(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0138325
(43) 공개일자 2014년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 37/74 (2006.01) *C07C 37/70* (2006.01)
C07B 63/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7029752(분할)
(22) 출원일자(국제) 2008년05월01일
심사청구일자 2014년10월23일
(62) 원출원 특허 10-2009-7024915
원출원일자(국제) 2008년05월01일
심사청구일자 2013년04월17일
(85) 번역문제출일자 2014년10월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/062147
(87) 국제공개번호 WO 2008/140948
국제공개일자 2008년11월20일
(30) 우선권주장
60/928,286 2007년05월09일 미국(US)

(71) 출원인
바져 라이센싱 엘엘씨
미국 메사추세츠주 02111 보스톤 원 파이낸셜 센터
(72) 발명자
팔머 데이비드 피.
미국 텍사스주 77494-2160 케이티 페어브랜치 드라이브 23319
(74) 대리인
박희진

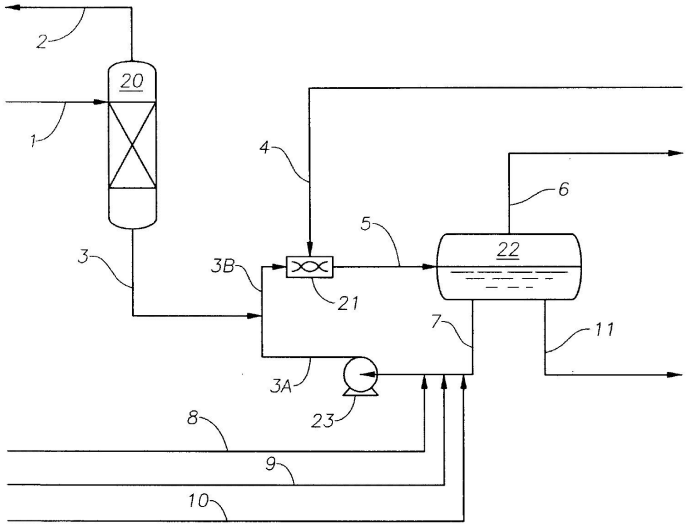
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **비스페놀-A 처리 개선 방법**

(57) 요 약

본 발명은 예를 들면 페놀/아세톤 공장 또는 업스트림 쿠민 하이드로퍼록사이드(cumene hydroperoxide) 분리 공정 단계 및 비스페놀-A를 생산하기 위하여 아세톤과 반응시키기 위한 비스페놀-A 생산 단계와 같은 페놀/아세톤 생산 공정으로부터 흘러나오는 폐기물 스트림으로부터 페놀의 회수, 정화, 및 재생을 간단하고 경제적인 방법으로 가능케 한다. 따라서 본 발명은 비스페놀-A 생산에서 페놀의 전체적인 소비를 감소시킨다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

페놀 회수 공정에 있어서:

(A) BPA 공정으로부터의 물과 페놀을 포함하는 제1 폐기물 스트림과 페놀/아세톤 생산 공정에 의해 생성된 페놀과 아세톤을 포함하는 정제되지 않은(crude) 생성물 스트림을 접촉시키는 단계;

(B) 페놀/아세톤 생성물 스트림과 5wt% 이하 페놀을 함유하는 제2 폐기물 스트림을 형성하기 위해 상기 제1 폐기물 스트림과 상기 정제되지 않은 생성물 스트림으로부터 적어도 상기 페놀과 아세톤의 대부분을 분리시키는 단계; 및

(C) 페놀을 거의 함유하지 않은 액상 스트림을 생성하기 위해 추출, 증류, 흡착, 또는 이들의 조합에 의해 상기 제2 폐기물 스트림으로부터 거의 모든 페놀을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 페놀 회수 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 폐기물 스트림의 적어도 일부를 단계 (A) 로 재생하는(recycling) 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페놀 회수 공정.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 폐기물 스트림은 휘발성 황 화합물을 포함하고, 상기 제1 폐기물 스트림은 단계 (A) 전에 스트리핑(stripping) 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 페놀 회수 공정.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 폐기물 스트림은 상기 제1 폐기물 스트림의 총 중량 기준으로 적어도 5wt%의 페놀을 포함하는 것을 특징으로 하는 페놀 회수 공정.

청구항 5

BPA 생산을 위한 공정에 있어서:

(a) 물, 회수되지 않은 페놀 및 다른 반응 부산물을 포함하는 액상 폐기물 스트림을 만들어내는 페놀/아세톤 생산 공정에 의해 생성된 페놀과 아세톤을 포함하는 정제되지 않은 생성물 스트림으로부터 페놀과 아세톤을 회수하는 단계;

(b) 정제되지 않은 BPA 생성물, 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진제, 응축된 물, 및 다른 반응 부산물들을 포함한 반응 생성물 스트림을 생성하기 위하여, 산성 촉매가 존재하는 상황에서, 가능하게는 산성 촉매에 균일하게 첨가되거나 비균일하게 결합된 보조촉매제 또는 촉진제가 존재하는 상황에서, 아세톤을 초과 화학량적인 페놀(a stoichiometric excess of phenol)과 반응시키는 단계;

