

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C07C 37/86

C07C 45/85

C07C 407/00

(11) 공개번호 10-2005-0058244

(43) 공개일자 2005년06월16일

(21) 출원번호 10-2004-7008073

(22) 출원일자 2004년05월27일

번역문 제출일자 2004년05월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/034786

(87) 국제공개번호 WO 2003/048094

국제출원일자 2002년10월29일

국제공개일자 2003년06월12일

(30) 우선권주장 09/683,190 2001년11월29일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니  
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 윈 리버 로우드(72) 발명자 폴리존윌리암  
미국 인디애나주 47620 마운튼 버논 파크 릿지 드라이브 78  
쿰바르프라모드 에스  
인도 반갈로 560008 코디할리 2번가 메인 할 세컨드 스테이지 피오니어  
레젠시 에이-5  
라마니마라카니벤카타  
인도 반갈로 560075 지반 비마 나가르 할 III 스테이지 7번가 메인섹터  
엑스 피-134  
신바라트  
인도 반갈로 560003 말레스와란 5번가 메인 11번가 크로스 플랫 샵  
302 하리타 아파트먼트(74) 대리인 김창세  
장성구

심사청구 : 없음

## (54) 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물을 정제하기 위한시스템 및 방법

## 명세서

## 기술분야

본 발명은 페놀 제조 방법, 보다 구체적으로 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물을 정제하기 위한 시스템 및 방법에 관한 것이다.

## 배경기술

페놀 제조 방법은 공지되어 있다. 큐멘 방법은 2단계를 포함하는데, 제 1 단계는 산소 공기에 의해 큐멘을 큐멘 하이드로퍼옥사이드(CHP)로 산화하는 단계이고, 제 2 단계는 CHP를 페놀 및 아세톤으로 산성 촉매작용에 의해 절단(분해)하는 단계이다. 큐멘 하이드로퍼옥사이드(CHP)를 제조하여 절단한 후, 생성된 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물은 주요 생성물로서 페놀 및 아세톤을 함유하고, 다양한 양의 불순물, 예를 들어 알파-메틸스티렌, 아세토펜, 메틸 옥사이드, 큐멘, 아세트알데하이드, 하이드록시아세톤, 및 잔류 산 촉매, 예를 들어 황산 촉매를 포함한다. 생성물을 회수하기 전에, CHP 절단 생성물의 혼합물내에서 산 촉매를 제거 또는 중화하는 것이 필요한데, 이는 후속적인 증류 수행시에 산 촉매가 존재하는 경우 반응 생성물 및 반응 부산물의 효율적인 회수가 방해되며, 추가로 증류 장치의 부식을 유발하기 때문이다.

상업적으로, 절단 생성물의 혼합물내에 존재하는 잔류 황산 촉매는 알칼리 수용액, 예를 들어 수산화나트륨 수용액으로 중화된다. 황산 및 수산화나트륨 반응으로부터 형성되는 잔류 농축 나트륨 설페이트 염의 수용액은 일련의 액체-액체 추출 공정을 사용하여 유기 혼합물로부터 분리된다. 황산이 제거된 결과물인 유기 혼합물은 일련의 분별 증류에 적용되어 생성물 및 다양한 성분을 회수한다.

미국특허 제 2,734,085 호, 미국특허 제 2,744,143 호, 미국특허 제 3,931,339 호 및 미국특허 제 5,510,543 호에는, 수산화나트륨 및 황산의 반응에 의해 동일 반응계에서 형성된 농축 나트륨 설페이트 염의 순환 수용액, 즉 추출용 용제를 사용하는 반응기내에서 액체-액체 추출 공정으로서 절단 산 추출/중화 단계를 수행함을 다양하게 교시하고 있다. 하이드록시아세톤은 전형적으로 중화전 CHP 절단 생성물의 혼합물내에 1,200 내지 2,200 ppm(parts per million)의 농도로 존재함이 공지되어 있다. 중화하는 동안에, 하이드록시아세톤은 평형화되어, 중화기 용기내의 2개의 상(유기상 및 수상상)으로 거의 동일한 농도로 분배된다. 하이드록시아세톤은 특히 페놀로부터 제거하기 곤란해서 문제시 되는데, 이는 다운스트림 정류 공정동안에 페놀과 함께 증류되어, 최종 페놀 생성물을 오염시키기 때문이다. 하이드록시아세톤은 최종 페놀 생성물에 단지 극소량만이 존재할 수 있지만, 하이드록시아세톤 불순물은 색상 형성 경향이 있고, 이들의 존재는 페놀 생성물 품질을 다수의 최종 사용 용도, 예를 들어 비스페놀 A 및 폴리카보네이트에 있어서 허용불가능하도록 만든다.

이를 예방하기 위해서, 미국특허 제 3,335,070 호, 미국특허 제 3,454,653 호, 미국특허 제 3,692,845 호, 미국특허 제 5,502,259 호, 및 미국특허 제 6,066,767 호에는 다양하게는 후속적인 증류 단계를 통해 페놀로부터 보다 용이하게 분리할 수 있는 부산물을 형성하는 것으로, 축합 반응 및 높은 비점의 물질로의 전환 반응을 통해 페놀로부터 하이드록시아세톤을 제거하는 것을 교시하고 있다. 하이드록시아세톤 축합 반응을 증진시키기 위한 유기 스트림에 대한 염기성 및 산성 처리제, 예를 들어 수산화나트륨, 아민, 이온 교환 수지 및 제올라이트를 사용하는 균일 및 비균일 공정 둘다가 개시되어 있다. 그러나, 이러한 처리법은 단지 부분적으로만 효과적인데, 이는 페놀로부터 증류에 의해 제거하기 매우 어려운 새로운 불순물인 2-메틸벤조푸란(2MBF)를 형성하기 때문이다. 이들의 문제점은, 이들의 존재가 페놀 생성물의 품질을 다수의 최종 사용 용도에 있어서 허용불가능하도록 한다는 점에서 특히 문제시된다.

