) 출원번호 10-2006-7018715

(22) 출원일자 2006년09월12일

심사청구일자 2006년09월12일

번역문 제출일자 2006년09월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/003298

(87) 국제공개번호

WO 2005/102974

국제출원일자 2005년02월03일

국제공개일자

2005년11월03일

(30) 우선권주장

10/915,723

2004년08월09일

미국(US)

60/556,236

2004년03월24일

미국(US)

(71) 출원인

수노코, 인코포레이티드(알앤드엠)

미국 펜실바니아주 19103, 필라델피아 마켓 스트리트 1801

(72) 발명자

위제세케라 킬락 피.

미국, 펜실바니아 19061, 부쓰원, 헌트 미트 라인 28

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 페놀에서 아세톤을 제거하는 방법

(57) 요약

페놀스트림으로부터 아세톤을 효율적이고 저비용으로 제거하는 방법이 제공된다. 본 발명의 방법은 실질적인 양의 부가적인 메틸벤조퓨란의 형성없이 페놀스트림으로부터 실제로 모든 아세톤을 제거하는 결과를 가져온다. 본 발명의 방법은 또한 비싼 시약의 사용과 자본집약적인 증류기구가 사용되지 않는다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

아세톤을 포함한 페놀스트림을 약 85℃ 또는 그 이하에서 산성수지와 접촉하여 아세톤을 메틸벤조퓨란이 아닌 다른 끓는 점이 높은 화합물로 전환시키는 단계; 및 페놀을 상기 끓는점이 높은 화합물로부터 분리하기 위해 상기 페놀스트림을 증류하는 단계;를 포함하는 페놀스트림에서 아세톤을 제거하는 방법

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 증류단계는 플래쉬 증류를 특징으로 하는 방법

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 산성수지는 고정된 베드임을 특징으로 하는 방법

청구항 4.

제4항에 있어서, 상기 페놀스트림을 상기 산성수지와 시간당 약 1에서 약 12베드부피의 속도로 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법

명세서

기술분야

본 발명은 고순도의 페놀을 생산하는 것에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 고순도의 페놀을 얻기 위해 페놀에서 아세톤을 제거하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

페놀 생산을 위한 과정은 일반적으로 큐멘을 큐멘 히드로과산화물로 산화시킨 후 이를 페놀과 아세톤으로 산촉매 분해하는 것을 포함한다. 반응물로부터의 페놀의 분리는 산 촉매의 중화과정과 일련의 증류와 분리 단계를 포함한다. 아세톤, 미반응 큐멘, α-메틸스티렌(AMS)같은 끓는점이 낮은 성분들이 조질의 반응생성물로부터 증류에 의해 첫번째로 회수된다. 잔존물질은 끓는점이 높은 불순물로부터 페놀이 증류 제거되는 페놀회수 컬럼에 도입된다. 아세톤, 큐멘, 그리고 AMS를 회수하기 위해 사용된 증류방법에 따라, 증류된 페놀은 잔유량의 아세톤, 큐멘 및 AMS 외에 메시틸옥사이드(MO), 아세톨(하이드록시아세톤) 그리고 다른 지방족 카르보닐 화합물, 올레핀 화합물, 아세토펜, 큐밀페놀 및 2-와 3-메틸벤조퓨란(MBF) 등의 미량의 불순물을 포함할 수 있다. 이와 같은 불순물은 비스페놀-A제조와 같은 특정한 적용에 사용되는 페놀에 특히 바람직하지 않은 오염물이다.