(c) 물, 일부 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진제 또는 단계 (b) 에 존재한다면 그 유도체들, 및 BPA 폐기물 스트림을 구성하는 다른 반응 부산물들을 포함하는 제1 스트림 및 일부 반응하지 않은 페놀을 갖는 제2 스트림을 증류하여 제거하기 위하여 단계 (b) 로부터의 반응 생성물 스트림을 단일 또는 복수의 단계를 거쳐 증류하는 단계, 여기에서 다운스트림을 BPA 정제 단계로 보내는 동안, 상기 정제 단계는 하나 이상의 고체-액체 분리 및 세척 단계를 포함하고, 결과물인 농축된 BPA 페놀릭 피드 스트림은 가장 중요하게는 BPA 및 부산물이 농축되어 있는 페놀로 구성되며;

(d) 단계 (c) 의 농축된 BPA 페놀릭 피드 스트림의 결정화에 의해 정제된 BPA를 생산하는 단계; 및

(e) 최종 세척된 BPA-페놀 부가물, 최종 스펜트 세척 및 최종 모액을 생산하기 위해, 고체-액체 분리법에 의해 단계 (d) 의 정제된 BPA 결정을 분리하고, 후속 결정화, 고체-액체 분리, 및 세척 단계들로부터의 적어도 일부의 제2 스트림 또는 스펜트 세척 또는 모액을 포함하는 세척 스트림으로 단일 또는 복수의 단계를

거쳐 세척하는 단계;

(f1) 다음의 단계들에 의해, 제1 스트림을 갖는 BPA 폐기물 스트림으로부터 페놀 및 가능하게는 아세톤을 회수하는 단계:

(1) BPA 폐기물 스트림에서 임의의 휘발성 황 화합물을 스트리핑 하는(stripping) 단계;

(2a) 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림을 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계, 여기에서 상기 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림은 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (AMS) 가운데 적어도 하나를 포함하며; 또는

(2b) 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림을 단계 (a) 로부터의 액상 폐기물 스트림의 일부를 갖는 페놀 폐기물 스트림과 화합(combining)한 후에, 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림 또는 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로 화합한 스트림에서 페놀의 일부를 회수하기 위하여, 상기 화합한 스트림을 혼합 할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계, 여기에서 상기 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림은 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (AMS) 가운데 적어도 하나를 포함하고; 그리고 나서

(3) 페놀을 스트리핑 해내고 남은(phenol depleted stripped) BPA 폐기물 스트림 또는 페놀을 빼내고 남은 화합한(phenol depleted combined) 스트림을, 액상 스트림으로서, 상기 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로부터 분리하는 단계; 및

(4) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 만들기 위하여, 추출, 증류, 흡수 또는 이들의 조합에 의해 단계 (3) 으로부터의 액상 스트림으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 추가로 회수하는 단계; 또는

(f2) 다음의 단계들에 의해, 단계 (a) 로부터의 액상 폐기물 스트림을 갖는 페놀/BPA 폐기물 스트림과 단계 (c) 로부터의 제1 스트림으로부터 페놀과 가능하게는 아세톤을 회수하는 단계:

(1) 단계 (c) 로부터의 제1 스트림에서 임의의 휘발성 황 화합물을 스트리핑 하는(stripping) 단계;

(2) 화합된 폐기물 스트림을 형성하기 위하여 단계 (1) 과 (a) 로부터의 폐기물 스트림들을 화합하는(combining) 단계; 및

(3) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 생산하기 위하여 추출, 증류, 흡수, 또는 이들의 조합에 의하여 단계 (2) 로부터의 화합된 폐기물 스트림으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 회수하는(recovering) 단계; 및

(g) 단계 (f1) 또는 (f2) 에서 단계 (a) 및/또는 (b) 까지의 상기 회수된 페놀 및/또는 아세톤 생성물을 회수하고 재생하는(recovering and reclying) 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계 (a) 의 페놀/아세톤 생성 공정은 업스트림 페놀/아세톤 플랜트 또는 업스트림 하이드로퍼록사이드 분리(cleavage) 공정 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 단계 (f2) 의 단계 (2)로부터의 화합된(combined) 폐기물 스트림은 단계 (3) 에서의 실질적인 페놀 회수 이전에 적어도 일부의 아세톤을 회수하기 위해 증류되는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 8

BPA를 생산하기 위한 공정에 있어서:

(1) 쿠민을 포함하는 알킬화 유출물을 만들어내기 위하여 벤젠과 C_3 알킬화제를 반응 구역에서 알킬화 조건 하에서 알킬화 촉매와 접촉시키는 단계;

(2) 쿠민 하이드로퍼록사이드를 생산하기 위해 단계 (1) 로부터의 쿠민을 산화시키는 단계;

(3) 페놀, 아세톤, 물, 반응하지 않은 쿠민 및 다른 반응 부산물들을 포함하는 정제되지 않은 생성

물 스트림을 생산하기 위하여 단계 (2) 로부터의 쿠민 하이드로퍼록사이드를 분리시키는 단계;

(4) 페놀과 아세톤을 회수하고 물, 회수되지 않은 페놀, 회수되지 않은 아세톤 및 다른 반응 부산물들을 포함한 폐기물 스트림을 생산하기 위해 단계 (3) 으로부터의 정제되지 않은 생성물 스트림을 처리하는 단계;

(5) 정제되지 않은 BPA 생성물, 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진체, 응축한 물, 및 다른 반응 부산물들을 포함하는 반응 생성물 스트림을 형성하기 위하여, 산성 촉매가 존재하는 환경하에서, 가능하게는 산성 촉매에 균일하게 섞었거나 비균일하게 결합한 보조촉매제 또는 촉진제가 존재하는 환경하에서, 아세톤을 초과 화학량적인 페놀과 같이 반응하는 단계;