하이드록시아세톤을 보다 높은 비점의 물질로 전환시키는 것에 있어서, 미국특허 제 6,066,767 호에는, 2MBF가 없는 것으로 알려진 고 비점의 물질로 하이드록시아세톤을 충분히 축합 반응시키는 것은 촉진하는 처리제로서 수산화나트륨 및 알칼리제를 사용하여 페놀을 정제하는 방법을 기술하고 있다. 이러한 방법에서, CHP 절단 생성물의 혼합물은 통상적인 방법에 따라 10 내지 20 중량%의 나트륨 설페이트 염에 의해 추출되고, 염 수상상 내에 함유된 하이드록시아세톤은 수산화나트륨 시약으로 처리되어 충분한 축합 생성물을 형성하고, 상기 생성물이 공정으로 재순환되어 나중에 제거하기 위한 페놀 아세톤 스트림과 혼합된다.

몇가지 단점은 미국특허 제 6,066,767 호의 방법과 관련된다. 우선, 중화제와 관련된 높은 재료 비용을 들 수 있다. 미국특허 제 6,066,767 호에서, 산성 10 내지 20중량%의 나트륨 설페이트 수성 스트림을 효율적으로 중화하기 위해서, 다량의 수산화나트륨을 첨가하여, 중화하고, 촉매작용을 제공하기 위해서 요구되는 과량의 알칼리성을 중화하고 유지해야만 한다. 이러한 양의 수산화나트륨에 대해서, CHP 절단 생성물의 혼합물을 중화하면서 임계 pH 제어 범위를 유지하도록 부가적인 황산을 구입하여 수산화나트륨을 중화하기 위해서 사용해야만 한다. 따라서, 미국특허 제 6,066,767 호에서 있어서 재료 비용이 상당하다.

두번째로, pH의 변동을 유발할 수 있는 알칼리 페놀 염(예를 들어 나트륨 페놀레이트) 형태는 중화시의 상 분리를 불완전하게 하고, 설비의 다운스트림 오염에 기여한다. 알칼리 페놀 염이 pH 변동을 유발하고, 임계 pH 제어 범위가 유지되지 않는 경우, 유체가 형성되어 다양한 장치를 쓸모없게 만들 수도 있다. 셋째, 미국특허 제 6,066,767 호는 하이드록시아세톤으로부터 형성된 미확인의 질은 축합 생성물이 유기 스트림에 다시 도입되어 공정으로 순환되는 것이 알려져 있다. 이러한 미공지된 축합 생성물은 잠재적으로 최종 페놀 생성물을 오염시켜, 다른 품질 및 장치의 문제를 유발할 위험이 있다. 넷째, 미국특허 제 6,066,767 호에서 개시된 방법은 하이드록시아세톤의 제거를 최적화하는 다수의 추출 단계를 사용한다. 이러한 다수의 추출 단계는 요구조건을 충족시키는 부가적인 시간, 노동력, 물질 및 장치를 요구하여, 최종 페놀 생성물내에서 허용가능한 수준까지 하이드록시아세톤을 제거하는데 사용되는 비용을 증가시킨다.

따라서, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물로부터 허용가능한 수준까지 하이드록시아세톤 및 다른 불순물을 제거하기 위한 방법 및 시스템이 당업계에서 요구되고 있다.

하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물로부터 불순물을 제거하기 위한 방법은, 비-알칼리 환경내에 충분한 시간 및 온도에서 불순물을 함유하는 염 수상상을 가열하여 불순물의 수용성 유도체를 형성하는 단계; 수용성 유도체를 함유하는 염 수상상을 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물과 조합하여 조합된 생성물의 혼합물을 형성하는 단계; 및 조합된 생성물의 혼합물로부터 불순물의 수용성 유도체를 함유하는 염 수상상을 제거하는 단계를 포함한다.

다른 실시양태에서, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물로부터 불순물을 제거하는 방법은, 불순물의 수용성 유도체를 형성하는데 충분한 시간 및 온도에서 불순물을 함유하는 염 수상상을 가열하며, 여기서 상기 가열단계가 불순물을 함유하는 염 수상상을 약 150 내지 약 350°C의 온도에서 약 0.5 내지 약 1.5 시간 동안 약 50 내지 약 1500 파운드/인치<sup>2</sup>의 압력으로 가열하는 단계; 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물과 수용성 유도체를 함유하는 염 수상상을 조합하여 조합된 생성물의 혼합물을 형성하는 단계; 및 조합된 생성물의 혼합물로부터 불순물의 수용성 유도체를 함유하는 염 수상상을 분리하는 단계를 포함한다.

큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물을 정제하기 위한 시스템은, 불순물의 수용성 유도체를 형성하기에 충분한 시간 및 온도에서 불순물을 함유하는 염 수상상을 가열하기 위한 수단, 수용성 유도체를 함유하는 염 수상상과 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물을 조합하여, 조합된 생성물의 혼합물을 형성하기 위한 수단, 및 조합된 생성물의 혼합물로부터 불순물의 수용성 유도체를 함유하는 염 수상상을 분리하기 위한 수단을 포함한다.

