



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월18일
(11) 등록번호 10-1084379
(24) 등록일자 2011년11월10일

(51) Int. Cl.
C07C 37/08 (2006.01) C07C 45/53 (2006.01)
C07C 15/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7010980
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년12월16일
심사청구일자 2008년12월16일
(85) 번역문제출일자 2005년06월15일
(65) 공개번호 10-2005-0088178
(43) 공개일자 2005년09월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/040283
(87) 국제공개번호 WO 2004/058672
국제공개일자 2004년07월15일
(30) 우선권주장
10/320,237 2002년12월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP06192151 A
JP59016843 A
WO1998027030 A1
JP소화59016843 A
전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브
5200
(72) 발명자
레빈 도론
미국 뉴저지주 08801 안난데일 웨스트체스터 테라스 88
산디스테반 조스 구아달루페
미국 루이지애나주 70810 베이톤 루지 트룬 코트
19218
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

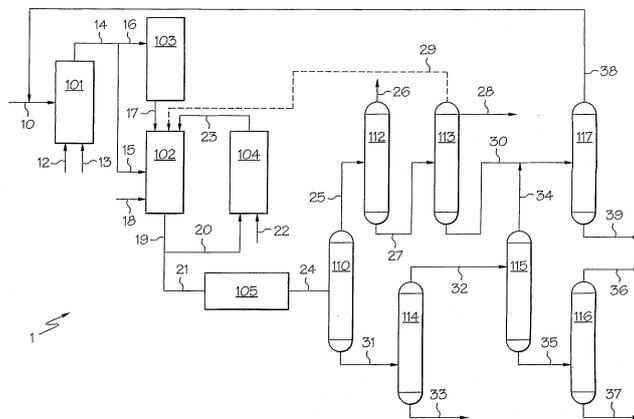
심사관 : 방성철

(54) 페놀, 아세톤, α-메틸스타이렌 및 프로필렌 옥사이드의 동시 제조방법, 및 이를 위한 촉매

(57) 요약

본 발명은 α-메틸스타이렌, 아세톤 및 페놀의 제조방법으로서, 제조된 α-메틸스타이렌의 양이 큐멘 하이드로퍼 옥사이드의 일부를 α-메틸스타이렌의 수소화 형태인 다이메틸 페닐 카비놀로 선택적으로 전환시킴으로써 제어될 수 있는 방법에 관한 것이다. 이렇게 제조된 다이메틸 페닐 카비놀은, 페놀 플랜트의 산 분할 유닛에서의 탈수 시, α-메틸스타이렌의 생산을 증가시킬 것이다. 다이메틸 페닐 카비놀로 환원되는 큐멘 하이드로퍼옥사이드의 분획을 제어함으로써, 플랜트 내에서 생성된 α-메틸스타이렌의 양이 α-메틸스타이렌에 대한 시장의 수요에 부합되도록 연속적으로 세팅될 수 있다. 또한, 큐멘 하이드로퍼옥사이드의 환원을 위한 비-산성 촉매를 개시한다.

대표도



(72) 발명자

스미스 모리스 씨

미국 텍사스주 77005 웨스트 유니버시티 플레이스
탱글리 3726

바틀리 제임스 씨

미국 펜실베이니아주 19473 슈웬크스빌 바틀릿 드라
이브 89

특허청구의 범위

청구항 1

α -메틸스타이렌, 아세톤 및 페놀을 제조하는 방법으로서,

- (a) 큐멘을 산소의 존재 하에서 산화시켜 큐멘 하이드로퍼옥사이드를 형성하는 단계,
- (b) 상기 단계(a)에서 형성된 큐멘 하이드로퍼옥사이드 일부를 비-산성 촉매의 존재 하에서 선택적으로 환원시켜 다이메틸 페닐 카비놀을 형성하는 단계, 및
- (c) 상기 다이메틸 페닐 카비놀 및 상기 큐멘 하이드로퍼옥사이드의 나머지 부분을 산성 촉매의 존재 하에서 접촉시켜 α -메틸스타이렌, 아세톤 및 페놀을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 단계(b)의 비-산성 촉매가 금속 및 제 1 촉매 지지체로 구성되되, 상기 금속이 1족 금속, 2족 금속, 3족 금속, 8족 전이금속, 9족 전이금속, 니켈, 백금 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 촉매 지지체가 실리카, 알루미나, 결정성 또는 무정형 알루미늄오포스페이트, 4족 금속 산화물, 메소포러스(mesoporous) 분자체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 금속이 코발트이고, 상기 제 1 촉매 지지체가 지르코늄 옥사이드인 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 금속이 코발트이고, 상기 제 1 촉매 지지체가 알루미늄오포스페이트인 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 단계(c)의 산성 촉매가 액체 촉매 및 고체 산 촉매로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 액체 촉매가 황산인 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 고체 산 촉매가, 6족 금속 산화물에 의해 개질된 4족 금속 산화물, 황산화된 전이금속 산화물, 세륨 옥사이드와 4족 금속 산화물의 혼합된 금속 산화물, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

단계(c)가, 희석제 스트림을 상기 산성 촉매의 존재 하에서 상기 다이메틸 페닐 카비놀 및 상기 큐멘 하이드로 퍼옥사이드의 나머지 부분과 접촉시켜 α -메틸스타이렌, 아세톤 및 페놀을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 희석제 스트림이 아세톤인 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,
(d) 단계(c)에서 형성된 상기 α -메틸스타이렌 일부를 수소화 촉매의 존재 하에서 수소와 접촉시켜 상기 단계(c)의 희석제 스트림을 형성시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 수소화 촉매가 수소화 성분 및 제 2 촉매 지지체를 포함하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 수소화 성분이 6족 금속, 7족 금속, 8족 금속, 9족 금속, 10족 금속, 11족 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
상기 10족 금속이 팔라듐 또는 백금인 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,
상기 제 2 촉매 지지체가 알루미늄, 실리카, 클레이, 카본, 지르코니아, 티타니아, 메소포러스 분자체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

제 1 항에 있어서,
(d) 단계(c)에서 형성된 임의의 다이큐밀 퍼옥사이드 및 상기 큐멘 하이드로퍼옥사이드의 나머지 부분을 제 2

산성 촉매와 반응시켜 페놀, 아세톤 및 α -메틸스타이렌을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