(6) 물, 일부 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진제, 단계 (5) 에 존재한다면 그 유도체들, 및 적어도 일부의 BPA 폐기물 스트림을 구성하는 다른 반응 부산물들을 포함하는 제1 스트림 및 일부 반응하지 않은 페놀을 갖는 제2 스트림을 증류하여 제거하기 위하여 단계 (5) 로부터의 반응 생성물 스트림을 단일 또는 복수의 단계를 거쳐 증류하는 단계, 여기에서 다운스트림을 BPA 정제 단계로 보내는 동안, 상기 정제 단계는 하나 이상의 고체-액체 분리 및 세척 단계를 포함하고, 결과물인 농축된 BPA 페놀릭 피드 스트림은 가장 중요하게는 BPA 및 부산물이 농축되어 있는 페놀로 구성되며;

(7) 단계 (6) 의 농축된 BPA 페놀릭 피드 스트림의 결정화에 의해 정제된 BPA를 생산하는 단계; 및

(8) 최종 세척된 BPA-페놀 부가물, 최종 스펜트 세척 및 최종 모액을 생산하기 위해, 고체-액체 분리법에 의해 단계 (7) 의 정제된 BPA 결정을 분리하고, 후속 결정화, 고체-액체 분리, 및 세척 단계들로부터의 적어도 일부의 제2 스트림 또는 스펜트 세척 또는 모액을 포함하는 세척 스트림으로 단일 또는 복수의 단계를 거쳐 세척하는 단계;

(9a) 다음의 단계들에 의해, 단계 (6) 의 제1 스트림을 갖는 BPA 폐기물 스트림으로부터 페놀 및 가능하게는 아세톤을 회수하는 단계:

(i) BPA 폐기물 스트림에서 임의의 휘발성 황 화합물을 스트리핑 하는(stripping) 단계;

(ii) 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림을 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계, 또는 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림을 단계 (4) 로부터의 액상 폐기물 스트림의 일부를 갖는 페놀 폐기물 스트림과 화합한(combining) 후에, 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림 또는 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로 화합한 스트림에서 페놀의 일부를 회수하기 위하여, 상기 화합한 스트림을 혼합 할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계, 여기에서 상기 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림은 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (AMS) 가운데 적어도 하나를 포함하고; 그리고 나서

(iii) 상기 페놀을 스트리핑 해내고 남은(phenol depleted stripped) BPA 폐기물 스트림 또는 상기 페놀을 빼내고 남은 화합한(phenol depleted combined) 스트림을, 액상 스트림으로서, 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로부터 분리하는(separating) 단계; 및

(iv) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 만들기 위하여, 추출, 증류, 흡수 또는 이들의 조합에 의해 단계 (iii) 으로부터의 액상 스트림으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 추가로 회수하는 단계; 또는

(9b) 다음의 단계들에 의해, 단계 (4) 로부터의 폐기물 스트림을 갖는 페놀/BPA 폐기물 스트림과 단계 (6) 로부터의 제1 스트림으로부터 페놀과 가능하게는 아세톤을 회수하는 단계:

(i) 단계 (6) 으로부터의 제1 스트림에서 임의의 휘발성 황 화합물을 스트리핑 하는(stripping) 단계;

(ii) 화합된 폐기물 스트림을 형성하기 위하여 단계 (i) 로부터의 스트리핑 된 제1 스트림과 단계 (4) 로부터의 폐기물 스트림들을 화합하는(combining) 단계; 및

(iii) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 생산하기 위하여 추출, 증류, 흡수, 또는 이들의 조합에 의하여 단계 (ii) 로부터의 화합된 폐기물 스트림으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 회수하는 단계; 및

(10) 단계 (9a) 또는 (9b) 에서 단계 (4) 및/또는 (5) 까지의 상기 회수된 페놀 및 아세톤 결과물을 회수하고 제공하는(recovering and feeding) 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 C_3 알킬화제는 탄소 원자 3개인 하나 이상의 가용한 알킬화 지방성 화합물 그룹 또는 이들의 혼합물을 갖는 지방성 또는 방향족 유기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (1) 에서 생성된 상기 알킬화 유출물은 폴리이소프로필벤젠을 포함하고, 상기 공정은 쿠민을 생산하기 위하여 트랜스알킬화 촉매가 존재하는 상황에서 상기 폴리이소프로필벤젠을 벤젠과 접촉시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 산화 단계 (2) 는 산화 촉매가 존재하는 상황에서 실행되는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서, 염기 완화제(a basic buffering agent)가 산화 단계 (2) 에 첨가되는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (1), (2) 또는 (3) 가운데 적어도 하나는 촉매 증류에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 14

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (9b) 에서 단계 (ii) 로부터의 화합된(combined) 폐기물 스트림은 단계 (iii) 에서 페놀을 실질적으로 회수하기 전에 적어도 일부의 아세톤을 회수하기 위하여 증류되는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 15