다른 실시양태에서, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물을 정제하기 위한 시스템은, 알칼리 수용액 공급물과 유체 연통되는 것으로 불순물을 함유하는 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합 공급물; 염 수상상 배출구를 갖는

중화용 드럼과 유체 연통되는 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물 및 알칼리 수용액 공급물; 열처리된 염 수성상 배출구를 갖는 열처리 용기와 유체 연통되는 것으로 불순물 함유 염 수성상 공급물; 및 중화용 드럼 이전의 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물과 유체 연통된 것으로 불순물의 수용액 유도체를 함유하는 열처리된 염 수성상을 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

하기 도면은 단지 예시를 위한 것으로, 유사한 구성요소는 유사한 번호를 사용하여 표기하였으며, 여기서 도 1은 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물로부터 불순물을 제거하기 위한 시스템 및 방법의 예시적인 실시양태를 나타내는 개략적인 흐름도이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명자는 순환하는 염 수성상 스트림에 열을 적용함으로써, 페놀 생성물내 공통적인 불순물이 수용성 유도체로 전환될 수 있다는 것을 발견하였다. 전혀 예측하지 못하게도, 이러한 스트림내 존재하는 하이드록시아세톤 및 알데하이드, 예를 들어 아세트알데하이드 및 프로피온알데하이드는 임의의 첨가제 또는 처리제의 부재하에서 열처리에 의해 수용성 유도체로 효과적으로 전환된다. 이러한 수용성 유도체는 이러한 환경내에서 추가로 전환 또는 반응하여 2MBF를 형성할 수 있는 고급 축합 생성물 또는 고 비점의 물질이 아니다. 대신, 이러한 수용성 유도체는 현존하는 장치 및 부가적인 열처리 용기를 사용하여 추출가능하다. 이러한 열처리 용기는, 현존하는 장치에 대한 다중 추출 단계에 대한 요구를 배제하였고, 현존하는 설비에 도입될 수 있다. 따라서, 순환하는 염 수성상 스트림을 열처리함으로써 축합 반응 및 고비점 물질로의 전환을 사용하는 종래 시도의 단점이 제거되거나 예방된다.

페놀 생성물내 CHP 절단 생성물의 혼합물의 상업적인 정제를 위한 효과적인 방법 및 시스템은, 불순물의 수용성 유도체를 형성하기에 충분한 시간 및 온도에서 불순물을 함유하는 염의 수성상을 가열하는 단계; 수용성 유도체를 함유하는 염의 수성상을 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물과 조합하여 조합된 생성물의 혼합물을 형성하는 단계; 및 조합된 생성물의 혼합물로부터 불순물의 수용성 유도체를 함유하는 염 수성상을 제거하는 단계를 포함한다. 이러한 방법 및 시스템은, 메시틸 옥사이드, 아세트알데하이드, 하이드록시아세톤, 및 다양한 카보닐 함유 알데하이드 함유 불순물과 같은 분산물, 및 1종 이상의 전술한 불순물을 함유하는 조합물을 최종 페놀 생성물에서 허용가능한 수준까지 제거 또는 배제한다. 설명하기 위해서, 본 방법은 CHP 절단 생성물의 혼합물로부터 하이드록시아세톤을 제거하는 맥락에서 논의될 것이다. 그러나, 전술한 바와 같은 다른 부산물 및 불순물은 전술한 방법 및 시스템을 사용하여 효과적으로 제거될 수 있다.

도 1은 CHP 절단 생성물의 혼합물로부터 하이드록시아세톤을 제거하기 위한 시스템 및 방법의 실시양태를 상세하게 도시한 흐름도이다. 큐멘 하이드로퍼옥사이드 공급물(10)("CHP 공급물(10)") 및 산 촉매 공급물(12), 예를 들어 황산, 또는 기타 무기산 등을, CHP 절단 생성물의 혼합물용 배출구를 갖는 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 반응기(14)("반응기(14)")에 공급하고, 그 내부에서 혼합한다. 불순물을 함유하는 CHP 절단 생성물의 혼합물 공급물(16)이 반응기(14)로부터 나와서, 다운스트림을 흘러서, 존재하는 임의의 잔류 산 촉매를 중화하고 생성된 중화된 절단 생성물의 혼합물의 pH를 드럼(20)내에 유지하기에 충분한 양으로 반응기(14) 이후에 연속적으로 배치된 중화기 드럼(20)(드럼(20)) 이전 또는 상기 드럼에서 알칼리 수용액, 예를 들어 수산화나트륨 등의 수용액(알칼리 수용액의 공급물(18))과 혼합한다. 조합된 절단 생성물의 혼합물(16)은 페놀, 아세톤, 큐멘, 부산물과 잔류 황산을 포함하고 알칼리 수용액 공급물(18)은 추가로 나중에 상세히 설명할 예정인, 불순물의 수용성 유도체를 함유하는 나트륨 설페이트 용액 약 10 내지 약 30중량%를 포함하는 산화된 수용액을 포함한다.

알칼리 수용액 공급물(18)의 양은, 유동 제어 장치(도시하지 않음), 예를 들어 전기 인터페이스(도시하지 않음)에 의한 작동자 또는 수동으로 작동하는 밸브를 사용하여 제어할 수 있거나, 센서, 예를 들어 압력 센서, 배출물 센서, 유속 센서, 물질 유동 센서 등을 사용하여 선택적으로 모니터링할 수도 있다. 드럼(20)은 결과물인 중화된 절단 생성물의 혼합물의 pH를 약 1 이상, 바람직하게는 약 3 이상, 가장 바람직하게는 약 5 이상, 약 10 이하, 바람직하게는 약 7 이하, 가장 바람직하게는 약 6 이하로 유지하기에 효과적인 알칼리 수용액의 양을 함유한다.