- 청구항 37
삭제
- 청구항 38
삭제
- 청구항 39
삭제
- 청구항 40
삭제
- 청구항 41
삭제
- 청구항 42
삭제
- 청구항 43
삭제
- 청구항 44
삭제
- 청구항 45
삭제
- 청구항 46
삭제
- 청구항 47
삭제
- 청구항 48
삭제
- 청구항 49
삭제
- 청구항 50
삭제
- 청구항 51
삭제
- 청구항 52
삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 페놀, 아세톤, α -메틸스타이렌 및 선택적으로는 프로필렌 옥사이드의 동시 제조방법, 및 이를 위한 촉매; 더욱 구체적으로는 큐멘 하이드로퍼옥사이드로부터 페놀, 아세톤 및 α -메틸스타이렌을 제조하기 위한 방법 및 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 조합된 페놀 및 아세톤 플랜트에서, 큐멘 하이드로퍼옥사이드(CHP)를 α -메틸스타이렌(AMS)의 수화 형태인 다이메틸 페닐 카비놀(DMPC)로 선택적으로 환원시킴으로써 AMS를 증가된 양으로 제조할 수 있다. DMPC는 2-페닐-2-프로판올 또는 다이메틸벤질 알코올(DMBA)로서도 또한 공지되어 있다. 큐멘으로부터 CHP로의 산화의 부산물로서 DMPC가 소량 생성된다. DMPC는 산 촉매의 존재 하에서 탈수를 거쳐 AMS를 생성한다. AMS가 충분한 양으로 생성되는 경우, 일부 페놀 제조업체는 AMS를 회수한다. 다른 페놀 제조업체는 AMS를 회수하지 않고, 이를 큐멘으로 다시 수소화시켜 산화 반응기로 재순환시킨다. 페놀 플랜트의 증류 섹션에서 AMS/큐멘 스트림을 회수한 후, AMS를 수소화시킬 수 있다. 다른 접근 방법으로는, 모든 AMS를 비롯한 분할 반응기 유출물 전체를 플랜트의 증류 섹션에서 페놀과 아세톤의 분리 전에 수소화할 수 있다(예컨대, 미국 특허 제 5,245,090 호).

[0003] AMS는 다양한 분야, 구체적으로 특정 공중합체 및 특수 중합체의 제조에서 산업적으로 사용되고 있다. 또한, AMS는 불포화 AMS 이량체와 같은 정밀 화학 제품의 제조에서 중간체로서의 용도를 제공한다. 이들 이량체는 아크릴로니트릴-뷰타디엔-스타이렌 수지 및 스타이렌-뷰타디엔 고무와 같은 공중합체의 제조에서 분자량 제어제로서 사용되고 있다. AMS 이량체의 수소화된 형태는 윤활 조성물 성분으로서 산업적 가치를 갖는다.

[0004] 큐멘으로부터 페놀을 제조하는데 있어 AMS 수율을 증가시키려는 시도로 다수의 특허-허여된 방법들이 개발되었다. 이들 방법들은 전형적으로 2차적인 반응들을 통한 AMS의 손실을 최소화함으로써 AMS 수율을 증가시키고자 한다. 접근 방법들 중 하나는 CHP 및 DMPC를 역 혼합 반응기(back mixing reactor)에서 황산과 반응시켜 다이큐밀 퍼옥사이드를 제조한 후, 이를 플러그-유동 조건 하 승온에서 분해시켜 AMS, 페놀 및 아세톤을 수득하는 단단계 공정을 사용한다(예컨대, 미국 특허 제 4,358,618 호). 2차적인 반응들을 통한 AMS의 손실을 최소화하려는 다른 접근 방법에서는, CHP를 역 혼합 반응기에서 분해시킨 다음, 억제제(예컨대, 아세톤 및/또는 물)를 첨가하여 AMS의 2차적인 반응들을 억제한 후, DMPC를 플러그-유동 조건 하에서 탈수시키는 단단계 공정을 사용한다(예컨대, 미국 특허 제 5,998,677 호 및 미국 특허 제 5,463,136 호). 그러나, 이들 방법들은 산화기 유닛에서 제조되는 DMPC의 완전한 탈수에 의해 수득될 수 있는 이론상 최대치보다 AMS의 수율을 증가시키지 못한다. 이들 공정들에서는 단지, 중질 부산물로의 AMS의 손실을 최소화시키고자 하며, 이로 인해 산화기 유닛으로부터 방출되는 DMPC에 기초하여 이론상 최대치의 70 내지 80%의 AMS 수율이 나타난다.

[0005] 본 발명의 방법은, CHP 스트림 일부를 적합한 비균질(heterogeneous) 촉매 상에서 DMPC로 환원시킴으로써, 산화기 유출물 중의 DMPC에 기초한 이론상 최대치보다 높게 AMS 수율을 증가시키는 방법을 제공한다. 그 다음, 증가된 양의 DMPC를 갖는 이러한 공정 스트림은 페놀 플랜트의 분할 유닛에 공급될 수 있으며, 여기서 나머지 CHP는 산-촉매에 의해 페놀 및 아세톤으로 분해된다. 분해 동안, 산 촉매는 DMPC를 AMS로 탈수시킨다. DMPC로 환원되는 CHP의 분해를 제어함으로써, 플랜트에서 제조된 AMS의 양은 시장 수요에 부합하도록 연속적으로 세팅될 수 있다.

[0006] 또한, 본 발명의 방법은 CHP 일부를 에폭시화 반응에서 프로필렌의 외부 공급원과 반응시킴으로써 AMS 수율을 제어하는 방법을 제공한다. 에폭시화 반응기에서, CHP 일부는 에폭시화 촉매의 존재 하에 DMPC로 환원되며, 프로필렌은 프로필렌 옥사이드가 된다. 프로필렌 옥사이드는 유용한 부산물로서 회수될 수 있다. 에폭시화 반응기를 떠나는 액체 용액은 증가된 양의 DMPC를 갖고, 그 다음에는 페놀 플랜트의 분할 유닛에 공급될 수 있으며, 여기서 나머지 CHP는 산-촉매에 의해 페놀 및 아세톤으로 분해된다. 분해 동안, 산 촉매는 DMPC를 AMS로 탈수시킬 수 있다. DMPC로 환원된 CHP의 분해를 제어함으로써, 플랜트에서 제조된 AMS의 양은 AMS에 대한 시장 수요에 부합하도록 연속적으로 세팅될 수 있다.

[0007] 페놀 제조업체가 맞춤형으로 AMS를 제조할 수 있게 하는 방법은 현재 존재하지 않는다. AMS는 오직 산화 반응

기에서 제조된 DMPC의 탈수로부터만 회수될 수 있다. DMPC 수준이 산화에 의해 증가될 때, 원하지 않는 부 반응들로 인해 다량의 아세트페논이 생성되기 때문에, 현재의 방법들은 산화를 통해 제조된 DMPC의 양을 제어하는데 있어서 유연하지 못하다. AMS가 별도의 생성물로서 회수되거나 큐멘으로 수소화되어 재순환되는지 여부와 관계없이 AMS의 수율을 최대화하기 위한 다수의 방법들이 특허 문헌에 개시되어 왔다. AMS 수율을 개선시키기 위한 이들 방법들은, 용매로서 아세톤을 사용하여 AMS를 회석시키거나 또는 다른 반응기 배치를 사용함으로써 AMS의 부 반응들을 최소화시키고자 한다. 사용되는 방법에 관계없이, 현재 당해 분야의 플랜트에서의 최대 AMS 수율은 전형적으로 산화 반응기를 떠나는 DMPC를 기준으로 할 때 70 내지 80%이다.