BPA를 생산하기 위한 공정에 있어서, 정제되지 않은 BPA 생성물을 포함하는 반응 생성물 스트림을 형성하기 위하여 산성 조건에서, 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진제가 존재하는 상황에서, 아세톤을 초과 화학량적인 페놀과 반응시키는 BPA 생성 공정 단계를 포함하고, 일부의 페놀과 가능하게는 아세톤은 업스트림 페놀/아세톤 생성 공정 및 BPA 생성 공정 단계에 의해 만들어진 폐수 스트림으로부터 회수되어 재생된 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 업스트림 페놀/아세톤 생성 공정은 업스트림 쿠민 하이드로퍼록사이드 분리 공정 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 BPA 생산 공정.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] [0001] 본 발명은 비스페놀-A (BPA)를 생산하기 위한 개량된 공정에 관한 것이다. BPA는 폴리카보네이트, 기타 엔지니어링 열가소성 물질, 및 에폭시 수지 제조에 사용되는 상업적으로 중요한 화합물이다. 특히 폴리카보네이트에 적용할 때에는 완성품에서 광학적인 투명성과 색깔에 대한 엄격한 요구사항 때문에 고순도 BPA가 요구된다. 따라서, 해당 기술 분야에 숙련된 이들은 경제적으로 좀 더 효율적인 공정으로 BPA의 상품의 질을 개선하기 위해 지속적인 노력을 경주해 왔다. 본 발명은 고순도의 BPA를 개선된 수율로 생산해내기 위한 더 경제적인 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] [0002] BPA 및 그 제조방법은 미합중국 특허 제4,950,805호 (이이무로 등); 미합중국 특허 제5,345,000호 (모

리야 등); 및 미합중국 특허 제6,806,394호 (에비트 등) 에 기술되어 있으며, 상기 특허의 내용은 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0003] [0003] BPA는 산성 촉매를 써서 아세톤과 페놀을 액화함으로써 상업적으로 생산되는데, 실제로 페놀을 가장 많이 소비하는 곳이 BPA 생산이다. 현재, 페놀 생산에 가장 공통적으로 쓰이는 공정은 4단계 공정인데, 제1 단계는 쿠민을 만들기 위해 프로필렌으로 벤젠을 알킬화하는 과정을 포함하고, 다음으로 쿠민을 대응하는 하이드로퍼록사이드로 산화하는 과정을 거치고, 동일 몰량의 페놀과 아세톤을 다른 반응 부산물과 함께 생산하기 위해 하이드로퍼록사이드를 분리 과정을 거친 다음, 아세톤과 페놀을 다른 원하지 않는 반응 부산물로부터 분리하고 또 서로에게서 분리하고 정제하기 위한 일련의 단계를 거치게 되는데, 이 과정에서 물, 회수되지 않은 페놀, 회수되지 않은 아세톤, 및 다른 반응 부산물들로 이루어진 폐기물이 생성된다.

[0004] [0004] BPA 생산은 2몰의 페놀과 1몰의 아세톤을 소비하여 1몰의 BPA와 1몰의 물을 만들어 낸다. 후속 공정 단계에서는, 물은 공정에서 제거되고 BPA는 정제된다. 본 발명에 따르면, 소요되는 페놀의 일부는 쿠민으로부터 만들고 다른 일부는 페놀/아세톤 생산 공정, 예를 들면 하이드로퍼록사이드 분리, 및 BPA 생산 공정으로부터 나오는 액상 폐기물로부터의 페놀 회수의 효율적인 집적에 의해 만드는데, 이 전체 공정은 경제적 환경친화적으로 개선된다. 예를 들어 하이드로퍼록사이드 분리 단계 및 BPA 생산 단계로부터 나오는 가공되지 않은 생산물에서 페놀과 아세톤을 분리 정제하는 일련의 단계들로부터 나오는 액상 폐기물에서 회수된 페놀은 BPA 생산에 있어서 페놀의 총 소비를 줄이기 위하여 아세톤과의 반응에 사용하기 위해 정제되고 재생된다.

[0005] [0005] 공정 폐기물로부터 페놀을 제거하기 위한 다양한 공정들이 개시된다. 미국특허 제3,963,610호는 쿠민을 추출용 용제로 사용하는 쿠민 공정에 의한 페놀 제조에서 발생하는 폐기 용수로부터 페놀을 제거하기 위한 공정을 개시하고 있다. 미국특허 제6,071,409호는 페놀을 제거하기 위한 제3의 아밀 에테르(a tertiary amyl ether) 추출용 용제를 사용하는 추출 공정을 유사하게 개시한다. 미국특허 제5,344,528호는 페놀 공장에서 나오는 폐기 용수 스트림으로부터 증류에 의해 페놀을, 그 스트림을 생물학적인 폐기 처리 시설로 보내기 전에 가능한 한 많은 페놀을 제거할 목적으로, 제거하기 위한 공정을 개시한다. 미국특허 제6,824,687호는 페놀/아세톤 공장으로부터 나오는 폐기 용수로부터 페놀을 제거하기에 적합한 공정을 개시한다.

[0006] [0006] 유럽특허 제0758636 B1호는 유기 용제를 쓰는 역류 추출 과정을 사용한 다음, 라피네이트를 폴리스티렌 수지로 채워진 흡수 유닛을 통과시킴으로써 BPA 공정 폐기 용수 스트림으로부터 페놀과 기타 다른 추출물과 결과물을 제거하기 위한 2단계 공정을 개시한다. 미국특허 제6,922,345 B2호는 메틸 이소부틸 케톤, 아니솔 및 선택적으로 메시틸렌의 혼합 용제 추출제를 사용하여 BPA 공정으로부터 나오는 폐기 용수로부터 페놀을 추출하는 공정을 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 경제적으로 좀 더 효율적인 공정으로 BPA의 상품의 질을 개선하고, 고순도의 BPA를 개선된 수율로 생산해내기 위한 더 경제적인 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] [0007] 본 발명은 예를 들면 페놀/아세톤 공정 단계 또는 업스트림 쿠민 하이드로퍼록사이드 분리 공정 단계 및 비스페놀-A를 생산하기 위하여 아세톤과 반응시키기 위한 비스페놀-A 생산 단계와 같은 페놀/아세톤 생산 공정으로부터 흘러 나오는 폐수 스트림으로부터 페놀의 회수, 정화, 및 재생을 간단하고 경제적인 방법으로 가능케 한다. 따라서 본 발명은 비스페놀-A 생산에서 페놀의 전체적인 소비를 감소시킨다.