중화된 절단 생성물의 혼합물은 드럼(20) 내부에 정착하여 2개의 별개의 상, 상부 유기상과 하부 염 수성상을 형성할 수도 있다. 유기 상은 페놀, 아세톤, 큐멘, 메시틸 옥사이드, 알파메틸스티렌, 아세트페논, 다이메틸벤질 알콜, 큐밀페놀, 하이드록시아세톤, 미량의 다양한 카보닐 및 용해된 물을 포함하지만, 염 수성상은 이로서 한정하는 것은 아니지만 하이드록시아세톤 및 아세트알데하이드를 비롯한 불순물을 함유하는 약 10 내지 약 30중량%의 나트륨 설페이트 용액(드럼(20)내의 동일 및 용매에서 형성됨), 바람직하게는 약 10 내지 약 25중량%의 나트륨 설페이트 용액을 포함한다. 드럼(20)은 염 수성상 배출구, 염 수성상의 퍼징 배출구, 및 중화된 절단 생성물 배출구를 포함하며, 따라서 중화된 절단 생성물을 함유하는 유기상은 중화된 절단 생성물의 스트림(22)으로서 상기 배출구를 빠져나간다. 결과물인 생성물 스트림은, 당업계의 숙련자들에게 공지된 통상적인 기법을 사용하여 페놀 및 아세톤이 추출되는 추출 단계에 적용된다. 바람직하지 않은 불순물을 함유하는 염의 수용성 상의 일부는 드럼(20)으로부터 염 수성상 퍼징(24)을 통해 퍼징되고, 나머지 염 수성상은 염 수성상 스트림(26)인 다운스트림으로, 열처리된 염 수성상 스트림 배출구를 갖고 드럼(20) 다음에 배치되고 상기 드럼(20)과 유체연통되는 열처리 용기(28)("열처리 용기(28)")까지 진행한다. 열처리 용기(28)는 드럼(20)과 유체연통되고, 드럼(20) 이후에 연속적으로 배치되거나, 바람직하게는 드럼(20)과의 연속적인 루프 상태로 배치된다. 연속적인 루프는 CHP 절단 생성물의 혼합물 공급물(16)로부터 시작하여 드럼(20), 염 수성상 스트림(26), 열처리된 염 수성상 스트림(30)을 지나, CHP 절단 생성물의 혼합물 공급물(16)로 되돌아가는 연속 유동물을 포함한다. 염 수성상 스트림(26)에 존재하는 1종 이상의 불순물, 예를 들어 하이드록시아세톤의 농도는 정량적인 분석기법, 예를 들어 휴렛 팩커드 기체 크로마토그래피를 사용하는 기체 크로마토그래피법을 사용하여 측정할 수 있다.

일단, 염 수성상 스트림(26)이 열처리 용기(28)에 도입되면, 용기(28)가 상기 불순물을 이들의 수용성 유도체로 전환시키는 데 충분한 온도로 유지된다. 이러한 전환을 달성하기 위해서, 열처리 용기(28)는 약 150°C, 바람직하게는 약 170°C, 가장 바람직하게는 약 200°C의 온도 하한치 내지 약 350°C, 바람직하게는 약 330°C, 가장 바람직하게는 약 300°C의 온도 상한치 범위의 온도를 유지하거나 약 200°C 내지 약 300°C의 온도를 유지하고, 약 50 파운드/인치<sup>2</sup>(psi), 바람직하게는 약 100 psi, 가장 바람직하게는 약 200 psi의 압력 하한치 내지 약 1500psi, 바람직하게는 약 1400 psi, 가장 바람직하게는 약 1300psi의 압력 상한치의 범위를 유지하거나 약 200 내지 약 1300 psi의 압력 범위를 유지한다. pH는 열처리 용기(28)

에 대해 모니터링하고 제어하되, 알칼리 수용액의 공급 업스트림의 양에 의해 제어할 수 있다. 보다 구체적으로, 용기(28)는 생성된 중화된 절단 생성물의 혼합물의 pH를 약 3 이상, 바람직하게는 약 4 이상, 약 6 이하, 바람직하게는 약 5 이하로 유지하기에 충분한 알칼리 수용액의 양을 함유한다.

수용성 유도체로의 하이드록시아세톤의 분해율 또는 전환율은, 예를 들어 이온 배제 크로마토그래피 기법, 예를 들어 미국 캘리포니아 서니베일 소재의 디오넥스 코퍼레이션(Dionex Corporation)에서 시판중인 DX100 이온 크로마토그래피를 사용하여 열처리된 염 수성상 스트림(30)의 하이드록시아세톤의 함량을 정량적으로 측정함으로써 모니터링될 수도 있다. 열처리된 염 수성상 스트림(30)내에 존재하는 하이드록시아세톤의 양은 중화된 염 수성상 스트림(26)내 존재하는 하이드록시아세톤의 양과 비교하여, 수용성 산화된 하이드록시아세톤 유도체로의 하이드록시아세톤의 바람직한 전환율이 달성되었는지 여부를 결정한다. 분해율 또는 전환율은 특정 작동 조건, 예를 들어 염 수성상 스트림의 순환 속도, 열처리 용기(28) 내부의 염 수성상 스트림 잔류 시간, 온도, 압력 등을 변화시킴으로써 최적화할 수 있다. 산화된 하이드록시아세톤 유도체로의 하이드록시아세톤의 목적하는 전환율은 약 50% 초과, 바람직하게는 약 80% 초과, 가장 바람직하게는 약 90% 초과이다.

