



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월20일
 (11) 등록번호 10-0894388
 (24) 등록일자 2009년04월14일

(51) Int. Cl.

C07C 2/66 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7000244
 (22) 출원일자 2004년01월08일
 심사청구일자 2007년05월18일
 번역문제출일자 2004년01월08일
 (65) 공개번호 10-2004-0030797
 (43) 공개일자 2004년04월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2002/015953
 국제출원일자 2002년05월20일
 (87) 국제공개번호 WO 2003/006405
 국제공개일자 2003년01월23일

(30) 우선권주장
 09/902,957 2001년07월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US4185040 A
 US4798816 A
 US5723710 A

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이수형

(54) 쿠멘의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 벤젠 및 프로필렌을 적어도 부분 액상 알킬화 조건하에 미립상의 분자체 알킬화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때 상기 알킬화 촉매의 입자가 약 80 내지 200in^{-1} 미만의 표면적 대 체적비를 갖는 쿠멘의 제조 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

벤젠 및 프로필렌을 적어도 부분 액상 알킬화 조건하에 미립상의 분자체 알킬화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때

알킬화 촉매의 분자체가 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 파우자사이트(faujasite) 및 모르데나이트(mordenite)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 알킬화 촉매의 입자가 31 내지 79cm^{-1} 미만(80 내지 200in^{-1} 미만)의 표면적 대 체적비를 갖는

쿠멘의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

알킬화 촉매의 입자가 39 내지 59cm^{-1} (100 내지 150in^{-1})의 표면적 대 체적비를 갖는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

알킬화 조건이 10 내지 125°C 의 온도, 1 내지 30기압의 압력, 및 5 내지 50hr^{-1} 의 벤젠 중량 시공간속도(weight hourly space velocity; WHSV)를 포함하는 방법.

청구항 4

(i) 벤젠 및 프로필렌을 적어도 부분 액상 알킬화 조건하에 미립상의 분자체 알킬화 촉매와 접촉시켜 쿠멘과 폴리이소프로필벤젠 분획을 함유하는 생성물을 제공하는 단계;

(ii) 생성물로부터 폴리이소프로필벤젠 분획을 분리하는 단계; 및

(iii) 폴리이소프로필벤젠 분획 및 벤젠을 적어도 부분 액상 알킬교환화 조건하에 미립상의 분자체 알킬교환화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때

알킬화 촉매의 분자체가 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 파우자사이트 및 모르데나이트로 이루어진 군으로부터 선택되고, 적어도 상기 알킬화 촉매의 입자가 31 내지 79cm^{-1} 미만(80 내지 200in^{-1} 미만)의 표면적 대 체적비를 갖는

쿠멘의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

알킬화 촉매의 입자가 39 내지 59cm^{-1} (100 내지 150in^{-1})의 표면적 대 체적비를 갖는 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

알킬화 조건이 10 내지 125°C 의 온도, 1 내지 30기압의 압력, 및 5 내지 50hr^{-1} 의 벤젠 중량 시공간속도(WHSV)를 포함하는 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

알킬교환화 촉매의 입자가 31 내지 79cm^{-1} 미만(80 내지 200in^{-1} 미만)의 표면적 대 체적비를 갖는 방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

알킬교환화 촉매의 분자체가 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ZSM-5, 파우자사이트, 모르데나이트 및 제올라이트 베타로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

알킬교환화 조건이 100 내지 200°C의 온도, 20 내지 30barg의 압력, 총 공급물에 대하여 1 내지 10hr⁻¹의 중량 시공간속도, 및 1:1 내지 6:1의 벤젠/폴리이소프로필벤젠 중량비를 포함하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명세서**기술분야**

<1>

본 발명은 쿠멘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2>

쿠멘은 폐놀 및 아세톤의 제조를 위해 공업용으로 사용되는 중요한 화학품이다. 수년동안, 쿠멘은 프리델-크래프트(Friedel-Craft) 촉매, 구체적으로 고체 인산 또는 알루미늄 클로라이드 상에서 벤젠을 프로필렌으로 알킬화시킴으로써 상업적으로 제조되어 왔다. 그러나 보다 최근에, 제올라이트-기체 촉매 시스템이 벤젠을 쿠멘으로 프로필화시키는데 보다 활성적이고 선택적임이 밝혀졌다. 예를 들면, 미국 특히 제4,992,606호에는 벤젠을 프로필렌으로 알킬화시키는데 있어서의 MCM-22의 용도가 기재되어 있다.