[0008] 발명의 요약

[0009] 본 발명은, 큐멘이 함유된 스트림을 산소-함유 스트림의 존재 하에 산화시켜 CHP-함유 스트림을 형성하는 단계를 포함하는, 아세톤 및 페놀과 함께 AMS를 동시에 제조하는 방법을 포함한다. CHP 스트림 일부는 촉매, 바람직하게는 비-산성 촉매의 존재 하에 환원되어 DMPC-함유 스트림을 형성할 수 있다. DMPC-함유 스트림 및 상기 CHP 스트림의 나머지 부분은 촉매, 바람직하게는 산성 촉매의 존재 하에서 전환되어 AMS, 아세톤 및 페놀이 함유된 생성물 스트림을 형성한다. AMS, 아세톤 및 페놀은 각각 상기 생성물 스트림으로부터 분리된다. 본 발명에서, DMPC로 환원된 CHP의 양은 CHP-함유 스트림의 약 0 내지 약 50중량%로 변할 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명은, 큐멘이 함유된 스트림을 산소-함유 스트림의 존재 하에 산화시켜 CHP-함유 스트림을 형성하는 단계를 포함하는, 아세톤 및 페놀과 함께 AMS 및 프로필렌 옥사이드를 동시에 제조하는 방법을 포함한다. CHP 스트림 일부는 에폭시화 촉매 및 프로필렌-함유 스트림의 존재 하에 환원되어 DMPC 및 프로필렌 옥사이드가 함유된 스트림을 형성할 수 있다. 프로필렌 옥사이드는 반응 스트림으로부터 분리되어 DMPC-함유 스트림이 남는다. DMPC-함유 스트림 및 상기 CHP 스트림의 나머지 부분은 촉매, 바람직하게는 산성 촉매의 존재 하에 전환되어 AMS, 아세톤 및 페놀이 함유된 생성물 스트림을 형성한다. AMS, 아세톤 및 페놀은 각각 상기 생성물 스트림으로부터 분리된다. 본 발명에서, DMPC로 환원된 CHP의 양은 CHP-함유 스트림의 약 0 내지 약 50중량%로 변할 수 있다.

[0011] 본 발명은 다이메틸 페닐 카비놀로의 큐멘 하이드로퍼옥사이드의 환원을 위한 비-산성 촉매를 추가로 포함하되, 상기 촉매는 금속 및 촉매 지지체, 바람직하게는 지르코늄 옥사이드 또는 알루미늄오스포사이트 상에 지지된 코발트를 함유한다.

발명의 상세한 설명

[0014] 도 1은 페놀, 아세톤 및 AMS의 동시 제조를 위한 공정 도식(1)으로서 본 발명의 한 실시양태의 도식적 흐름도이다. 스트림(10) 중의 큐멘은 산화 반응기(101)에 공급되며, 여기서 스트림(12)으로서 공급된 공기로부터의 산소와 상기 큐멘의 반응을 통해 CHP가 제조된다. 큐멘의 산화를 촉진시키는 개시제는 스트림(13)으로서 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 이들 개시제는 유기 하이드로퍼옥사이드, 예컨대 CHP, t-뷰틸 하이드로퍼옥사이드, 에틸벤젠 하이드로퍼옥사이드 등일 수 있다. 다르게는, 이들 개시제는 유기 탄화수소의 산화를 촉진시키는 것으로 공지되어 있는 퍼옥시 유형 자유 라디칼 개시제 또는 아조 유형 자유 라디칼 개시제일 수 있다. 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 이러한 아조 유형 자유 라디칼 개시제 및 퍼옥시 유형 자유 라디칼 개시제의 예는 각각 문헌 [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 2, Page 143 et seq., 1985, and Volume 11, Page 1 et seq., 1988]에 기술되어 있다. 미반응된 큐멘과 함께 DMPC 및 아세트페논을 함유하는 CHP 스트림(14)은, 공정 도식(1)의 분할 섹션 전에 상기 미반응된 큐멘 일부를 제거함으로써 농축될 수 있다(도시되지 않음).

[0015] 증가된 양의 AMS가 페놀 및 아세톤과 함께 제조되는 본 발명의 한 실시양태에서, CHP 스트림(14)은 스트림(15)과 스트림(16)으로 스플리팅(splitting)되며, AMS의 목적하는 플랜트 생산량에 따라 스플리팅 비율(α)은 16/15로 세팅된다. 스트림(16)은 환원 반응기(103)에 공급되며, 여기서 스트림(16) 중의 CHP 일부가 적합한 촉매 상에서 DMPC로 환원된다. 환원 반응기를 떠나는 스트림(17)은 CHP 스트림(14)에 비해 증가된 농도의 DMPC를 갖는다. 바람직하게는, 환원 반응기(103)에서 페놀 및 아세톤으로의 CHP의 전환을 최소화하기 위해, 그 안에 사용된 촉매는 비-산성 또는 저산성 촉매 지지체 및 금속으로 구성된 비균질 촉매일 수 있다. 비-산성 또는 저산성 촉매 지지체는 실리카, 알루미늄, 결정성 또는 무정형 알루미늄오스포사이트; 4족 금속 산화물, 예컨대 티타니아, 지르코니아, 하프니아 및 이들의 혼합물; 및 메소포러스(mesoporous) 분자체(예: MCM-41)를 포함하지만 이에 국

한되지 않는다. 이러한 촉매 지지체 상에 침착된 금속은 8족, 9족 또는 10족 전이금속, 예컨대 코발트, 철, 니켈 또는 이들의 혼합물; 2족 금속, 예컨대 마그네슘, 칼슘, 바륨 또는 이들의 혼합물; 1족 금속, 예컨대 리튬, 나트륨, 세슘 및 이들의 혼합물; 3족 금속, 예컨대 스칸듐, 이트륨, 란타넘 또는 이들의 혼합물; 또는 이들의 혼합물 및/또는 조합물을 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 본 발명에 사용된 족의 숫자는 문헌 [*CRC Handbook Chemistry and Physics*, 79th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida(1998)]에 기재된 IUPAC 표를 사용하는 원소주기율표에 있는 것이다.

[0016] 더욱 바람직하게는, 이러한 이중 촉매는 아래 논의되는 실시예 1 및 3에 개시되는 바와 같이 지지체 상의 8족, 9족 또는 10족 전이금속, 예컨대 지르코늄 옥사이드와 같은 4족 금속 산화물 상에 지지된 코발트, 또는 알루미늄 노포스페이트 상에 지지된 코발트일 수 있다. 이들 혼합된 금속 산화물은 당해 분야의 숙련자에게 잘 공지된 전형적인 방법, 예컨대 함침(impregnation), 초기 습식(incipient wetness) 또는 이온 교환에 의해 제조될 수 있거나, 또는 이들은 가용성 염 용액으로부터 금속 산화물을 동시 침전시킴으로써 제조될 수 있다.