용기(28)에서 배출되는 결과물인 열처리된 염 수성상 스트림(30)은 일반적으로 수용성 유도체를 함유하는 나트륨 셀페이트 용액을 약 10 내지 약 30중량%의 양으로 포함한다. 중화기 드럼(20) 내부의 pH를 효과적으로 유지하기 위해서, 염 수성상 스트림(30)은 드럼(20)에 도입되기 전에, CHP 절단 생성물의 혼합 공급물(16)과 조합된다. 결과물인 혼합물은 다운스트림으로 공급되고, 알칼리 수용액 공급물(18)과 조합되거나 혼합되어 pH를 조절하고, 전술한 드럼(20) 내부에서 발생하는 상 분리를 재-평형화한다. 전술한 바와 같이, 하부 염 수성상의 부분은 염 수성상 퍼징(24)으로서 드럼(20)으로부터 퍼징되고, 나머지 염 수성상은 드럼(20)으로부터 중화된 염 수성상 스트림(26)으로서 열처리 용기(28)로 배출된다. 염 수성상 스트림은 드럼(20)으로부터 중화된 염 수성상 공급물(26)을 통해 열처리 용기(28)로 재순환하고, 다시 염 수성상 공급물(30) 및 절단 생성물의 혼합 공급물(16)을 통해 드럼(20)으로 재순환하는 것을 계속할 수 있다. 시스템 내부의 이러한 스트림의 순환 속도는, 불순물로부터 이들의 수용성 유도체로의 전환율을 최적화하도록 모니터링한다.

본 발명 및 시스템은 추가로 하기 비제한적인 실시예에 의해 예시된다.

### 실시예

연속적인 공정에서, 큐멘은 산화되어, CHP를 형성하고, 생성된 CHP는 반응기(14)내에서 황산 촉매 공급물(12)을 사용하여 산 절단에 적용되어 절단 생성물의 혼합 공급물(16)을 형성한다.

### 표 1.

기체 크로마토그래피에 의해 측정되는 경우 CHP 절단 생성물의 혼합 공급물(16)의

총 중량을 기준으로 한 절단 생성물의 혼합물 성분(단위: 중량%)을 예시한다.

성분	중량%(중량 기준)
페놀	43.2중량%
아세톤	39.0중량%
큐멘	11.7중량%
알파메틸스티렌	3.1중량%
물	1.6중량%
아세트페논	0.7중량%
o,p-큐밀페놀	0.3중량%
다이메틸벤질 알콜	0.1중량%
하이드록시아세톤	0.12중량%
아세트알데하이드	0.05중량%
두큐밀 퍼옥사이드	0.01중량%
아세트산	0.02중량%
황산	0.03중량%
메시틸 옥사이드	0.12중량%

20중량%의 수산화나트륨 수용액(스트림(18))을 1,500 파운드/시의 속도로 절단 생성물의 혼합 공급물(16)에 첨가하되, 상기 절단 생성물의 혼합 공급물(16)은 200,000 파운드/시의 유속을 가지며, 상기 수산화나트륨 수용액은 존재하는 잔류 황산을 중화하고 중화용 드럼(20)내에서 5 내지 6의 pH를 제공하기에 충분한 양으로 존재해야 한다. HP 5890 가스 크로마토그래피 및 디오넥스(Dionex) DX 100 이온-크로마토그래피를 사용하여 측정하는 경우, 생성된 유기 상은 1250 ppm의 하이드록시아세톤 농도를 함유하고, 염 수성상은 하이드록시아세톤 농도가 1107ppm이고 아세트알데하이드 농도가 300 ppm이고 페놀 농도가 5070 ppm이고 아세톤 농도가 9200 ppm인 18중량%의 나트륨 설페이트 용액, 0.5중량%의 나트륨 바이설페이트, 및 0.1중량%의 나트륨 아세테이트 염을 함유한다.

염 수성상은 pH가 4.5인 중화된 염 수성상 스트림(26)으로서 중화기 드럼(20)의 저부로부터 빠져나가, 500,000 파운드/시의 속도로 열처리 용기(28)로 펌핑되었다. 열처리 용기(28)는 처리제를 사용하지 않은 채, 1시간 동안 300℃의 온도 및 1240 psi의 압력으로 유지하였다. 열처리 용기(28)로부터 공급되는 것으로 생성된 열처리된 염 수성상 스트림(30)에서 하이드록시아세톤의 농도는 10 ppm 미만으로 측정되었고, 아세트알데하이드 농도는 디오넥스 DX 100 이온 배제 크로마토그래피를 사용하여 30 ppm으로 측정되었다. 이것은, 열처리만을 사용한 경우에, 99.9%의 하이드록시아세톤 전환율을 나타낸다. 페놀 및 아세톤 농도는 각각 5000 ppm 및 9200 ppm으로 변화되지 않았는데, 이는 열처리로 인한 생성물의 손실이 없음을 의미한다.