MBF는 폴리카보네이트수지의 전구체인 비스페놀-A의 생산과 같은 특정한 적용에 사용되는 페놀에 특히 바람직하지 않은 오염물이다. 유사한 휘발성 때문에 MBF는 분별증류에 의해 페놀로부터 분리되지 않는다. 미국특허 5,064,507과 4,857,151은 물 존재하의 증류 과정(증기스트리핑)으로 페놀에서 MBF를 감소시키는 방법에 대해 기술하고 있다. 그러나, 높은 에너지 비용과 큰 증류컬럼 사용의 필요성 때문에 이 방법은 자본투자와 운영비 면에서 비용이 많이 든다. 미국특허 5,414,154는 강산이온 교환수지를 사용하여 MBF를 높은 끓는점 화합물로 전환시켜 MBF의 수준을 감소시키는 것에 대하여 기술하고 있다. 미국 특허 5,414,154는 또한 수지처리에 의한 MBF 제거의 효율성이 온도의 증가에 따라 증가하는 것을 보여준다.

강산 이온 교환 수지가 또한 접촉에 의해 페놀로부터 카르보닐 화합물을 제거 하지만, 아세톤은 페놀과 반응하여 더 많은 MBF를 생산한다. 미국특허 5,414,154는 MBF의 제거를 위해 수지와 접촉하기 전에 페놀로부터 아세톨 제거(예를 들어 아민에 의한 처리)의 필요성에 대해 가르치고 있다.

효율성에 불구하고 아민처리는 그 후에 페놀스트림으로부터 제거(purge)되어야만 하는 고가의 반응물의 사용을 수반한다.

미국특허 3,810,946과 6,489,519는 모두 아세톤을 포함하는 페놀스트림을 산 또는 산성 수지로 처리하여 아세톤을 제거하는 바에 대하여 개시하고 있다. 영국특허 0 865 677은 페놀스트림을 촉매의 존재 또는 부존재하에서 가열하여 페놀스트림으로부터 아세톤을 제거하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 상기 모든 특허에서 MBF를 형성하기 위해 아세톤은 페놀과 함께 반응시켜서 제거되며 이후에 MBF는 페놀스트림으로부터 제거(purge)된다.

유럽특허 0 004 168과 미국특허 4,857,151은 페놀스트림으로부터 아세톤을 제거하기 위한 증류방법을 개시하고 있다. 그러나, 이 방법들은 자본집약적인 증류장치의 사용을 포함한다.

페놀 스트림으로부터 아세톤을 제거하는 방법으로서 효율적이고 값이 싸면서도 다량의 부가적인 MBF의 형성으로 인해 페놀 수율에 불리한 영향을 미치지 않는 방법이 요구된다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 페놀스트림으로부터 아세톤을 제거하기 위한 효율적이고 비용이 적게드는 방법을 제공한다.

본 발명의 일 구현에서, 페놀로부터 아세톤을 제거하는 효율적이고 저비용인 방법은 아세톤을 포함하는 페놀스트림을 산성 수지와 약 85℃ 또는 그 이하의 온도에서 접촉시켜 아세톤을 메틸벤조퓨란이 아닌 끓는점이 높은 화합물로 전환하는 단계를 포함한다. 페놀스트림은 그 다음에 끓는점이 높은 화합물로부터의 페놀의 분리를 위해 증류된다.

본 발명의 다른 구현에서, 페놀에서 아세톤을 제거하는 효율적이고 저비용인 방법은 페놀을 기준으로 중량으로 600ppm 또는 그보다 적은 양의 농축 알칼리 금속 수산화물을 얻기 위해 페놀스트림에 알칼리 금속 수산화물을 첨가하는 단계를 포함한다. 그 다음에 페놀스트림은 아세톤을 메틸벤조퓨란이 아닌 끓는점이 높은 화합물로 전환시키기 위해 약 175℃ 이상의 온도에서 가열된다. 그 후 페놀스트림은 상기 끓는점이 높은 화합물로부터 페놀을 분리 시키기 위해 증류된다.

본 발명의 양자의 구현에서, 아세톤은 페놀과 많은 양의 아세톤의 반응 없이도 효율적으로 제거되므로 본 방법은 MBF형성의 감소와 페놀 수율 향상의 결과를 가져온다.