[0017] 스트림(15 및 17)은 제 1 분할 반응기(102)에 공급되며, 여기서 산성 촉매가 CHP를 페놀 및 아세톤으로 분해시키고 DMPC를 AMS로 탈수시킨다. 산성 촉매는 액체 상, 예컨대 스트림(18)을 통해 공급된 황산으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 고체 상, 예컨대 하이드로퍼옥사이드를 알코올 및 케톤으로 분해시킬 수 있는 고체 산 촉매로 존재할 수 있다. 이러한 고체 산 촉매는, 미국 특허 제 6,169,215 호에 개시된 바와 같이 400°C 이상의 온도에서 6족 금속의 옥시애니온(oxyanion)의 공급원과 함께 4족 금속 산화물의 공급원을 하소시킴으로써 제조된 촉매; 미국 특허 제 6,169,216 호에 개시된 바와 같은 황산화된 전이금속 산화물; 및 미국 특허 제 6,297,406 호에 개시된 바와 같은 세륨과 4족 금속의 혼합된 금속 산화물을 포함한다. 미국 특허 제 6,169,215 호, 미국 특허 제 6,169,216 호 및 미국 특허 제 6,297,406 호의 개시내용은 본원에 참고로 인용한다. 제 1 분할 반응기(102)로부터의 유출물인 스트림(19)은 페놀, 아세톤, AMS, 아세토페논, 큐멘, 및 2차적인 반응들로부터 생성된 일부 중질 화합물(heavy)로 구성된다.

[0018] 본원에 기술된 임의의 실시양태들 중에서 중질 화합물의 형성을 최소화하기 위해, 분할 반응기 내의 AMS를 회석시키는 것이 바람직하다. 하나의 가능한 회석제 스트림은 생성물 그 자체이다. 제 1 분할 반응기(102)가 플러그 유동 반응기 배치에서 미국 특허 제 6,169,215 호, 미국 특허 제 6,169,216 호 및 미국 특허 제 6,297,406 호에 기재된 바와 같이 고체 산 촉매를 사용하여 작동되면, AMS의 2차적인 반응들을 최소화시키기 위해 입구에서 가능한 한 낮은 AMS 농도를 갖는 것이 바람직하다. 이 목표를 달성하기 위해, 회석제 스트림(23) 중의 AMS를 최소화시키는 것이 바람직하다. 이는 스트림(20)으로서의 유출물 스트림(19) 일부를 수소화시킴으로써 달성될 수 있다. 스트림(20)은 수소 스트림(22) 및 수소화 촉매(도시되지 않음)의 존재 하에서 수소화 반응기(104)에서 수소화된다.

[0019] 바람직하게는, 수소화 반응기(104)에 사용하기 위한 수소화 촉매는 수소화 성분 및 촉매 지지체를 포함한다. 수소화 촉매의 수소화 성분은 8족, 9족 또는 10족 전이금속, 예컨대 백금, 이리듐, 오스뮴, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 니켈, 코발트, 철 및 이들 중 2개 이상의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 바람직한 금속은 팔라듐 및 백금이다. 8족, 9족 또는 10족 전이금속은 14족 금속, 바람직하게는 주석, 및/또는 7족 금속, 바람직하게는 레늄 및/또는 망간과 선택적으로 혼합될 수 있다. 수소화 성분으로서 작용할 수 있는 당해 분야에 공지된 다른 금속은, 6족 금속(예컨대 텅스텐 및 몰리브덴) 및 11족 금속(예컨대 구리, 은 및 금)을 단독으로 또는 조합하여 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 수소화 성분의 양은 총 촉매의 0.001 내지 30중량%, 바람직하게는 0.01 내지 5중량%로 존재할 수 있다. 수소화 성분은 지지 물질 상에서 교환되거나, 그 안에 함침되거나, 또는 그와 물리적으로 혼합될 수 있다. 적합한 촉매 지지 물질은 당해 분야에 잘 공지되어 있으며, 그 예로는 알루미나, 실리카, 클레이, 카본, 지르코니아, 티타니아 및 메소포러스 분자체(예: MCM-41 유형 물질) 및 이들의 혼합물이 있다.

[0020] 회석제 스트림(23)은 제 1 분할 반응기(102)의 전방 단부 내로 완전하게 공급될 수 있다. 다르게는, 회석제 스트림(23)은 베드의 길이 아래쪽으로 하나 이상의 스테이지에 공급되어 필요한 회석 효과를 제공할 수 있다. 스플리팅 비율($\beta=20/21$)은 중질 성분의 형성을 최소화하는데 필요한 회석제를 제공하도록 세팅된다. β 를 증가시키면, 분할 반응기(들)에서 생성되는 중질 성분의 양이 감소되지만, 회수 가능한 AMS이 손실된다. 분할 반응기에 필요한 회석을 제공함과 더불어, 스트림(23)은 제 1 분할 반응기(102)에 주입되기 전에 냉각되어 반응기로부터의 열 제거를 도울 수 있다. 다른 회석제로서, 또는 재순환 생성물과 더불어, 아세톤 타워(113)로부터의 아세톤이 스트림(29)으로 분할 반응기로 회귀될 수 있다.