[0009] [0008] 따라서, 본 발명의 한 측면은 BPA 생산을 위한 개량된 공정을 제공한다. 그 개량된 공정은 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진제가 있는 상황에서 정제하지 않은(crude) BPA 생성물을 포함한 반응 생성물 스트림을 만들어 내기 위하여 아세톤을 산성 조건 하에서 초과 화학량적인(stoichiometric excess) 페놀과 반응시키는 단계를 포함하며, 여기에서 일부의 페놀 및, 바람직하다면, 아세톤은 업스트림 페놀/아세톤 생산 공정, 예를 들면 쿠민 하이드로퍼록사이드 분리 공정 단계 및 BPA 생산 공정에 의해 만들어진 폐기 용수 스트림으로부터 회수된 페놀/아세톤을 포함한다.

[0010] [0009] 다른 측면에서, 본 발명은 BPA 생산을 위한 개량된 공정에 관한 것으로서, 다음과 같은 단계를 포함한다:

[0011] (a) 페놀/아세톤 생산 공정, 예를 들면 물, 회수되지 않은 페놀 및 다른 반응 부산물을 포함하는 액상 폐기물 스트림을 만들어내는 업스트림 쿠민 하이드로퍼록사이드 분리 공정 단계에 의해 생산된 페놀과 아세톤을 포함하는 정제되지 않은 생성물 스트림으로부터 페놀과 아세톤을 회수하는 단계;

[0012] (b) 정제되지 않은 BPA 생성물, 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 보조촉매제(cocatalyst) 또는 촉진제, 응축된 물, 및 다른 반응 부산물들을 포함한 반응 생성물 스트림을 생성하기 위하여, 산성 촉매가 존재하는 상황에서, 가능하게는 산성 촉매에 균일하게 첨가되거나 비균일하게 결합된 티올(thiol) 화합물과 같은 보조촉매제 또는 촉진제가 존재하는 상황에서, 단계 (a) 로부터의 일부 아세톤과 단계 (a) 로부터의 일부 페놀과 같은, 초과 화학량적인 페놀과 아세톤을 반응시키는 단계;

[0013] (c) 물, 일부 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진제 또는 단계 (b) 에 존재한다면 그 유도체들, 및 BPA 폐기물 스트림을 구성하는 다른 반응 부산물들을 포함하는 제1 스트림 및 일부 반응하지 않은 페놀을 갖는 제2 스트림을 증류하여 제거하기 위하여 단계 (b) 로부터의 반응 생성물 스트림을 단일 또는 복수의 단계를 거쳐 증류하는 단계; 여기에서 다운스트림을 BPA 정제 단계로 보내는 동안, 상기 정제 단계는 하나 이상의 고체-액체 분리 및 세척 단계를 포함하고, 결과물인 농축된 BPA 페놀 피드 스트림은 가장 중요하게는 BPA 및 부산물이 농축되어 있는 페놀로 구성되며;

[0014] (d) 단계 (c) 의 농축된 BPA 페놀릭 피드 스트림의 결정화에 의해 정제된 BPA를 생산하는 단계; 및

[0015] (e) 최종 세척된 BPA-페놀 부가물, 최종 스펜트 세척 및 최종 모액을 생산하기 위해, 고체-액체 분리법, 예를 들어 원심법 또는 여과법에 의해 단계 (d) 의 정제된 BPA 결정을 분리하고, 후속 결정화, 고체-액체 분리, 및 세척 단계들로부터의 적어도 일부의 제2 스트림 또는 스펜트 세척(spend wash) 또는 모액을 포함하는 세척 스트림으로 단일 또는 복수의 단계를 거쳐 세척하는 단계.

[0016] [0010] 다른 실시예들에 있어서는, 본 발명의 공정은 다음 단계들을 포함할 수 있다:

[0017] (f1) 다음의 단계들을 포함하는, 제1 스트림을 갖는 BPA 폐기물 스트림으로부터 페놀 및 가능하게는 아세톤을 회수하는 단계:

[0018] (1) BPA 폐기물 스트림에서 임의의 휘발성 황 화합물을 스트리핑하는(stripping) 단계;

[0019] (2a) 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림을 혼합할 수 없는(immiscible) 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계; 여기에서 상기 접촉할 수 없는 탄화수소 스트림은 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (AMS) 가운데 적어도 하나를 포함한다; 또는

[0020] (2b) 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림을 단계 (a) 로부터의 액상 폐기물 스트림의 일부를 갖는 페놀 폐기물 스트림과 화합시킨(combining) 후에, 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림 또는 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로 화합한 스트림에서 페놀의 일부를 회수하기 위하여, 상기 화합한 스트림을 혼합 할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계; 여기에서 상기 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림은 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (AMS) 가운데 적어도 하나를 포함한다; 그리고 나서

[0021] (3) 상기 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로부터의 액상 스트림인 페놀을 스트리핑 해내고 남은(the phenol depleted stripped) BPA 폐기물 스트림 또는 페놀을 빼내고 남은 화합한 스트림을 분리하는(separating) 단계; 및