아세톤은 낮은 온도에서 저비용으로 효율적으로 페놀로부터 제거될 수 있으며 동시에 메틸벤조퓨란(MBF)의 형성을 최소화하는 것으로 발견되었다. 아세톤을 제거하기 위한 처리는 아세톤을 포함하고 있는 증류된 페놀을 저온에서 산성 수지로 혹은 높여진 온도에서 소량의 부식제로 처리하는 것을 포함한다. 이 처리에 의해, 정제되지 않은 페놀에 존재하는 아세톤은 주로 MBF가 아닌 다른 끓는 점이 높은 화합물로 전환된다. 그 후 이러한 끓는점이 높은 화합물들은 페놀로부터 증류에 의해 분리 될 수 있다.

아세톤의 제거는 정제되지 않은 페놀로부터 MBF를 계속해서(subsequent) 효율적으로 제거하는데 주요인이다. 알려진 바와 같이, MBF를 페놀로부터 분리가능한 생성물로 전환하는데 사용되는 높은 온도 및 산성 조건에서, 아세톤은 페놀과 반응하여 더 많은 MBF를 생산한다. 이 반응은 페놀 회수의 감소와 생산물로부터 MBF의 제거를 비능률적으로 만드는 이중의 효과를 가진다.

이 발명의 일 구현에서, 아세톤을 포함하는 증류된 페놀스트림이 산성수지와 약 85℃ 혹은 그 이하에서 접촉되어 아세톤이 MBF가 아닌 다른 끓는점이 높은 화합물로 전환된다. 산성수지 처리 후, 페놀은 증류를 통해 끓는점이 높은 화합물로부터 분리된다. 처리시간과 온도는 정제되지 않은(조질의) 페놀에서 제거되어야 하는 아세톤의 양에 따라 변한다. 처리시간은 5분에서 한 시간까지 달라질 수 있다. 예시적 처리에서, 약 85℃의 온도에서 약 15분 동안 산성 수지와와의 접촉에 의해 정제되지 않은(조질의) 페놀스트림으로부터 700ppm의 아세톤이 제거되었다. 상기 실험예에서 단지 약 12%의 아세톤만이 MBF로 변환되었다.

산성수지는 페놀스트림이 그 위로 지나가게 되는 고정된 베드의 형태인 것이 바람직하다. 페놀스트림은 수지베드 위를 시간당 1에서 12베드부피(bed volume)의 비율로 지나가게 하는 것이 좋다.

도1은 83℃에서 Amberlyst36로 처리 했을 때 페놀샘플의 아세톤이 중량으로 225ppm에서 거의 0ppm에 근접하게 빠르게 줄어드는 것을 보여주고 있다. MBF의 형성은 극히 소량이다. 만약 모든 아세톤이 MBF로 전환 된다면, 총농도가 중량으로 약 400ppm인 MBF가 기대된다. 반면 2-MBF와 3-MBF의 합한 농도는 중량으로 단지 약 25ppm이었다. 도2는 85℃에서 Amberlyst36으로 중량으로 약 225ppm의 아세톤을 포함하고 있는 정제되지 않은 페놀스트림의 처리를 다시 나

타낸다. 다시, 극히 소량의 MBF형성과 함께 아세트 함유량이 0ppm에 근접하게 매우 빠르게 감소한다. 더 나아가 도2에서 보는 바와 같이, 85℃에서 연장된 유지시간(hold time)은 MBF의 함유량의 증가의 결과를 가져오지 않는다. 이것은 산성수지처리를 통해 아세트에서 생산된 무거운 생산물은 그 온도에서 안정적임을 나타낸다.

산성수지처리 후의 증류는 산처리중 형성된 고분자량종(species)의 분해 결과인 MBF의 형성을 피하기 위해 감압에서 수행되는 플래쉬증류(flash distillation)가 바람직하다. 진공상태에서 플래쉬증류의 사용은 종래 이 기술분야의 방법에서 페놀과 아세트를 분리하는데 사용되었던 값비싼 증류장치들을 배제하는 추가 장점을 가진다. 그러나 다양한 증류방법이, 산처리 중 형성된 고분자량종의 분해를 피하기 위한 주의가 기울여진다면, 본 발명과 함께 사용될 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다.