<3>

전형적으로, 탄화수소 전환 방법, 예컨대 방향족 알킬화에 사용되는 제올라이트 촉매는 실린더형 압출물의 형태이다. 그러나 예를 들면 미국 특히 제3,966,644호로부터, 표면적 대 체적비가 높은 성형된 촉매 입자, 예컨대 다엽(polylobal) 단면을 갖는 촉매 입자가 확산 한정된 공정(예컨대, 잔여 오일의 수소첨가반응)에서 개선된 결과를 제공할 수 있음이 알려졌다.

<4>

더욱이, 미국 특히 제4,441,990호로부터, 비실린더형의 세공이 중심에 위치된 다엽 촉매 입자가 과피, 마모 및 분쇄에 의한 촉매 손실을 최소화하면서 시약의 확산 경로 및 충진된 촉매층을 통한 압력 강하를 감소시킬 수 있음이 알려졌다. 특히, 상기 미국 특히 제4,441,990호의 실시예 8에는 중공 삼엽(trilobal) 및 사엽(quadrablobal) ZSM-5 촉매가 770°F 및 300psig 압력에서 벤젠의 에틸화에 대하여 동일 길이의 고체 실린더형 촉매에 비해 보다 활성적이며 선택적임이 개시되어 있다. 이들 조건하에서, 시약은 필수적으로 기상으로 존재한다.

<5>

최근에는, 액상 방법이 대응하는 기상 방법에 비해 낮은 온도에서 조작되어 부산물의 수율이 낮아지므로, 알킬 방향족 화합물의 제조를 위해 액상 알킬화 방법에 대하여 주의가 기울여졌다. 본 발명자들에 의한 연구 결과, 성형된 촉매 입자, 예컨대 미국 특히 제3,966,644호 및 제4,441,990호에 개시된 촉매 입자가 벤젠의 액상 에틸화에 사용될 경우 거의 또는 전혀 이점이 없는 것으로 나타났다. 그러나 놀랍게도, 성형된 촉매 입자가 쿠멘을 제조하기 위한 벤젠의 액상 프로필화에서 개선된 결과를 나타낼 수 있음이 이제 밝혀졌다.

<6>

발명의 요약

<7>

한 양태에서, 본 발명은 벤젠 및 프로필렌을 적어도 부분 액상 알킬화 조건하에 미립상의 분자체 알킬화 촉매와

접촉시키는 단계를 포함하고, 이때 상기 알킬화 촉매의 입자가 약 80 내지 200in^{-1} 미만의 표면적 대 체적비를 갖는 쿠멘의 제조 방법에 관한 것이다.

<8> 바람직하게는, 상기 알킬화 촉매의 입자는 약 100 내지 약 150in^{-1} 미만의 표면적 대 체적비를 갖는다.

<9> 바람직하게는, 알킬화 촉매의 분자체는 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 파우자사이트(faujasite), 모르데나이트(mordenite) 및 제올라이트 베타로부터 선택된다.

<10> 바람직하게는, 상기 알킬화 조건은 약 10 내지 약 125°C 의 온도, 약 1 내지 약 30기압의 압력 및 약 5 내지 50hr^{-1} 의 벤젠 중량 시공간속도(weight hourly space velocity; WHSV)를 포함한다.

<11> 추가의 양태에서, 본 발명은

<12> (i) 벤젠 및 프로필렌을 적어도 부분 액상 알킬화 조건하에 미립상의 분자체 알킬화 촉매와 접촉시켜 쿠멘과 폴리이소프로필벤젠 분획을 함유하는 생성물을 제공하는 단계;

<13> (ii) 생성물로부터 폴리이소프로필벤젠 분획을 분리하는 단계; 및

<14> (iii) 폴리이소프로필벤젠 분획 및 벤젠을 적어도 부분 액상 알킬교환화 조건하에 미립상의 분자체 알킬교환화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때 적어도 상기 알킬화 촉매의 입자가 약 80 내지 200in^{-1} 미만의 표면적 대 체적비를 갖는 쿠멘의 제조 방법에 관한 것이다.

<15> 바람직하게는, 알킬교환화 촉매의 분자체는 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ZSM-5, 파우자사이트, 모르데나이트 및 제올라이트 베타로부터 선택된다.