[0022] (4) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 만들기 위하여, 추출, 증류, 흡수 또는 화합에 의해 단계 (3) 으로부터의 액상 스트림으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 추가로 회수하는 단계; 또는

[0023] (f2) 단계 (a) 로부터의 액상 폐기물 스트림을 갖는 페놀/BPA 폐기물 스트림과 단계 (c) 로부터의 제1 스트림으로부터 페놀과 가능하게는 아세톤을 회수하는 다음의 단계들을 포함하는 단계:

[0024] (1) 단계 (c) 로부터의 제1 스트림에서 임의의 휘발성 황 화합물을 스트리핑 하는(stripping) 단계;

[0025] (2) 화합된(combined) 폐기물 스트림을 형성하기 위하여 단계 (1) 과 (a) 로부터의 폐기물 스트림들을 화합하는(combining) 단계; 및

[0026] (3) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 생산하기 위하여 추출, 증류, 흡수, 또는 이들의 조합에 의하여 단계 (2) 로부터의 화합된 폐기물 스트림으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 회수하는 단계; 및

[0027] (g) 단계 (f1) 또는 (f2) 에서 단계 (a) 및/또는 (b) 까지의 회수된 페놀 및/또는 아세톤 결과물을 회수하고 재생하는(recovering and recycling) 단계.

[0028] [0011] 위 단계 (a)에서, 회수된 페놀과 아세톤은 페놀/아세톤 생산 공정으로부터 나온 것일 수 있다. 그 페놀/아세톤 생산 공정에서는 페놀, 아세톤, 쿠민, 물, 및 쿠민 하이드퍼록사이드의 분리로부터 나오는 다른 부산물들을 포함하는 정제되지 않은 생성물 스트림을 만들기 위해 쿠민 하이드로퍼록사이드가 반응하며, 그리고 물, 회수되지 않은 페놀, 회수되지 않은 아세톤, 및 쿠민 하이드로퍼록사이드의 분리로부터의 다른 수용성 부산물을 포함하는 폐기물 스트림도 생산된다.

[0029] [0012] 위의 단계 (f1) 및 (f2) 에서, BPA 폐기물 스트림 또는 페놀/BPA 폐기물 스트림은 단계 (b) 에서 단계 (e)까지의 BPA 공정으로부터 나온 페놀과 물을 포함하는 다른 폐기물 스트림을 추가로 포함할 수 있다.

[0030] [0013] 위의 단계 (f1) 에서, 단계 (3) 에서의 액상 스트림은 5 wt% 페놀 이하, 바람직하게는 2 wt% 페놀 이하를 가지고 있다.

[0031] [0014] 단계 (f1) 및/또는 (f2) 에서 사용된 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림은 임의의 상업적인 공정에서, 바람직하게는 단계 (a)와 같은 페놀/아세톤 생산 공정에서 얻어질 수 있는데, 이는 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (AMS) 를 포함할 수 있다. 한 실시예에서, 단계 (f1) 에 사용된 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림은 단계 (a) 의 페놀/아세톤 생산 공정으로부터 얻어진다. 다른 측면에서, 본 발명은 BPA를 생산하기 위한 개량된 공정에 관한 것이며, 다음과 같은 단계들을 포함한다:

[0032] (1) 쿠민을 포함하는 알킬화 유출물(alkylation effluent)을 만들어내기 위하여 벤젠과 C_3 알킬화제, 예를 들어 프로필렌, 이소프로파놀 또는 프로필 클로라이드를 반응 구역에서 알킬화 조건 하에서 알킬화 촉매와 접촉시키는 단계;

[0033] (2) 대응하는 하이드로퍼록사이드를 생산하기 위해 단계 (1) 로부터의 쿠민을 산화시키는 단계;

[0034] (3) 페놀, 아세톤, 물, 반응하지 않은 쿠민 및 다른 반응 부산물들을 포함하는 정제되지 않은(crude) 생성물 스트림을 만들기 위하여 단계 (2) 로부터의 하이드로퍼록사이드를 분리시키는(cleaving) 단계;

[0035] (4) 페놀과 아세톤을 회수하고 물, 회수되지 않은 페놀, 회수되지 않은 아세톤 및 다른 반응 부산물들을 포함한 폐기물 스트림을 생산하기 위해 단계 (3) 으로부터의 정제되지 않은 생성물 스트림을 처리하는 단계;

[0036] (5) 정제되지 않은 BPA 생성물, 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진체, 응축한 물, 및 다른 반응 부산물들을 포함하는 반응 생성물 스트림을 형성하기 위하여, 산성 촉매가 존재하는 환경하에서, 가능하게는 산성 촉매에 균일하게 섞었거나 비균일하게 결합한 티올(thiol) 화합물과 같은 보조촉매제 또는 촉진제가 존재하는 환경하에서, 아세톤을 초과 화학량적인 페놀과, 단계 (4) 로부터의 아세톤의 일부와 단계 (4) 에서와 같은 페놀과 같이 반응하는 단계;

[0037] (6) 물, 일부 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진제, 단계 (5) 에 존재한다면 그 유도체들, 및 적어도 일부의 BPA 폐기물 스트림을 구성하는 다른 반응 부산물들을 포함하는 제1 스트림 및 일부 반응하지 않은 페놀을 갖는 제2 스트림을 증류하여 제거하기 위하여 단계 (5) 로부터의 반응 생성물 스트림을 단일 또는 복수의 단계를 거쳐 증류하는 단계; 여기에서 다운스트림을 BPA 정제 단계로 보내는 동안, 상기 정제 단계는 하나 이상의 고체-액체 분리 및 세척 단계를 포함하고, 결과물인 농축된 BPA 페놀 피드 스트림은 가장 중요하게는(essentially) BPA 및 부산물이 농축되어 있는 페놀로 구성되고;