[0021] 제 1 분할 반응기(102)로부터의 스트림(21)은 제 2 분할 반응기(105)에 전달될 수 있다. 제 2 분할 반응기

(105)는 제 1 분할 반응기(102)에서와 동일하거나 상이한 조건에서 작동될 수 있다. 예를 들면, 제 2 분할 반응기(105)는 제 1 분할 반응기(102)보다 높은 온도에서 작동될 수 있다. 제 2 분할 반응기(105)는 전형적으로 플러그-유동 반응기이거나, 또는 촉매 베드를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 액체 산(예: 황산)이 제 1 분할 반응기(102)에서 사용되면, 스트림(21) 중에 유지되는 산도가 제 2 분할 반응기(105)에서 필요한 반응들을 촉진시키는데 충분할 것이다. 바람직한 실시양태에서, 제 2 분할 반응기(105)는 미국 특허 제 6,169,215 호, 미국 특허 제 6,169,216 호 및 미국 특허 제 6,297,406 호에 기재된 바와 같이 고체 산성 촉매를 함유한다. 제 2 분할 반응기(105)는 제 1 분할 반응기(102)에서 형성할 수 있는 임의의 다이큐밀 퍼옥사이드를 분해시키고 임의의 나머지 CHP를 페놀 및 아세톤으로 전환시키는데 사용된다. 다른 실시양태에서, 일련의 2개 이상의 반응기가 CHP의 최종 전환을 위해 사용될 수 있고, 아세톤과 같은 희석제가 각각의 반응기 베드 전에 첨가되거나 또는 첨가되지 않을 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 실시양태에서, 공정 도식(1)이 실시되어 최소량의 AMS이 생성됨과 동시에 페놀 및 아세톤이 생성될 수 있다. 이 모드로 실시되는 경우, 스플리팅 비율(α)은 0인데, 여기서 모든 CHP 스트림(14)은 (스트림(15)으로서) 제 1 분할 반응기(102)에 공급되며, 이로 인해 환원 반응기(103)를 우회하게 된다. 이어서, 희석제 스트림(23) 및 선택적으로 스트림(29)은 스트림(15)과 함께 산성 촉매의 존재 하에 제 1 분할 반응기(102)에 공급되며, 여기서 CHP는 페놀 및 아세톤으로 분해된다. 이러한 산성 촉매는 바람직하게는 전술된 바와 같이 하이드로퍼옥사이드를 분해시킬 수 있는 고체 산 촉매이다. 이 실시양태에서 유출물 스트림(19)은 주로 페놀, 아세톤, 큐멘 및 소량의 AMS와 중질 화합물로 구성된다. 희석제 스트림(23)은, 전술된 바와 같이 적합한 수소화 촉매를 사용하는 수소화 반응기(104)에서 유출물 스트림(19) 일부인 스트림(20)을 수소화시킴으로써 형성된다. 유출물 스트림(19)의 나머지 부분인 스트림(21)은 필요하다면 추가의 전환을 위해 제 2 분할 반응기(105)에 공급될 수 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 환원 및 분할을 위해 2-베드 단일 반응기가 사용될 수 있는데(도시되지 않음), 이는 DMPC 형성과 CHP 분할의 반응 온도들이 유사하기 때문이다. 상부 베드는, 앞서 논의된 바와 같이 상당량의 CHP를 페놀 및 아세톤으로 전환시키지 않는 비균질 촉매를 함유하여, 목적하는 AMS 수율을 얻을 수 있도록 DMPC를 생산할 수 있다. 하부 베드는 적합한 산성 촉매를 함유하여서 나머지 CHP를 페놀 및 아세톤으로 분해시키고 DMPC를 AMS로 탈수시킬 수 있다.

[0024] 앞서 논의된 바와 같이 분할 반응기(102 및 105)에서 고체 촉매를 사용하는 것이 바람직하지만, CHP의 분해를 달성하기 위해 액체 산(예: 황산)을 이용하는 것도 본 발명에 속하는 것이다(도시되지 않음). 액체 산을 사용하면, 플랜트의 회수 섹션 전에 중화 단계가 요구된다. 이러한 중화 단계는 당해 분야의 숙련자에 잘 공지된 바와 같이 액체 염기 또는 이온 교환 수지 등을 사용할 수 있다.

[0025] 플랜트의 분할 섹션으로부터 방출되는 스트림(24)으로부터 개별 성분들을 분리시키기 위한, 당해 분야의 숙련자에 공지된 다수의 방법들이 존재한다. 하기 증류 도식은 단지 예시적인 목적을 위해서만 제공된다. 분할 반응기(105)로부터의 스트림(24)은 조질 아세톤 타워(Crude Acetone Tower)(110)에 전달되며, 여기서 아세톤 및 경질 성분들이 페놀 및 중질 성분들로부터 분리된다. 오버헤드 스트림(25)은 경질물 토폭 타워(Lights Topping Tower)(112)에 전달되며, 여기서 경질 화합물(예: 아세트알데히드)이 스트림(26)으로서 제거된다. 토폭 타워로부터의 하부 스트림(27)은 정제 아세톤 칼럼(Refined Acetone Column)(113)에 공급되며, 여기서 생성물 규격의 아세톤이 스트림(28)으로서 회수된다. 페놀, 일부 AMS, 큐멘, 아세토펜 및 중질 화합물을 포함하는, 조질 아세톤 타워(110)로부터의 하부 스트림(31)은 중질물 제거 타워(Heavy Ends Tower)(114)에 공급되며, 여기서 중질 성분들이 스트림(33)으로서 분리된다. 오버헤드 스트림(32)은 탄화수소 제거 타워(Hydrocarbon Removal Tower)(115)에 공급되며, 여기서 나머지 AMS 및 큐멘이 페놀로부터 분리되고 스트림(34)으로서 AMS 회수 섹션으로 통과된다. 조질 페놀 생성물 스트림(35)은 페놀 마무리 타워(Phenol Finishing Tower)(116)에 공급되며, 여기서 생성물 규격의 페놀이 스트림(36)으로서 오버헤드에서 회수된다. AMS 및 큐멘 스트림(30 및 34)은 AMS 회수 타워(117)에 공급되며, 여기서 AMS는 생성물 스트림(39)으로서 회수되고, 스트림(38)으로서의 큐멘은 산화 반응기(101)에 회귀된다.

[0026] 스플리팅 비율(α 및 β)을 제어함으로써, 플랜트에서 제조된 AMS의 양은 AMS에 대한 시장 수요에 부합하도록 CHP-함유 스트림의 약 0 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 0 내지 약 30중량%, 더욱 바람직하게는 약 0 내지 약 20중량%, 가장 바람직하게는 약 0 내지 약 15중량%로 연속적으로 세팅될 수 있다.

[0027] 도 2는 프로필렌 옥사이드, AMS, 페놀 및 아세톤의 동시 제조를 위한 공정 도식(40)으로서 본 발명의 또 다른 실시양태의 도식적 흐름도이다. 스트림(41) 중의 큐멘은 산화 반응기(101)에 공급되며, 여기서 상기 큐멘과 스

트림(42)으로서 공급된 공기로부터의 산소의 반응에 의해 CHP가 제조된다. 큐멘의 산화를 촉진시키기 위해 개시제가 스트림(43)으로서 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 이들 개시제는 유기 과산화수소, 예컨대 CHP, t-뷰틸 하이드로퍼옥사이드, 에틸벤젠 하이드로퍼옥사이드 등일 수 있다. 다르게는, 이들 개시제는 공정 도식(1)에 대해 앞서 개시된 바와 같이 유기 탄화수소, 예컨대 아조 유형 자유 라디칼 개시제 또는 임의의 퍼옥시 유형 자유 라디칼 등의 산화를 촉진시키는 것으로 공지된 자유 라디칼 개시일 수 있다. 공정 도식(40)의 분할 섹션 전에, 미반응된 큐멘 일부를 제거함으로써, DMPC 및 아세트페논을 함유하는 CHP 스트림(45)은 미반응된 큐멘과 함께 농축될 수 있다.