<16> 바람직하게는, 상기 알킬교환화 조건은 약 100 내지 약 200°C 의 온도, 20 내지 30barg의 압력, 총 공급물에 대하여 1 내지 10hr^{-1} 의 중량 시공간속도 및 1:1 내지 6:1의 벤젠/폴리이소프로필벤젠 중량비를 포함한다.

발명의 상세한 설명

<17> 본 발명은 적어도 부분 액상 알킬화 조건하에 미립상의 분자체 알킬화 촉매(이는 약 80 내지 200in^{-1} 미만, 바람직하게는 약 100 내지 약 150in^{-1} 의 표면적 대 체적비를 갖는다)의 존재하에 벤젠을 프로필렌과 반응시킴으로써 쿠멘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<18> 이제 본 발명에 따라서, 벤젠의 액상 프로필화는 벤젠의 액상 에틸화와는 달리 입자내 (거대다공성) 확산 제한에 민감한 것으로 밝혀졌다. 특히, 표면적 대 체적비가 특정 범위내에 속하도록 알킬화 촉매 입자의 형태 및 크기를 선택함으로써, 제 1 촉매층을 통한 압력 강하를 과도하게 증가시키지 않으면서 입자내 확산 거리가 감소될 수 있음이 밝혀졌다. 그 결과, 벤젠의 프로필화를 위한 촉매의 활성이 증가될 수 있으면서, 원치않는 폴리알킬화 물질, 예컨대 디이소프로필벤젠(DIPB)에 대한 촉매의 선택성이 감소될 수 있다.

<19> 목적하는 표면적 대 체적비를 갖는 알킬화 촉매의 제조는 촉매의 입자 크기를 조절하거나 성형된 촉매 입자, 예컨대 미국 특허 제4,328,130호에 개시된 흄이 파인 실린더형 압출물 또는 미국 특허 제4,441,990호에 개시된 바와 같은 중공 또는 고체 다呷 압출물(이들 둘다에 대한 전체 내용은 본원에 참고로 인용되어 있다)을 사용함으로써 쉽게 달성될 수 있다. 예를 들면, 직경이 $1/32\text{in}$ 이고 길이가 $3/32\text{in}$ 인 실린더형 촉매 입자는 141의 표면적 대 체적비를 갖는 반면, 미국 특허 제4,441,990호의 도 4에 개시된 외부 형상을 갖고, 최대 단면 직경이 $1/16\text{in}$ 이며 길이가 $3/16\text{in}$ 인 사呷 고체 압출물은 128의 표면적 대 체적비를 갖는다. 외경이 $1/10\text{in}$ 이고, 내경이 $1/30\text{in}$ 이며, 길이가 $3/10\text{in}$ 인 중공 관형 압출물은 136의 표면적 대 체적비를 갖는다.

<20> 본 발명의 방법에 사용된 알킬화 촉매는 MCM-22(미국 특허 제4,954,325호에 상세히 기재됨), PSH-3(미국 특허 제4,439,409호에 상세히 기재됨), SSZ-25(미국 특허 제4,826,667호에 상세히 기재됨), MCM-36(미국 특허 제5,250,277호에 상세히 기재됨), MCM-49(미국 특허 제5,236,575호에 상세히 기재됨), MCM-56(미국 특허 제5,362,697호에 상세히 기재됨), 파우자사이트, 모르데나이트 및 제올라이트 베타(미국 특허 제3,308,069호에 상세히 기재됨)로부터 선택된 결정질 분자체를 포함한다. 최종 알킬화 촉매가 2 내지 80중량%의 분자체를 함유하도록 분자체를 통상의 방식으로 산화물 결합제(예: 알루미나)와 배합할 수 있다.