도3을 참조하여 산성수지처리에 형성된 무거운 생산물의 분해방지의 필요성을 설명한다. 도3은 높은 끓는점 생성물을 먼저 제거하지 않고 페놀스트림을 보다 높은 끓는점 화합물로 전환시키기 위해 85℃에서 산성수지로 처리한 경우의 영향을 보여준다. 보는 바와 같이 상승된 온도는 추가적인 MBF형성을 초래했다. 이는 저온 산성수지 처리에서 형성되는 끓는 점이 높은 화합물이 산성수지 존재하의 고온에서 아세트로 다시 분해되고 페놀과 반응해서 MBF를 형성하는 것을 나타낸다. 이는 페놀이 손실 뿐만 아니라 보는 바와 같이 MBF량을 증량으로 0ppm가까이 감소시키는데 필요한 시간을 약 130분정도로 현저하게 연장시킨다.

도4는 산성수지와 처리에 의해 형성된 높은 끓는점 화합물이 MBF제거를 위해 상승된 온도하에서의 산성수지 처리에 앞서 페놀의 플래쉬증류에 의해 제거되는 예를 보여준다. 도4에서 보여지는 바와 같이, MBF량의 증가가 없었다. 나아가 MBF량이 130분과 대조하여 약10분 내에 0ppm가까이 감소되었다.

발명의 다른 구현에서 아세트를 포함하는 증류된 페놀스트림이 아세트를 MBF가 아닌 다른 끓는점이 높은 화합물로 전환하기 위해서 상승된 온도에서 소량의 부식제(caustic)로 처리된다. 다시 말해서 페놀이 증류를 통해서 높은 끓는점 화합물로부터 분리된다. 부식처리(caustic treatment)에서 사용된 온도는 최소 175℃에서 225℃일 수 있다. 부식제는 예를 들어 50중량퍼센트의 농축 용액으로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기구현에서 아세트 제거에 필요한 처리시간과 온도는 제거될 아세트의 양과 사용된 부식제(caustic)의 양에 따라 달라진다. 일 예시적 처리에서, 130ppm의 부식제로 200℃에서 4.5시간동안 처리하므로써 1800ppm의 아세트가 10ppm보다 적게 감소되었다. 이 예에서 단지 3퍼센트의 아세트만이 MBF로 전환되었다. 상승된 온도에서 부식제의 사용은 처리되는 페놀스트림의 낮은 수분량을 필요로하는 것을 주의해야 한다. 유기스트림 및 특히 페놀에서 수분량을 감소시키는 다양한 방법이 이 기술분야에 알려져있다. 아세트를 1800에서 1045ppm으로 감소시키는 다른 예가 아래 표1에 나타나있다.

표1

부식제 첨가 하에서 열처리에 의한 아세트의 제거			
1800ppm 아세트를 10ppm으로	50%의 부식제 농도		
온도	260ppm	525ppm	1100ppm
175℃	> 7시간		
190℃	5시간	5시간	
198℃	4.5시간	3.5시간	2.3시간*
1045ppm 아세트를 10ppm으로	50%의 부식제 농도		
온도	260ppm		
198℃	2시간		

*1.5% 물 농도에서 2.75시간

아세트 제거를 위한 처리 후에, 상기 미국특허 5,414,154와 6,388,144B1에 개시되어 있는 바와 같이 페놀은 높은 끓는점 화합물로부터 증류되고 MBF의 제거를 위해 상승된 온도에서 산성수지처리를 통과시킬 수 있으며, 상기 양자의 특허문헌은 모두 참조문으로서 본 명세서에 포함된다.