열처리된 염 수성상 스트림(30)의 500,000 파운드/시의 속도로의 재순환, 및 중화기 드럼(20)내 절단 생성물의 혼합물 스트림(16)과의 후속적인 혼합, 및 재평형화 이후에, 기체 크로마토그래피 분석법을 사용하여 중화된 절단 생성물의 혼합물 스트림(22)의 정성적인 분석을 수행하여 하이드록시아세톤의 농도가 220ppm이고, 아세트알데하이드의 농도가 90 ppm이고, 2MBF가 존재하지 않음을 밝혔다. 이는 하이드록시아세톤의 전환율이 82.5%임을 나타낸다.

#### 실시예 2

열처리 용기(28)가 200℃, 240 psi 및 1시간의 잔류 시간에서 작동함을 제외하면, 실시예 1에서 사용된 동일한 재료 및 조건을 사용하여 2차 시도를 수행하였다. 열처리된 염 수성상 스트림(30)내 하이드록시아세톤 함량은 452ppm으로 측정되었으며, 이는 하이드록시아세톤의 전환율이 59%임을 나타낸다. 열처리된 염 수성상 스트림(30)의 재순환 및 중화용 반응기(20)의 재평형화 이후에, 중화된 절단 생성물의 스트림(22)의 하이드록시아세톤의 농도는 610ppm으로 측정되었으며, 이는 하이드록시아세톤의 전환율이 51.2%임을 나타낸다.

#### 실시예 3

10중량%의 나트륨 설페이트의 수용액을 사용한다는 점을 제외하면, 실시예 2에서 사용된 동일한 재료 및 조건을 사용하여 2차 시도를 수행하였다. 열처리된 염의 수성상 스트림(30) 및 중화된 절단 생성물 스트림(22)(재순환 이후)의 하이드록시아세톤의 농도는, 각각 495ppm 및 680 ppm으로 측정되었다.

#### 실시예 4

25중량%의 나트륨 설페이트 수용액을 사용한 것을 제외하면, 실시예 2의 재료 및 조건을 사용하여 실시예 2에 기초한 3번째 시도를 수행하였다. 열처리된 염 수성상 스트림(30) 및 중화된 절단 생성물 스트림(22)(재순환 이후)의 정량적인 분석은 하이드록시아세톤의 농도가 각각 430 ppm 및 588 ppm임을 나타낸다.

#### 실시예 5

1477 ppm의 하이드록시아세톤, 500 ppm의 페놀 및 1000 ppm의 아세톤을 갖는 나트륨 설페이트 수용액 18.0중량%를 함유하는 합성 수용액이 사용되는 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 재료 및 조건을 사용하여 실시예 1에 기초한 2번째 시도를 수행하였다. 열처리 용기(28)는 300℃, 1200 psi, 1시간의 잔류 시간, 및 5 내지 7의 pH에서 작동하였다. 열처리된 염 수성상 스트림(30)의 정량적인 분석은 하이드록시아세톤의 농도가 115 ppm임을 나타내고, 이는 하이드록시아세톤의 전환율이 92%임을 나타낸다. 실시예 1에서 주목한 바와 같이, 페놀 및 아세톤 둘다의 농도는 변하지 않았으며, 이는 열처리 단독으로 임의의 생성물 손실도 발생하지 않음을 의미한다.

#### 실시예 6

나트륨 염의 수용액을 사용하기 보다는 1000 ppm의 하이드록시아세톤, 500 ppm의 페놀 및 1000 ppm의 아세톤을 함유하는 합성 수용액을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 재료 및 조건을 사용하여 실시예 1에 기초한 4번째 시도를 수행하였다. 열처리 용기(28)는 300℃, 1250 psi, 1시간의 잔류 시간 및 5 내지 7의 pH에서 수행하였다. 열처리된 염 수성상 스트림(30)의 정량적인 분석은 하이드록시아세톤의 농도가 642 ppm임을 나타내고, 이는 나트륨 염의 부재하에서 하이드록시아세톤의 전환율이 36%임을 나타낸다.



스트립의 하이드록시아세톤 농도(ppm)				
실시에 번호	스트립 16	스트립 26	스트립 32	스트립 22
1	1250	1107	10	480
2	1250	1107	452	610
3	1250	1107	495	680
4	1250	1107	430	588
5	-----	1477	115	-----
6	-----	1000	642	-----

페놀-아세톤 혼합물로부터 하이드록시아세톤을 제거하기 위한 방법 및 시스템은 통상적인 정제법과 관련된 시간, 노동력, 장비, 처리 화학물질 및 비용이 감소되면서, 또한 최종 페놀 생성물의 품질이 개선된다는 장점을 포함한다.

특히, 본 발명의 방법 및 시스템은 까다로운 추가적인 알칼리제 또는 축합 및 전환 반응 이외에 열을 사용한다. 임의의 처리제 없이 수득한 이러한 놀랍게 효과적인 결과는 나트륨 설페이트 스트림내에 존재하는 동일반응계에서 제조된 염이 촉매로서 작용하여 목적하는 HA 전환 반응을 촉진하는 것으로 발견되었기 때문으로 여겨진다. 따라서, 제어하기 위해서 복잡한 시스템이 요구될 수 있는 것으로 생성물인 고비점의 물질 또는 2-메틸벤조푸란이나, 과도한 산성 또는 알칼리 공정 조건으로 인한 장치의 오염, 또는 pH의 변동이 없다. 따라서, 본 발명의 방법 및 시스템은 복잡한 시스템 및 값비싼 장치를 위한 요구를 완화시키고, 추가적인 용기 이외에 낮은 초기 설비 투자 비용을 요구하고, 다중 추출 및/또는 증류 단계를 위한 특별 또는 추가적인 장치를 요구하지는 않는다.