[0038] (7) 단계 (6) 의 농축된 BPA 페놀릭 피드(feed) 스트림의 결정화에 의해 정제된 BPA를 생산하는 단계; 및

[0039] (8) 최종 세척된 BPA-페놀 부가물(adduct), 최종 스펜트(spent) 세척 및 최종 모액(mother liquor)을 생산하기 위해, 고체-액체 분리법, 예를 들어 원심법 또는 여과법에 의해 단계 (7) 의 정제된 BPA 결정을 분리하고(separating), 후속 결정화, 고체-액체 분리, 및 세척 단계들로부터의 적어도 일부의 제2 스트림 또는 스펜트 세척 또는 모액을 포함할 수도 있는 세척 스트림으로 단일 또는 복수의 단계를 거쳐 세척하는 단계.

[0040] 다른 실시예들에 있어서는, 본 발명의 공정은 다음 단계들을 더 포함할 수 있다:

[0041] (9a) 다음의 단계들을 포함하는, 단계 (6)의 제1 스트림을 갖는 BPA 폐기물 스트림으로부터 페놀 및 가능하게는 아세톤을 회수하는 단계:

[0042] (i) BPA 폐기물 스트림에서 임의의 휘발성 황 화합물을 스트리핑 하는(stripping) 단계;

[0043] (ii) 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림을 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계, 또는 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림을 단계 (4) 로부터의 액상 폐기물 스트림의 일부를 갖는 페놀 폐기물 스트림과 화합(combining)한 후에, (i) 로부터의 상기 스트리핑 된 BPA 폐기물 스트림 또는 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로 화합한 스트림에서 페놀의 일부를 회수하기 위하여, 상기 화합한 스트림을 혼합 할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계, 여기에서 상기 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림은 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (AMS) 가운데 적어도 하나를 포함한다; 그리고 나서

[0044] (iii) 페놀을 스트리핑 해내고 남은(the phenol depleted stripped) BPA 폐기물 스트림 또는 페놀을 빼내고 남은 화합한 스트림을, 액상 스트림으로서, 상기 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로부터 분리하는(separating) 단계; 및

[0045] (iv) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 만들기 위하여, 추출, 증류, 흡수 또는 이들의 조합에 의해 단계 (iii) 으로부터의 액상 스트림으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 추가로 회수하는 단계; 또는

[0046] (9b) 단계 (4) 로부터의 폐기물 스트림을 갖는 페놀/BPA 폐기물 스트림과 단계 (6) 로부터의 제1 스트림으로부터 페놀과 가능하게는 아세톤을 다음의 단계들에 의해 회수하는 단계:

[0047] (i) 단계 (6) 으로부터의 제1 스트림에서 임의의 휘발성 황 화합물을 스트리핑 하는(stripping) 단계;

[0048] (ii) 화합된(combined) 폐기물 스트림을 형성하기 위하여 단계 (i) 로부터의 스트리핑 된 제1 스트림과 단계 (4) 로부터의 폐기물 스트림들을 화합하는(combining) 단계; 및

[0049] (iii) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 생산하기 위하여 추출, 증류, 흡수, 또는 이들의 조합에 의하여 단계 (ii) 로부터의 화합된 폐기물 스트림으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 회수하는 단계; 및

[0050] (10) 단계 (9a) 또는 (9b) 에서 단계 (4) 및 (5) 까지 회수된 페놀 및/또는 아세톤 결과물을 회수하고 제공하는 단계.

[0051] [0015] 단계 (9a)(ii) 및/또는 (9b)(ii) 에서 사용된 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림은 임의의 상업적인 공정에서, 바람직하게는 단계 (4) 와 같은 페놀/아세톤 생산 공정에서 얻어질 수 있는데, 이는 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (AMS) 를 포함할 수 있다. 한 실시예에서, 단계 (9a)(ii) 에 사용된 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림은 단계 (4) 의 페놀/아세톤 생산 공정으로부터 얻어진다.

[0052] [0016] 용이하게는, 위의 단계 (1)에서의 상기 C_3 알킬화제는 프로필렌 또는 이소프로파놀을 포함한다.

[0053] [0017] 위의 단계 (1) 에서의 C_3 알킬화제는 제올라이트 베타, 파우자사이트(faujasite), 모더나이트(mordenite), MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 및 이들의 혼합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 분자체(molecular sieve)를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 분자체는 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 및 이들의 혼합으로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0054] [0018] 한 실시예에서, 위의 접촉 단계 (1) 은 적어도 부분적으로 액체 상태 조건 하에서 실행된다. 용이하게는, 그 알킬화 조건은 약 250℃까지의 온도, 약 250기압 (25,000kPa) 까지의 압력, 벤젠-C_3 알킬화제, 예를 들어 프로필렌, 약 0.5/1에서 약 30/1까지의 몰비, 및 약 0.1/hr^{-1}에서 약 250/hr^{-1}의 범위를 갖는 프로필렌과 같은 알킬화제에 기초한 벤젠 중량 공간 시속 (WHSV)를 포함한다.

