



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098758
(43) 공개일자 2008년11월12일

(51) Int. Cl.

C07C 27/04 (2006.01) C07C 27/24 (2006.01)
C07C 35/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0044013

(22) 출원일자 2007년05월07일

심사청구일자 2007년05월07일

(71) 출원인

이수화학 주식회사

서울 서초구 반포4동 112-4

(72) 발명자

오인철

울산광역시 남구 신정2동 1642-5 이수화학사택 C동 403호

김창국

울산광역시 남구 신정2동 1642-5 이수화학사택 A동 501호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 수소화 반응을 이용한 고순도 사이클로헥산올의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고순도 사이클로헥산올(cyclohexanol)의 연속 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 촉매 존재 하에, 페놀을 수소화 반응시켜 사이클로헥산올을 제조하며, 상기 수소화 반응의 생성물인 사이클로헥산올 일부를 재순환시키는 단계를 포함하는 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 페놀의 수소화 반응 시 발생하는 고온의 반응열을 생성물인 사이클로헥산올의 일부를 재순환시켜 효과적으로 제어함으로써 고순도의 사이클로헥산올을 연속식 공정으로 대량 생산할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

이대용

울산광역시 남구 신정4동 신정현대홈타운 401동
1407호

김이호

울산 남구 신정2동 1642-5 이수사택 C동 306호

김준수

울산광역시 남구 옥동 도성가든파크 1385-4 116동
1401호

김수현

울산광역시 남구 신정2동 1642-8 이수기숙사 104호

황찬구

부산 금정구 구서2동 195-41번지 24통5반

특허청구의 범위

청구항 1

촉매 존재 하에, 페놀을 수소화 반응시켜 사이클로헥산올을 제조하며, 상기 수소화 반응에 생성물인 사이클로헥산올 일부를 재순환시키는 단계를 포함하는 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 수소화 반응 단계 이후에, 수소화 반응 생성물로부터 과량의 기체를 분리시키고, 액체 반응 생성물인 고순도 사이클로헥산올을 수득하는 단계, 및 상기 반응 생성물인 사이클로헥산올 일부를 상기 수소화 반응 단계로 재순환시키는 단계를 포함하는 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수소화 반응에서 페놀:재순환된 사이클로헥산올의 부피비가 1:0.1 내지 1:3인 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수소화 반응에서 페놀:수소의 몰비가 1:1 내지 1:10인 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 수소화 반응은 반응온도 100 내지 250 °C, 및 반응압력 5 내지 50 기압에서 수행하는 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 수소화 반응은 유체공간속도(Liquid Hourly Space Velocity)가 0.1 내지 5.0 hr⁻¹인 연속식 공정인 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매는 니켈, 백금 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 활성금속을 포함하는 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 촉매는 알루미늄 및 실리카로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 담체를 더 포함하는 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법.