페놀에서 아세톤을 제거하기 위한 본 발명은 슈퍼 스플리터 컬럼(super splitter colums)과 같은 증류기구의 사용을 포함하는 종래의 방법이나 비싼 아민을 사용하는 종래 방법에 비해 비용면에서 보다 효율적인 장점이 있다. 덧붙여서 본발명은 고농도의 부식제를 이용하거나 산성수지로 다수의 고온처리하는 다른 종래 방법에 비해 소량의 MBF를 생산하는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

도1- 83℃에서 산성수지와의 반응으로 페놀스트림에서 아세톤을 제거함을 나타낸다.

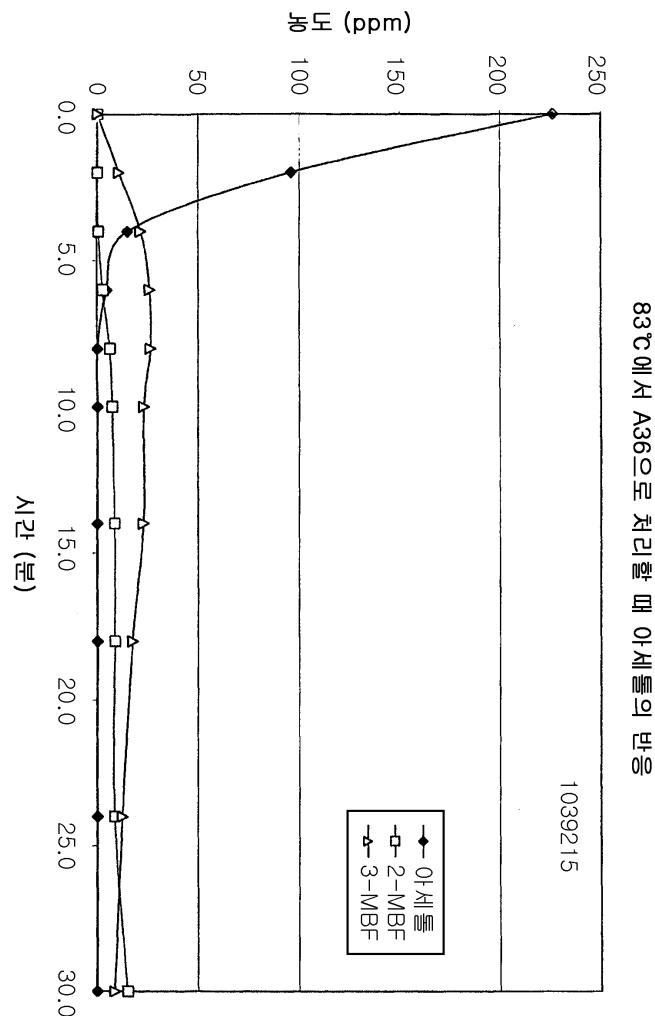
도2- 85℃에서 산성수지와의 반응으로 페놀스트림에서 아세톤을 제거하며 85℃에서 현저한 양의 MBF생성이 없음을 나타낸다.

도3- 85℃에서 산성수지와 처리된 페놀스트림이 곧바로 산성수지와 133℃에서 접촉할때 생기는 MBF형성을 나타낸다.