[0028] 그 다음, CHP 스트림(45)은 스트림들(46 및 47)로 스플리팅되며, 스플리팅 비율(α)은 AMS의 목적하는 플랜트 출력에 따라 47/46으로 세팅된다. 스트림(47)은 에폭시화 반응기(120)에 공급되며, 여기서 스트림(47) 중의 CHP 일부는 프로필렌-함유 공급 스트림(44)과 반응하여 생성물 스트림(70)으로서 프로필렌 옥사이드를 생성한다. 에폭시화 반응 동안, 실리카 또는 몰리브덴 상에 지지된 티타늄을 포함하는 적합한 에폭시화 촉매 상에서 CHP가 DMPC로 환원된다. 바람직하게는, 이러한 에폭시화 촉매는 본원에 참고로 인용하고 있는 미국 특허 제 6,114,551 호에 개시된 촉매일 수 있다. 따라서, 환원 반응기를 떠나는 스트림(48)은 CHP 스트림(45)에 비해 높은 농도의 DMPC를 갖는다. 스트림(48 및 46)은 제 1 분할 반응기(102)에 공급되며, 여기서 산성 촉매는 CHP를 페놀 및 아세톤으로 분해시키고 DMPC를 AMS로 탈수시킨다. 바람직하게는, 혼합된 금속 산화물과 같은 적합한 산성 촉매는 공정 도식(1)에 대해 앞서 개시된 바와 동일하다. 제 1 분할 반응기(102)로부터의 유출물은 주로 페놀, 아세톤, AMS, 아세트페논, 큐멘, 및 제 2 반응로부터 생성된 일부 중질 화합물로 구성된다.

[0029] 중질 화합물의 형성을 최소화하기 위해, 분할 반응기 내의 AMS를 회석시키는 것이 바람직하다. 하나의 가능한 회석제 스트림은 생성물 그 자체이다. 제 1 분할 반응기(102)가 플러그 유동 반응기 배치에서 산성 촉매를 사용하여 작동되면, AMS의 2차적인 반응들을 최소화시키기 위해 입구에서 가능한 한 낮은 AMS 농도를 갖는 것이 바람직하다. 이 목표를 달성하기 위해, 회석제 스트림(53)에서 AMS를 최소화시키는 것이 바람직하다. 이는 스트림(50)으로서 유출물 스트림(49) 일부를 수소화시킴으로써 달성될 수 있다. 스트림(50)은 수소 공급 스트림(52) 및 수소화 촉매(도시되지 않음)의 존재 하에서 수소화 반응기(104)에서 수소화된다.

[0030] 수소화 반응기(104)에 사용하기 적합한 촉매는 앞서 개시된 바와 같이 산성이거나 산성이 아닐 수 있는 지지체 상에 지지된 백금 및 팔라듐과 같은 귀금속을 포함한다. 회석제 스트림(53)은 수소화 반응기(104)의 전방 단부 내로 완전하게 공급될 수 있다. 다르게는, 회석제 스트림(53)은 하나 이상의 스테이지에서 베드의 길이 아래에 공급되어 필요한 회석 효과를 공급할 수 있다. 스플리팅 비율($\beta=20/21$)은 중질 성분의 형성을 최소화하는데 필요한 회석제를 제공하도록 세팅된다. β 를 증가시키면, 분할 반응기(들)에서 제조되는 중질 성분의 양이 감소되지만, 회수가 가능한 AMS이 손실된다. 다른 회석제로서, 또는 재순환 생성물과 더불어, 아세톤 타워(113)로부터의 아세톤이 스트림(59)으로 분할 반응기로 회귀될 수 있다.

[0031] 제 1 분할 반응기(102)로부터의 스트림(51)은 제 2 분할 반응기(105)로 전달될 수 있다. 제 2 분할 반응기(105)는 제 1 분할 반응기(102)와 동일하거나 상이한 조건에서 작동될 수 있다. 예를 들면, 제 2 분할 반응기(105)는 제 1 분할 반응기(102)보다 높은 온도에서 작동될 수 있다. 제 2 분할 반응기(105)는 전형적으로 플러그-유동 반응기이고, 촉매 베드를 포함하거나 또는 포함하지 않을 수 있다. 황산과 같은 액체 산이 반응기(102)에 사용된다면, 스트림(51) 중에 유지되는 산도는 반응기(105)에서 필요한 반응을 촉진시키는데 충분할 것이다. 바람직한 실시양태에서, 분할 반응기(105)는 미국 특허 제 6,169,215 호, 미국 특허 제 6,169,216 호 및 미국 특허 제 6,297,406 호에 기재된 바와 같이 고체 산 촉매를 함유한다. 분할 반응기(105)는 제 1 분할 반응기(102)에서 형성될 수 있는 임의의 다이큐밀 퍼옥사이드를 분해시키고 임의의 나머지 CHP를 페놀 및 아세톤으로 전환시키는데 사용된다. 다른 실시양태에서, 일련의 2개 이상의 반응기가 CHP의 최종 전환을 위해 사용될 수 있고, 아세톤과 같은 회석제가 각각의 반응기 베드 앞에 첨가되거나 또는 첨가되지 않을 수 있다.

[0032] 앞서 논의된 바와 같이 분할 반응기(102 및 105)에서 고체 촉매를 사용하는 것이 바람직하지만, CHP의 분해를 달성하기 위해 액체 산(예: 황산)을 이용하는 것도 본 발명에 속하는 것이다. 액체 산을 사용한다면, 플랜트의 회수 섹션 전에 중화 단계가 요구된다(도시되지 않음). 이러한 중화 단계는 당해 분야의 숙련자에 잘 공지된 바와 같이 액체 염기 또는 이온 교환 수지 등을 사용할 수 있다.

[0033] 플랜트의 분할 섹션에서 방출하는 스트림(54)으로부터 개별 성분들을 분리시키기 위한, 당해 분야의 숙련자에 공지된 다수의 방법들이 존재한다. 하기 증류 도식은 단지 예시적인 목적을 위해서만 제공된다. 분할 반응기로부터의 스트림(54)은 조질 아세톤 타워(110)에 전달되며, 여기서 아세톤 및 경질 성분들이 페놀 및 중질 성분들로부터 분리된다. 오버헤드 스트림(55)은 경질물 토폭 타워(112)에 전달되며, 여기서 경질 화합물(예: 아세

트알데히드)이 스트림(56)으로서 제거된다. 토평 타워로부터의 하부 스트림(57)은 정제 아세톤 칼럼(113)에 공급되며, 여기서 생성물 규격의 아세톤이 스트림(58)으로서 회수된다. 페놀, 일부 AMS, 큐멘, 아세토페논 및 중질 화합물을 포함하는, 조질 아세톤 타워(110)로부터의 하부 스트림(61)은 중질물 제거 타워(114)에 공급되며, 여기서 중질 성분들이 스트림(63)으로서 분리된다. 오버헤드 스트림(62)은 탄화수소 제거 타워(115)에 공급되며, 여기서 나머지 AMS 및 큐멘이 페놀로부터 분리되고 스트림(64)으로서 AMS 회수 섹션으로 보내진다. 조질 페놀 생성물인 스트림(65)은 페놀 마무리 타워(116)에 공급되며, 여기서 생성물 규격의 페놀이 스트림(66)으로서 오버헤드에서 회수된다. AMS/큐멘 스트림(60 및 64)은 AMS 회수 타워(117)에 공급되며, 여기서 AMS는 생성물 스트림(69)으로서 회수되고, 스트림(68)으로서의 큐멘은 산화 반응기(101)로 회귀된다.