청구항 9

촉매 존재 하에, 페놀을 수소화 반응시켜 고순도의 사이클로헥산올을 제조하는 공정에서, 상기 수소화 반응의 생성물인 사이클로헥산올 일부를 재순환시켜 반응 중의 반응열을 제어하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> [산업상 이용 분야]
- <2> 본 발명은 고순도 사이클로헥산올의 연속 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 페놀의 수소화 반응 시 발생하는 고온의 반응열을 생성물인 사이클로헥산올의 재순환을 통하여 효과적으로 제어함으로써 연속식 공정으로 고순도의 사이클로헥산올을 대량 생산할 수 있는 공정에 관한 것이다.
- <3> [종래 기술]
- <4> 사이클로헥산올은 나일론-6와 나일론-66을 제조하기 위한 중간체인 카프로락탐 및 아디프산의 원료로 사용되는 중요한 물질이며, 청정분산제, 바니스, 페인트 박지제, 향료 등의 원료와, 각종 용제 및 에멀션화제 등으로도 이용되는 공업적으로 중요한 중간체이다.
- <5> 사이클로헥산올의 상업화된 기존의 제조방법으로는, 사이클로헥산(cyclohexane)을 산화(oxidation) 반응시켜 제조하는 방법과, 페놀을 수소화(hydrogenation) 반응시켜 제조하는 방법 등이 알려져 있다.
- <6> 미국 등록특허공보 제 2,794,056호에는 니켈 촉매(니켈 함량: 4 내지 6%) 존재 하에 회분식(batch type) 반응기 10개를 연결하여 반-연속식 형태(semi-continuous type)로 페놀을 수소화 반응시켜 사이클로헥산올을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 단지 회분식 반응기 10개를 연결한 것으로서 공정이 복잡하고, 촉매의 재사용이 어려운 단점이 있다.
- <7> 또한, 페놀을 수소화 반응시켜 사이클로헥산올을 제조하는 방법은 기본적으로 발열반응이기 때문에 반응기 내부의 온도 제어에 어려움이 따르고, 온도 상승에 의한 부반응으로 부산물이 생성되어 사이클로헥산올의 수율이 떨어질 뿐만 아니라, 반응기 내부의 온도 폭등에 따른 안전성 저하 등의 여러 가지 문제점이 존재한다. 즉, 페놀의 수소화를 통한 사이클로헥산올의 제조 시 이론상 발열량이 약50 kcal/mol인 발열반응으로 반응공정 중 온도 제어가 어렵고, 온도상승에 의한 부반응으로 사이클로헥산올의 수율이 떨어지는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 상기와 같은 종래 기술에서의 문제점을 해소하기 위하여, 본 발명의 목적은 페놀의 수소화 반응 시 발생하는 고온의 반응열을 생성물인 사이클로헥산올을 이용하여 효과적으로 제어함으로써 고순도의 사이클로헥산올을 연속식 공정으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <9> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- <10> 촉매 존재 하에, 페놀을 수소화 반응시켜 사이클로헥산올을 제조하며,
- <11> 상기 수소화 반응의 생성물인 사이클로헥산올 일부를 재순환시키는 단계
- <12> 를 포함하는 것인, 고순도 사이클로헥산올의 제조방법을 제공한다.
- <13> 본 발명에 있어서, 상기 수소화 반응 단계 이후에는,
- <14> 수소화 반응 생성물로부터 과량의 기체를 분리시키고, 액체 반응 생성물인 고순도 사이클로헥산올을 수득하는 단계, 및 상기 액체 반응 생성물인 사이클로헥산올 일부를 상기 수소화 반응 단계로 재순환시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- <15> 또한, 본 발명은 촉매 존재 하에, 페놀을 수소화 반응시켜 고순도의 사이클로헥산올을 제조하는 공정에서,
- <16> 상기 수소화 반응의 생성물인 사이클로헥산올 일부를 재순환 시켜 반응 중의 반응열을 제어하는 방법을 제공한다.
- <17> 이하에서 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- <18> 본 발명자들은 페놀을 이용한 사이클로헥산올의 제조방법에 대한 연구를 거듭하는 과정에서, 페놀과 생성물로 얻어진 사이클로헥산올을 적정 함량으로 혼합 후 수소화할 경우, 반응열 제어 효과가 우수하여 부반응을 감소시킬 수 있어 고순도의 사이클로헥산올을 제조할 수 있고, 그에 따라 연속식 대량생산 공정으로의 적용이 용이함을 확인하여, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