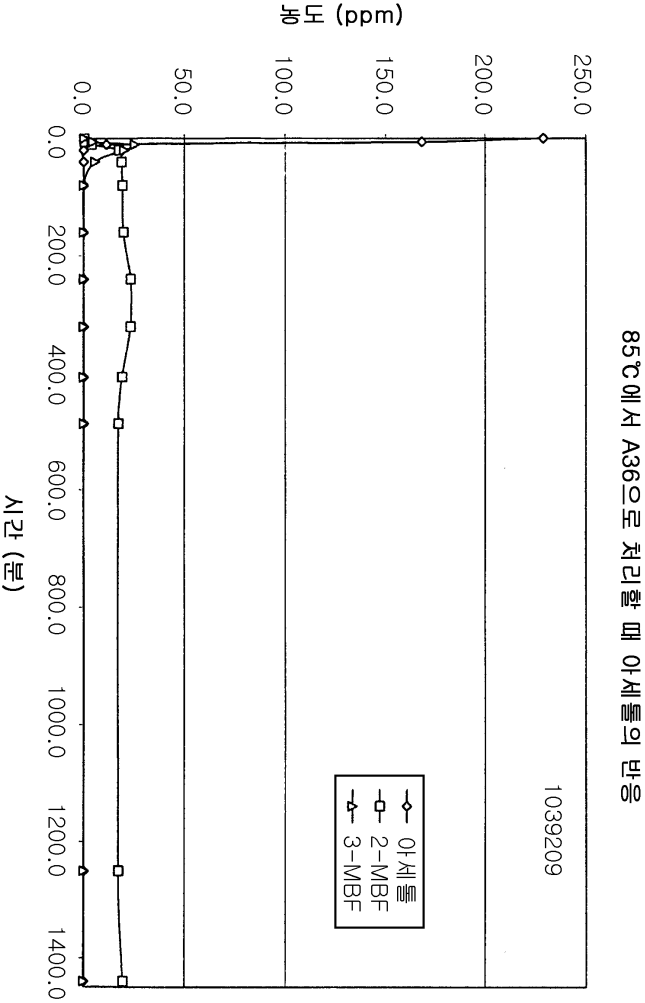
도4- 아세톤로부터 생긴 끓는점 높은 물질이 산성수지와의 저온처리에 의해 제거된 후 페놀스트림을 134℃에서 산성수지와 반응시켜서 페놀로부터 MBF를 효율적으로 제거함을 나타낸다.

도면

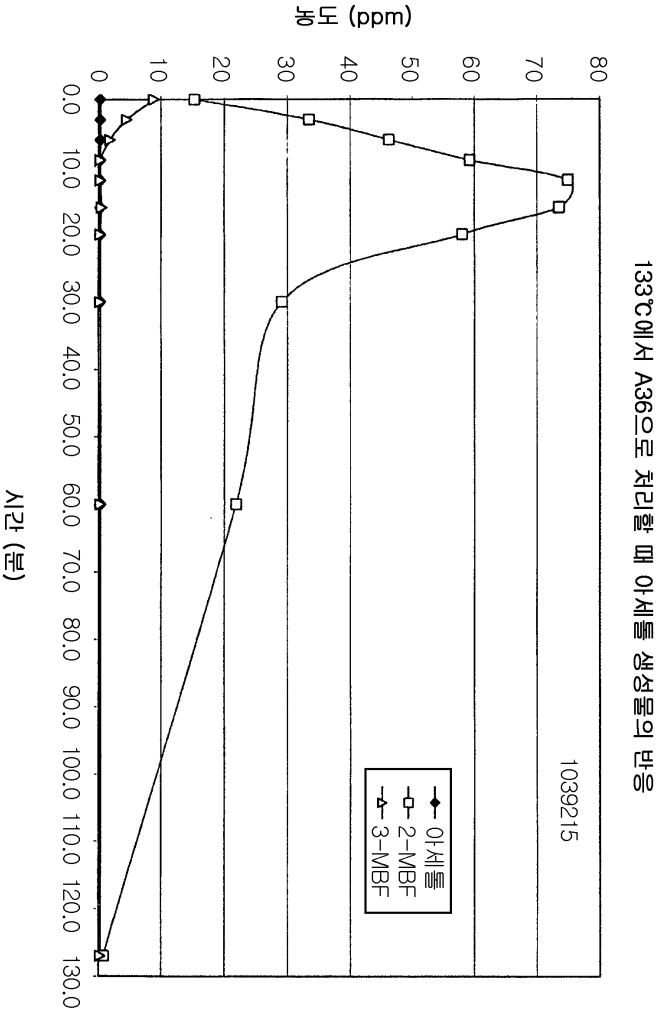
도면1



도면2



도면3



도면4