- <21> 본 발명의 알킬화 방법은 벤젠과 프로필렌 둘다가 적어도 부분 액상 조건하에 존재하도록 하는 조건하에서 수행된다. 적합한 조건은 약 250°C 이하, 예를 들면 150°C 이하, 예컨대 약 10 내지 약 125°C의 온도; 약 250기압 이하, 예컨대 약 1 내지 약 30기압; 약 1 내지 약 10의 벤젠 대 프로필렌 비; 및 약 5 내지 약 250hr⁻¹, 바람직하게는 5 내지 50hr⁻¹의 벤젠 중량 시공간속도(WHSV)를 포함한다.
- <22> 본 발명의 알킬화 방법이 목적하는 모노알킬화 종인 쿠멘의 제조에 특히 선택적이지만, 알킬화 단계는 일반적으로 몇몇 폴리알킬화 종들을 생성할 것이다. 따라서, 본 방법은 바람직하게는 폴리알킬화 종을 알킬화 배출물로부터 분리하는 단계, 및 이들을 추가의 벤젠과 알킬교환화 반응기내에서 적합한 알킬교환화 촉매상에서 반응시키는 단계를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 알킬교환화 반응은 알킬화 반응과는 별도의 반응기에서 수행된다.
- <23> 알킬교환화 촉매는 바람직하게는 목적하는 모노알킬화 종의 제조에 선택적인 분자체이고, 예를 들면 알킬화 촉매와 동일한 분자체, 예컨대 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 제올라이트 베타를 사용할 수 있다. 또한, 알킬교환화 촉매는 ZSM-5, 제올라이트 X, 제올라이트 Y 및 모르데나이트, 예컨대 TEA-모르데나이트일 수 있다. 바람직하게는, 알킬교환화 촉매는 또한 약 80 내지 200in⁻¹ 미만, 보다 바람직하게는 약 100 내지 약 150in⁻¹의 표면적 대 체적비를 갖도록 배열된다.
- <24> 본 발명의 알킬교환화 반응은, 폴리알킬화 방향족이 추가의 벤젠과 반응하여 추가의 쿠멘을 생성하기에 적합한 조건하에서 액상으로 수행된다. 적합한 알킬교환화 조건은 100 내지 200°C의 온도, 20 내지 30barg의 압력, 총 공급물에 대하여 1 내지 10hr⁻¹의 중량 시공간속도 및 1:1 내지 6:1의 벤젠/PIPB 중량비를 포함한다.
- <25> 본 발명의 방법의 알킬화 및 알킬교환화 단계는 적합한 반응기에서, 예컨대 고정층 또는 이동층, 또는 촉매 종류 단위에서 수행될 수 있다.
- <26> 하기 실시예는 본 발명의 방법 및 몇몇 이점을 추가로 예시할 것이다. 실시예에서, 촉매 성능은 2차 반응 동력학을 추정함으로써 결정되는 동력학 속도 상수를 참조하여 정의된다. 동력학 속도 상수의 결정에 대한 논의를 위해, 문헌["Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, Vol. 2: Fluid-Fluid-Solid Reactions" by L.K. Doraiswamy and M.M. Sharma, John Wiley & Sons, New York (1994)] 및 ["Chemical Reaction Engineering" by O. Levenspiel, Wiley Eastern Limited, New Delhi(1972)]을 참조한다.

실시예

<27> 실시예 1

<28> 통상적으로 제조된 MCM-49 촉매를 사용하여 프로필렌에 의한 벤젠 알킬화를 수행하였다. 80중량%의 MCM-49 결정 및 20중량%의 알루미나의 혼합물을 직경이 1/16in이고 길이가 1/4in인 고체 실린더형 압출물로 압출함으로써 촉매를 제조하였다. 생성된 촉매 입자는 72의 표면적 대 체적비를 갖는다.

<29> 1g의 촉매를 벤젠(156g) 및 프로필렌(28g)으로 이루어진 혼합물과 함께 등온의 잘 혼합되는 파르(Parr) 오토클레이브 반응기에 투입하였다. 반응을 266°F(130°C) 및 300psig에서 4시간 동안 수행하였다. 생성물중 소량의 시료를 규칙적인 간격으로 채취하고 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 프로필렌 전환율 및 100% 프로필렌 전환율에서의 쿠멘 선택성에 기초하여 동력학 활성 속도 상수에 의해 촉매 성능을 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

<30> 실시예 2

<31> 80중량%의 MCM-49 결정 및 20중량%의 알루미나의 혼합물을 최대 단면 치수가 1/20in이고 길이가 1/4in인 고체 사엽 압출물로 압출함으로써 제조된 촉매로 실시예 1의 방법을 반복하였다. 생성된 촉매 입자는 120의 표면적 대 체적비를 가진다.

<32> 실시예 1에서 사용된 조건하에 벤젠의 프로필화에 대하여 시험한 경우, 실시예 2의 촉매는 하기 표 1에 보여진 결과를 나타내었다.

표 1

촉매	동력학 속도 상수	DIPB/쿠멘(중량%)
실시예 1	185	14.6
실시예 2	240	12.8

<33>

<34> 표 1로부터, 실시예 2의 성형된 촉매가 실시예 1의 실린더형 촉매에 비해 높은 활성 및 원치않는 DIPB에 대한 낮은 선택성을 나타냄을 알 수 있을 것이다.