[0034] 스플리팅 비율(α 및 β)을 제어함으로써, 플랜트에서 제조된 AMS의 양은 AMS에 대한 시장 수요에 부합하도록 CHP-함유 스트림의 약 0 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 0 내지 약 30중량%, 더욱 바람직하게는 약 0 내지 약 20중량%, 가장 바람직하게는 약 0 내지 약 15중량%로 연속적으로 세팅될 수 있다. 또한, 고가치 생성물인 프로필렌 옥사이드가 제조된다.

[0035] 본 발명은 지금부터 하기 실시예를 참고로 더욱 구체적으로 기술될 것이다. 공정 도식(1)에서, 반응기(103)에서 사용하기에 적합한 비균질 촉매가 필요하다. 실시예 1 및 3은 이러한 촉매의 합성을 기술할 것이다. 실시예 2 및 4는 CHP를 DMPC로 환원시키기 위한 이들 촉매의 사용을 기술할 것이다.

실시예

[0036] 실시예 1

[0037] 물 500g, 농축 인산 45g, 코발트 나이트레이트 117g 및 농축 황산 75g을 함유하는 용액을 혼합하여 제조하였다. 물 1600g 및 알루미늄 설페이트 300g을 함유하는 다른 용액을 제조하였다. 이들 2개의 용액을 교반하면서 합쳤다. 코발트/알루미늄/인의 몰비는 1/8/1이었다. 50중량% 황산 용액을 첨가하여 생성물을 pH를 9로 조정하였다. 물질을 폴리프로필렌 병 내에 위치시키고, 48시간 동안 스팀 박스(100°C) 내에 넣었다. 그 다음, 물질을 여과시키고, 세척하고, 약 85°C에서 건조시켰다. 물질 일부를 6시간 동안 540°C로 공기 하소시켰다. 원소 분석 및 물리적 특성은 하기 표 1에 제시한 바와 같다.

표 1

원소	중량%
Co	7.1
Al	25.3
P	3.4
표면적(m ² /g)	145

[0038]

[0039] 상기 물질 일부를 알루미늄 나이트레이트 0.1N 용액으로 처리하였다(하소된 물질 10g에는 알루미늄 나이트레이트 0.1N 용액 100ml). 이 처리는 새로운 용액으로 총 4회로 실시하였다. 그 다음, 물질을 여과시키고, 세척하고, 약 85°C에서 건조시켰다. 물질 일부를 6시간 동안 540°C로 공기 하소시켰다. 이 물질의 표면적은 310m²/g이었다.

[0040] 실시예 2

[0041] 콘덴서, 교반기 및 적하 깔대기가 장착되고 온도 제어를 위한 수조 내에 위치하는 250ml 환저 플라스크에, 아세톤 100.0g과 실시예 1의 촉매 1.00g의 혼합물을 충전하였다. 상기 혼합물을 교반하면서 가열 환류시키고(57°C), 80중량% CHP 용액 50.0g(CHP 80.8중량%, 큐멘 7.7중량%, DMPC 6.9중량%, 아세토페논 2.1중량%로서 분석됨)을 약 2g/분의 속도로 적가하였다. CHP 용액을 첨가한 후, 반응 용액의 작은 샘플(약 0.2ml)을 규칙적인 간격으로 회수하고, 여과시키고, 겔 크로마토그래피(GC)에 의해 분석하였다.

[0042] 하기 표 2는 CHP의 첨가가 완료된지 1시간 및 3시간 후 시점에서의 반응물 용액의 조성(중량%)을 나타낸다. 표 2 내의 데이터를 분석하기 위해, 하기 정의들을 제공한다.

[0043] CHP 전환율(%)=(중량% CHP_{공급물}-중량% CHP_{생성물})/(중량% CHP_{공급물})

[0044] DMPC에서의 증가율(%)=(중량% DMPC_{생성물}-중량% DMPC_{공급물})/(중량% DMPC_{공급물})

표 2

	공급물	1시간	3시간
아세톤	66.67	66.67	66.72
큐멘	2.56	2.41	2.31
페놀	0.09	0.05	0.06
α-메틸스타이렌	0.07	0.15	0.16
아세트페논	0.70	1.57	1.97
DMPC	2.36	5.95	7.67
큐멘 하이드로퍼옥사이드	26.93	22.53	20.71
CHP 전환율		16.4%	23.1%
DMPC에서의 증가율(%)		152.4%	225.2%

[0045]

[0046] 상기 실시예는 Co/Al/PO₄ 촉매가 CHP를 DMPC로 환원시키는 것을 제시한다. 비산성인 촉매는 CHP를 페놀 및 아세톤으로 분해시키는데 있어서 불활성이다.

[0047] 실시예 3

[0048] ZrOCl₂·8H₂O 250g 및 Co(NO₃)₂·6H₂O 88g을 증류수 1.5ℓ 중에 교반하면서 용해시켰다. 진한 NH₄OH 130g 및 증류수 1.6ℓ를 함유하는 다른 용액을 제조하였다. 이들 2개의 용액을 노즐 혼합을 사용하여 50ml/분의 속도로 합쳤다. 진한 수산화 암모늄을 첨가함으로써 최종 복합물의 pH를 약 9로 조정하였다. 그 다음, 이 슬러리를 폴리프로필렌 병에 넣고 스팀 박스(100℃)에 72시간 동안 위치시켰다. 형성된 생성물을 여과하여 회수하고, 과량의 물로 세척하고, 85℃에서 밤새도록 건조시켰다. 이 촉매 일부를 유동 공기 중에서 800℃로 3시간 동안 하소시켜 20중량%의 Co를 갖는 촉매를 형성시켰다.

[0049] 실시예 4

[0050] 콘덴서, 교반기 및 적하 깔대기가 장착되고 온도 제어를 위한 수조 내에 위치하는 250ml 환저 플라스크에, 아세톤 100.0g과 실시예 3의 촉매 1.00g의 혼합물을 충전하였다. 상기 혼합물을 교반하면서 가열 환류시키고(57℃), 80중량% CHP 용액 50.0g(CHP 80.8중량%, 큐멘 7.7중량%, DMPC 6.9중량%, 아세트페논 2.1중량%로서 분석됨)을 약 2g/분의 속도로 적가하였다. CHP 용액을 첨가한 후, 반응 용액의 작은 샘플(약 0.2ml)을 규칙적인 간격으로 회수하고, 여과시키고, GC에 의해 분석하였다.