본 발명의 방법 및 시스템은 또한 최종 페놀 생성물의 품질에 영향을 미치고 다운스트림 장치를 오염시키는 고비점 물질 또는 고급 축합 생성물의 형성을 제거 또는 억제한다. 불순물, 예를 들어 하이드록시아세톤 및 아세트알데하이드의 수용성 산화된 유도체를 형성하고, 현존하는 평형 단계에서 분리하고, 추가적인 증류/추출 단계 또는 장치를 사용하지 않은 채 폐기한다. 그 결과, 현존하는 설비는 본 발명의 방법 및 시스템을 재빨리 시행하여, 곧바로 그의 장점을 인식할 수 있다.

바람직한 실시양태를 도시하고 설명하고 있지만, 본 발명의 진의 및 범주를 벗어나지 않은 채 본 발명은 다양하게 개조 및 대체할 수도 있다. 따라서, 본 발명은 설명에 의해 기술되어 있지만 이로서 한정하고자 하는 것은 아님을 이해해야 한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

불순물의 수용성 유도체(30)를 형성하기에 충분한 온도 및 시간 동안 불순물을 함유하는 염 수성상(26)을 가열하는 단계;

수용성 유도체(30)를 함유하는 염 수성상(26)을 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물(16)과 조합하여 조합된 생성물의 혼합물을 형성하는 단계; 및

조합된 생성물의 혼합물로부터 불순물의 수용성 유도체(30)를 함유하는 염 수성상(26)을 분리하는 단계를 포함하는, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물로부터 불순물을 제거하는 방법.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

불순물의 수용액 유도체(30)의 형성을 최적화하기에 충분한 속도로 염 수성상(26)을 순환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

약 50% 초과 분순물을 수용성 유도체(30)로 전환하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

약 80% 초과 분순물을 수용성 유도체(30)로 전환하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

약 90% 초과 분순물을 수용성 유도체(30)로 전환하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

불순물이 메시틸 옥사이드, 아세트알데하이드, 하이드록시아세톤, 카보닐-함유 불순물, 알데하이드-함유 불순물, 및 1종 이상의 전술한 불순물을 함유하는 조성물중에서 선택되는 방법.

#### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

약 2 내지 약 8의 pH를 유지하기에 효과적인 양의 알칼리 수용액(18)을 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

약 4 내지 약 5의 pH를 유지하기 위해 효과적인 양의 알칼리 수용액(18)을 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 9.

제 1 항에 있어서,

약 5 내지 약 7의 pH를 유지하기 위해 효과적인 양의 알칼리 수용액(18)을 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 10.

제 1 항에 있어서,

염 수성상(26)이 약 10 내지 약 30중량%의 나트륨 설페이트 용액을 포함하는 방법.

#### 청구항 11.

제 1 항에 있어서,

염 수성상(26)이 약 10 내지 약 25중량%의 나트륨 설페이트 용액을 포함하는 방법.

## 청구항 12.

제 1 항에 있어서,  
온도가 약 150 내지 약 350℃인 방법.

## 청구항 13.

제 1 항에 있어서,  
온도가 약 200 내지 약 300℃인 방법.

## 청구항 14.

제 1 항에 있어서,  
불순물을 함유하는 염 수성상(26)을 가열하면서 약 50 내지 약 1500 파운드/인치<sup>2</sup>의 압력을 적용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 15.

제 1 항에 있어서,  
불순물을 함유하는 염 수성상(26)을 가열하면서 약 100 내지 약 1400 파운드/인치<sup>2</sup>의 압력을 적용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 16.

제 1 항에 있어서,  
불순물을 함유하는 염 수성상(26)을 가열하면서 약 200 내지 약 1300 파운드/인치<sup>2</sup>의 압력을 적용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 17.

제 1 항에 있어서,  
시간이 약 0.5 내지 약 1.5 시간인 방법.

## 청구항 18.

불순물의 수용성 유도체(30)를 형성하기에 충분한 온도 및 시간 동안 불순물을 함유하는 염 수성상(26)을 가열하되, 여기서 가열이 약 50 내지 약 1500 파운드/인치<sup>2</sup>의 압력하에서 약 0.5 내지 약 1.5 시간 동안 약 150 내지 약 350℃의 온도로 불순물을 함유하는 염 수성상(26)을 가열시킴을 포함하는 단계;

수용성 유도체(30)를 함유하는 염 수성상(26)을 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물(16)과 조합하여 조합된 생성물의 혼합물을 형성하는 단계; 및

조합된 생성물의 혼합물로부터 불순물의 수용성 유도체(30)를 함유하는 염 수성상(26)을 분리하는 단계를 포함하는, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물로부터 불순물을 제거하는 방법.



## 청구항 19.

제 18 항에 있어서,

약 4 내지 약 7의 pH를 유지하기 위해 효과적인 양의 알칼리 수용액(18)을 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 20.

제 18 항에 있어서,

불순물이 메시틸 옥사이드, 아세트알데하이드, 하이드록시아세톤, 카보닐-함유 불순물, 알데하이드-함유 불순물, 및 1종 이상의 전술한 불순물을 함유하는 조합물로 구성된 군중에서 선택되는 방법.

## 청구항 21.

제 18 항에 있어서,

염 수성상(26)이 약 10 내지 약 30중량%의 나트륨 설페이트 용액을 포함하는 방법.

## 청구항 22.

제 18 항에 있어서,

온도가 약 200 내지 약 300℃인 방법.

## 청구항 23.

제 18 항에 있어서,

압력이 약 200 내지 약 1300 파운드/인치<sup>2</sup>인 방법.