- <19> 이때, 본 발명에 있어서, '고순도 사이클로헥산올'이란 정제 전의 순도가 99% 이상인 사이클로헥산올을 의미한다.
- <20> 본 발명에 따른 고순도 사이클로헥산올의 제조공정은 반응원료인 페놀에 생성물인 사이클로헥산올을 같이 투입함으로써, 반응 중 발생하는 반응열을 사이클로헥산올이 흡수하는 효과가 있어 반응기내에 전체적으로 일정한 반응온도를 유지할 수 있고, 그에 따라 부반응을 감소시켜 고순도의 사이클로헥산올을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- <21> 이러한, 본 발명에 따른 고순도 사이클로헥산올의 제조방법은,
- <22> 촉매 존재 하에, 페놀 및 생성물인 사이클로헥산올의 혼합물을 수소와 함께 혼합시켜 페놀을 수소화 반응시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- <23> 상기 단계는 수소화 반응 촉매의 존재 하에 기체인 수소와 액체인 페놀을 기체-액체 접촉 반응시키는 것이다.
- <24> 특히, 본 발명은 페놀의 수소화 반응을 통해 얻어진 사이클로헥산올의 일부를 페놀의 수소화 반응으로 재순환시킴으로써, 반응열을 낮추는 효과가 있다.
- <25> 즉, 본 발명은 상기 수소화 반응단계 이후에, 수소화 반응 생성물로부터 과량의 기체를 분리시키고, 액체 반응 생성물인 고순도 사이클로헥산올을 수득하는 단계 및 상기 반응 생성물인 사이클로헥산올 일부를 상기 수소화 반응 단계로 재순환시키는 단계를 더 포함하도록 설계된다. 이때, 생성물인 사이클로헥산올의 재순환에 의해 고온의 반응열 제어가 이루어져 고순도 사이클로헥산올을 연속식(continuous type)으로 제조할 수 있다.
- <26> 본 발명의 수소화 반응단계에 있어서, 페놀: 생성물로서 재순환되어 투입되는 사이클로헥산올의 부피비는 1:0.1 내지 1:3인 것이 바람직하다. 즉, 최소한의 반응열 제어 효과를 달성하기 위하여 페놀 1 부피에 대하여 사이클로헥산올을 0.1 부피 이상으로 반응시키는 것이 바람직하며, 반응열 제거 효과의 상승률 및 사이클로헥산올의 생산성을 고려하여 페놀 1부피에 대하여 사이클로헥산올을 3 부피 이하로 반응시키는 것이 바람직하다.
- <27> 또한, 상기 수소화 반응은 페놀:수소의 몰비가 1:1 내지 1:10이 되도록 하는 것이 바람직하다. 즉, 몰비가 낮을 경우 반응 전환율이 낮고 선택성이 떨어지는 점을 고려하여 페놀:수소의 몰비는 1:1 이상인 것이 바람직하다. 또한, 수소의 비율이 지나치게 높을 경우 이를 회수하여 재활용하는 비용이 높아져 경제성이 떨어지는 점을 고려하여 페놀:수소의 몰비는 1:10 이하인 것이 바람직하다.
- <28> 상기 수소화 반응 단계의 반응 원료 중, 수소 및 페놀은 불순물을 포함하지 않는 순수한 것을 사용하는 것이 가장 바람직하며, 불순물을 포함한 것을 사용하더라도 본 발명의 효과에 영향을 미치는 것은 아니기 때문에, 특별히 그 순도가 한정되는 것은 아니다.
- <29> 또한, 상기 촉매는 본 발명이 속하는 기술분야에서 수소화 반응에 사용되는 통상적인 촉매를 사용할 수 있으며, 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 촉매는 니켈, 백금 및 팔라듐으로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택되는 활성금속을 포함하는 고체 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 상기 촉매의 구조적 안정성 확보를 위하여 알루미나(alumina) 및 실리카(silica)로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택되는 담체를 더 포함하는 촉매를 사용할 수 있다.
- <30> 또한, 본 발명의 각 단계는 연속식으로 이루어질 수 있으며, 상기 연속식 반응단계들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 단계들을 조합할 수 있으며, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.
- <31> 상기 연속식 공정의 바람직한 반응 조건으로는, 상기 수소화 반응단계에서 유체공간속도(Liquid Hourly Space Velocity, LHSV) 0.1 내지 5.0 hr⁻¹, 반응온도 100 내지 250 °C 및 반응압력 5 내지 50 기압으로 수행하는 것이 바람직하다.
- <32> 상기 LHSV는 반응기에 투입되는 반응물의 양이 적을 경우 경제적인 생산성을 달성하기 어려우므로 0.1 hr⁻¹ 이상인 것이 바람직하며, 반응물의 전환율을 고려하여 5.0 hr⁻¹ 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 반응온도는 최소한의 반응 활성화에너지를 공급하기 위하여 100 °C 이상인 것이 바람직하며, 온도가 높을 경우 사이클로헥산올의 변형으로 부산물이 생성될 수 있으므로 250 °C 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 반응압력은 최소한의 전환율을 고려하여 5 기압 이상인 것이 바람직하며, 고압을 유지시키기 위한 비용 등 반응의 경제성 및 전환율 상승효과를 고려하여 50 기압 이하인 것이 바람직하다.
- <33> 이때, 상기 연속식 공정에서 반응물의 흐름은 하단투입-상단제거(bottom-up) 방식 및 상단투입-하단제거(top-

down) 방식을 모두 이용할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.

<34> 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명의 제조방법은 수소화 반응을 통해 페놀의 전환율이 99% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 따른 제조공정은 페놀과 사이클로헥산올을 적정 함량으로 혼합하여 수소화 반응시킴에 따라 반응열 제어 효과가 우수하여 연속식 대량생산 공정에서의 적용이 용이한 장점이 있다.

<35> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명을 보다 명확하게 표현하기 위한 목적으로 기재하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<36> **실시예 1**

<37> 직경 2.54 cm, 길이 15.24 cm인 관형 반응기에 촉매(니켈 28%, 알루미늄 72%, 카타루나[KATA LEUNA]사 제조, 제품명: KL-6564) 74 cc를 채우고, 반응기 외부에 전기 가열 테이프(electrical heating tape)를 부착하여 반응온도를 140 °C로 유지시켰다.