[0051] 하기 표 3은 CHP의 첨가가 완료된지 1시간 및 3시간 후 시점에서의 반응물 용액의 조성(중량%)을 나타낸다.

표 3

	공급물	1시간	3시간
아세톤	66.67	67.37	67.32
큐멘	2.56	2.27	2.20
페놀	0.09	0.04	0.03
α-메틸스타이렌	0.07	0.13	0.13
아세트페논	0.70	2.29	2.43
DMPC	2.36	8.52	9.95
큐멘 하이드로퍼옥사이드	26.93	19.17	17.48
CHP 전환율		28.8%	35.1%
DMPC에서의 증가율(%)		261.2%	321.9%

[0052]

[0053] 상기 실시예는 Co/ZrO₂ 촉매가 CHP를 DMPC로 환원시키는 것을 제시한다. 비산성인 촉매는 CHP를 페놀 및 아세톤으로 분해시키는데 있어서 불활성이다.

[0054] 실시예 5

[0055] 실시예 1 및 3의 촉매는 공정 도식(1)의 반응기(103)에 사용하기에 적합하다. 스플리팅 비율(α)을 조정하고 온도 및 접촉 시간의 공정 파라미터를 사용하여 전환율을 제어함으로써, 다양한 백분율의 CHP 스트림(14)이 DMPC로 환원될 수 있다. 예시를 목적으로, 공정 도식(1)의 물질 균형이 하기 표 4에 도시되는데, 여기서 환원된

CHP의 양은 0 내지 약 12중량%로 변환한다.

표 4

환원된 CHP(%)	0	5	7	11.8
페놀 수율(%)	94.1	88.9	86.8	81.8
AMS 수율(%)	80	171.6	208.2	296.1
AMS/페놀(%)	3.5	8	10	15

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

표 4에 제시된 페놀 수율은 전환되는 (101)에 공급된 큐멘(5)으로서 제조된 페놀의 양이다. 표 4에 제시된 AMS 수율은 산화 단계에서 제조된 DMPC의 양에 비교되는 플랜트에서 제조된 AMS의 양이다. 표 4에 제시된 바와 같이, 환원된 CHP의 양을 0으로부터 약 12%로 변화시킴으로써, 플랜트에서 제조되는 AMS 대 페놀의 비율은 3.5 내지 약 15%로 변환할 수 있다.

당해 분야의 숙련자에게 잘 공지된 바와 같이, 페놀 플랜트의 수율에 영향을 미치는 다수의 인자들이 존재한다. 공정 도식(1 및 40)에 예시된 바와 같이, 총 생산율에 영향을 미치는 페놀의 제조에서의 다수의 공정 단계들이 존재한다. 이 예의 예시적인 목적으로, 하기 선택들이 요구되어 왔다. 산화 단계에서, 반응기(101)에서 CHP에 대한 큐멘의 선택도는 약 95%이다. 비-CHP 산화된 생성물에 있어서 DMPC에 대한 선택도는 약 83%이다. 제 1 분할 반응기(102) 및 제 2 분할 반응기(105)에서의 페놀 및 아세톤에 대한 선택도는 약 99.5%이다. 탈수 반응에서 AMS에 대한 선택도는 약 80%이다. AMS의 나머지 20%는 AMS 이량체 및 p-큐밀페놀로 전환된다.

표 4에 제시된 바와 같이, 페놀 및 AMS 수율은 환원 반응기(103)에서 환원되는 CHP의 함수이다. 산화 반응기(101)에서 제조된 CHP의 약 7%의 환원은 플랜트에 의해 제조된 페놀의 약 10%의 양에 대한 AMS 수율을 나타내며, 이는 환원 반응기를 사용하지 않고서 2배 이상으로 제조된 200% 초과 수율을 나타내는 것이다.

제조되는 추가의 DMPC는 CHP가 환원되는 방법과 독립적이다. 결론적으로, AMS 수율은 DMPC가 도 1의 도식에서와 같이 환원 반응을 통해 또는 도 2의 도식에서 제시된 바와 같이 에폭시화 반응에서 형성되는 것과 관계없이 동일하다.

도면의 간단한 설명

[0012]

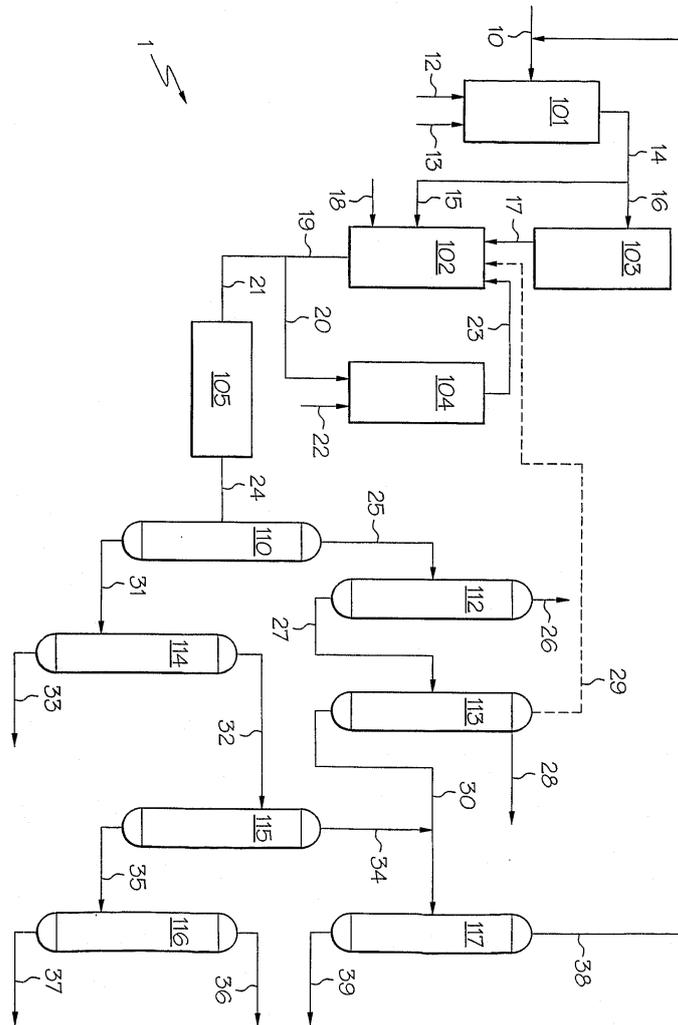
[0013]

도 1은 페놀, 아세톤 및 AMS의 동시 제조를 위한 공정 도식의 도식적 흐름도이다.

도 2는 페놀, 아세톤, AMS 및 프로필렌 옥사이드의 동시 제조를 위한 공정 도식의 도식적 흐름도이다.

도면

도면1



도면2