## 청구항 24.

불순물의 수용성 유도체를 형성하기에 충분한 시간 및 온도에서 불순물을 함유하는 염 수성상(26)을 가열하기 위한 수단;

수용성 유도체(30)를 함유하는 염 수성상(26)을 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물(16)과 조합하여 조합된 생성물의 혼합물을 형성하기 위한 수단; 및

조합된 생성물의 혼합물로부터 불순물의 수용성 유도체(30)를 함유하는 염 수성상(26)을 분리하기 위한 수단을 포함하는, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물을 정제하기 위한 시스템.

## 청구항 25.

알칼리 수용액 공급물(18)과 유체 연통되는 것으로 불순물을 함유하는 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물 공급물(16);

염 수성상 배출구(24)를 갖는 중화용 드럼(20)과 유체 연통되는 것으로 알칼리 수용액 공급물(18) 및 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물(16);

열처리된 염 수성상 배출구(30)를 갖는 열처리 용기(28)와 유체 연통된 것으로 불순물을 함유하는 염 수성상 공급물(26)을 포함하는, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물을 정제하기 위한 시스템.

## 청구항 26.

제 25 항에 있어서,

중화용 드럼(20)이 열처리 용기(28)와 유체 연통되고, 상기 열처리 용기(28) 이전에 연속적으로 배치된 시스템.

## 청구항 27.

제 25 항에 있어서,

중화용 드럼(20)이 염 수성상 퍼징 배출구(24), 및 중화된 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물 배출구(22)를 갖는 시스템.

## 청구항 28.

제 25 항에 있어서,

불순물이 메시틸 옥사이드, 아세트알데하이드, 하이드록시아세톤, 카보닐-함유 불순물, 알데하이드-함유 불순물, 및 전술한 불순물중 1종 이상을 포함하는 조합물로 구성된 군중에서 선택된 시스템.

## 요약

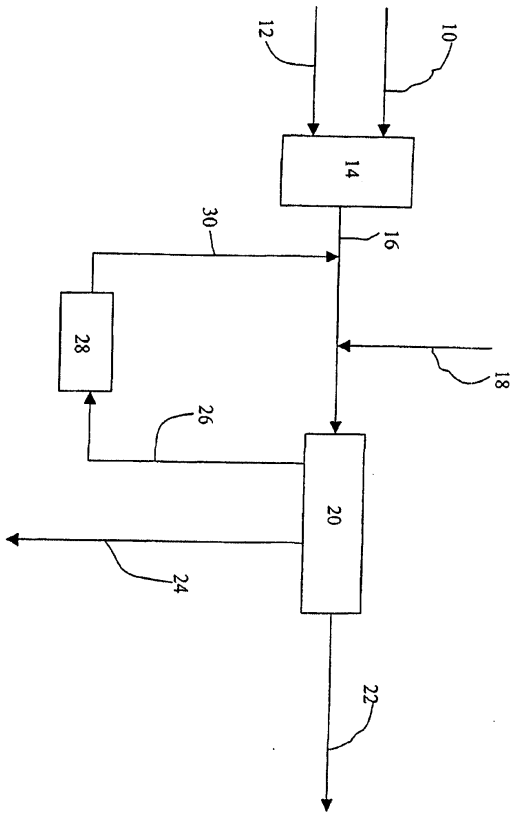
큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물을 정제하기 위한 시스템은 알칼리 수용액 공급물(18)과 유체 연통되는 것으로 불순물을 함유하는 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합 공급물(16);

염 수성상 배출구(24)를 갖는 중화용 드럼(20)과 유체 연통되는 것으로 알칼리 수용액 공급물(18) 및 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물(16);

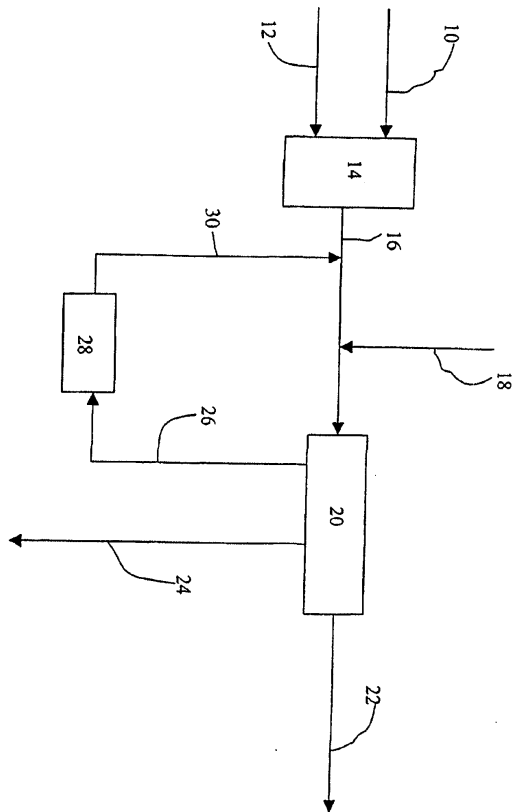
열처리된 염 수성상 배출구를 갖는 열처리 용기(28)와 유체 연통된 것으로 불순물을 함유하는 염 수성상 공급물(26); 및

중화용 드럼(20) 이전에 큐멘 하이드로퍼옥사이드 절단 생성물의 혼합물(16)과 유체 연통된 것으로 불순물의 수용성 유도체를 함유하는 열처리된 염의 수성상 공급물(30)을 포함한다.

## 대표도



도면



도면1