<38> 이때, 반응물인 페놀과 반응열 제어용 사이클로헥산올을 부피비 1: 1로 혼합한 후 가압펌프를 통해 유체공간속도(LHSV)= 0.5 hr⁻¹의 속도로 반응기 하단으로 주입(bottom-up)하였다. 또한, 페놀과 수소의 몰비는 1:5로 유지하였으며, 반응압력은 10 기압을 유지하였다.

<39> 반응 완료 후, 사이클로헥산올의 순도 및 페놀의 전환율은 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 그 결과, 순도 99.9%인 사이클로헥산올을 얻었고, 페놀의 전환율은 100% 였다.

<40> **실시예 2 내지 14**

<41> 하기 표 1에 나타난 바와 같이, LHSV, 반응압력, 반응온도를 다르게 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

표 1

구분	온도(°C)	압력(기압)	LHSV(hr ⁻¹)	전환율(%)	순도(%)
실시예 1	140	10	0.5	100	99.9
실시예 2	140	20	0.5	100	99.9
실시예 3	140	20	0.75	100	99.1
실시예 4	140	30	0.5	99.6	99.5
실시예 5	140	30	0.75	100	99.3
실시예 6	160	10	0.5	100	99.8
실시예 7	160	20	0.5	100	99.9
실시예 8	160	20	0.75	100	99.2
실시예 9	160	30	0.5	100	99.9
실시예 10	160	30	0.75	100	99.9
실시예 11	160	30	1.0	100	99.8
실시예 12	180	10	0.5	100	99.3
실시예 13	180	10	0.75	100	99.4
실시예 14	180	10	1.0	100	99.5

<43> 상기 표 1의 결과를 보면, 본 발명의 경우 페놀의 전환율이 99.6% 이상이고 순도 99.1% 이상의 고순도의 사이클로헥산올을 연속으로 얻을 수 있음을 알 수 있다.

<44> **실험예 1**

<45> 페놀만으로 반응 시 발열정도가 어느 정도인지 확인하기 위하여, 다음의 실험을 진행하였다. 이때, 페놀만으로 반응을 진행하면 페놀의 녹는점이 40°C로 가압펌프 안에서 굳을 수 있기 때문에, 사이클로헥산올의 양을 변화시키는 실험을 통해서 페놀의 발열정도를 파악하였다.

<46> 직경 2.54 cm, 길이 15.24 cm인 관형 반응기에 촉매(니켈 28%, 알루미늄 72%, 카타루나[KATA LEUNA]사 제조, 제품명: KL-6564) 74 cc를 채우고, 반응기 외부에 전기 가열 테이프(electrical heating tape)를 부착하여 반응온도 160 °C를 유지시키기 위하여 외부온도 145 °C로 가열하였다.

<47> 이때, 반응물인 페놀과 반응열 제어용 사이클로헥산올을 부피비 1:2.5로 혼합한 후 가압펌프를 통해 유체공간속도(LHSV)= 0.5 hr⁻¹의 속도로 반응기 하단으로 주입(bottom-up)하였다. 또한, 페놀과 수소의 몰비는 1:5로 유지하였으며, 반응압력은 20 기압을 유지하였다.

<48> 반응 완료 결과 순도 97.1%인 사이클로헥산올을 얻었고, 페놀의 전환율은 100% 였다.

<49> **실험예 2**

<50> 하기 표 2에 나타난 바와 같이, 페놀과 사이클로헥산올의 부피비와 외부온도를 다르게 한 것을 제외하고는, 실험예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

표 2

구분	부피비	외부온도(℃)	발열(℃)	전환율(%)	순도(%)
실험예 1	1:2.5	145	15	100	97.1
실험예 2	1:0.5	130	30	100	90.2

<52> 주) 부피비 = 페놀:재순환된 사이클로헥산올

<53> 상기 표 2를 보면, 본원의 부피비 안에는 속하지만 사이클로헥산올의 양에 따라 발열량이 달라지는 것을 확인할 수 있다.

<54> 이러한 결과로부터, 페놀만으로 반응 시에는 훨씬 큰 발열이 있을 것이라는 것을 예측할 수 있다. 또한, 사이클로헥산올의 양이 많아질수록 발열이 줄다가 3배에 가까울수록 그 효과가 감소하게 된다.

발명의 효과

<55> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 사이클로헥산올의 제조방법은 페놀의 수소화 반응 시 발생하는 고온의 반응열을 생성물인 사이클로헥산올을 이용하여 효과적으로 제어함으로써 고순도의 사이클로헥산올을 연속식 공정으로 제조할 수 있는 장점이 있다.