[0055] [0019] 한 실시예에서, 단계 (1)에서 생산된 알킬화 유출물은 폴리이소프로필벤젠을 포함하고, 상기 공정은 쿠민을 생산하기 위해서 트랜스알킬화 촉매가 존재하는 상황에서 상기 폴리이소프로필벤젠을 벤젠과 접촉시키는 단계를 더 포함한다. 용이하게는, 트랜스알킬화 촉매는 제올라이트 베타, 파우자사이트, 모더나이트, USY, MCM-22, MCM-68, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 및 이들의 혼합으로 구

성된 그룹으로부터 선택된 분자체(molecular sieve)를 포함할 수 있다.

[0056] [0020] 위의 산화 단계 (2)는 촉매가 존재하는 상황하에서 실행될 수도 있고 아닐 수도 있는데, 촉매는 균일한 촉매 또는 더 바람직하게는 비균일한(heterogeneous) 촉매일 수 있다. 용이하게는, 상기 산화 단계 (2) 는 약 60℃에서 약 200℃까지의 온도와 약 0에서 약 1000kPa 까지의 압력에서 실행될 수 있다.

[0057] [0021] 용이하게는, 위의 상기 분리(cleaving) 단계 (a)와 (3)은 산성 촉매가 존재하는 상황하에서 실행되며, 그 촉매는 균일한 촉매 또는 더 바람직하게는 비균일한 촉매일 수 있다. 분리 단계 (a) 와 (3) 은 약 20℃에서 약 150℃ 사이, 예를 들어 약 40℃에서 약 120℃ 사이의 온도와 약 0에서 약 7000kPa 사이, 예를 들어 약 100에서 2860kPa 사이의 압력, 그리고 약 0.1에서 약 100/hr^{-1} 사이, 예를 들어 약 1에서 약 50/hr^{-1} 사이의 하이드로퍼록사이드에 기반한 액체 공간 시속 (LHSV) 에서 실행된다.

[0058] [0022] 위의 단계 (b) 와 (5) 를 위한 적절한 촉매는 황산과 염화수소와 같은 무기 및 유기 산, 양이온 교환 수지를, 선택적으로는 알킬 머캡탄(mercaptan)과 같은 티올 촉진제를 포함한 보조촉매제 또는 촉진제과 함께, 포함한다. 제한적이지 않은 예로서, 단계 (b) 와 (5) 의 응축 반응은 첨가 촉진제의 존재하에서, 실행될 수 있는데, 그 제한적이지 않은 예로서는 메틸 머캡탄, 에틸 머캡탄, 2,2-비스 (메틸티오) 프로판, 및 머캡토카보실산, 예를 들어 머캡토프로피온산 등이 포함된다. 역시 제한적이지 않은 추가 예로서는, 단계 (b) 와 (5) 의 응축 반응은, 머캡토알킬피리딘 또는 머캡토알킬라민에 포함되어 있는 네 개로 이루어진(quaternary) 아민 그룹에 이온 결합되어 있는 수지를 포함하여, 촉진제-결합된(promoter-bound) 수지를 포함하는 첨가 촉진제가 존재하는 상황하에서 실행될 수 있는데, 머캡토알킬라민은 대부분의 경우 2,2 디메틸티오졸리딘의 가수분해로 추출된 2-머캡토에틸라민이다.

[0059] [0023] 용이하게는, 접촉 단계 (1)과, 산화 단계(2), 그리고 분리 단계 (a) 와 (3) 의 적어도 하나, 바람직하게는 각각은 촉매 증류에 의해 수행될(effected) 수 있다.

[0060] [0024] 위의 단계 (9a) 와 단계 (9b) 에서, 페놀/BPA 폐기물 스트림은 단계 (5)에서 단계 (8)까지의 BPA 공정으로부터 도출된 페놀과 물을 포함하는 다른 폐기물 스트림을 더 포함할 수 있다.

[0061] [0025] 위의 단계 (9a)에서, 단계 (iii) 에서의 액상 스트림은 5wt% 이하, 바람직하게는 2wt% 이하의 페놀을 함유하고 있다.

발명의 효과

[0062] 본 발명에 따르면, 페놀/아세톤 공정 단계 또는 업스트림 쿠민 하이드로퍼록사이드 분리 공정 단계 및 비스페놀-A를 생산하기 위하여 아세톤과 반응시키기 위한 비스페놀-A 생산 단계와 같은 페놀/아세톤 생산 공정으로부터 흘러 나오는 폐수 스트림으로부터 페놀의 회수, 정화, 및 재생을 간단하고 경제적인 방법으로 수행할 수 있다. 따라서 본 발명은 비스페놀-A 생산에서 페놀의 전체적인 소비를 감소시킨다.

도면의 간단한 설명

[0063] 도 1은 본 발명에서 사용하기 위한 페놀 회수 시스템 실시예를 도시한다.

도 2는 본 발명에서 사용하기 위한 다른 페놀 회수 시스템 실시예를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] [0026] 본 명세서에 인용된 모든 특허, 특허 출원, 검사 과정, 우선권 서류, 기사, 출판물, 매뉴얼, 및 다른 문서들은 본 발명과 일관성이 없지 않는 한, 그리고 그같은 병합이 허용되는 관할구역 안에서는 본 명세서에 포함된다.

[0065] [0027] 본 명세서에서 수치 하한값과 수치 상한값이 사용되는 경우, 임의 최소 한계치와 임의 최대 한계치 사이의 범위가 상정된다.

[0066] [0028] 본 명세서에서 사용된 것과 같이, "프레임워크 타입"이란 용어는 "아틀라스 오브 제올라이트 프레임워크 타입스(Atlas of Zeolite Framework Types)" 2001에 기술된 의미로 사용된다.

[0067] [0029] 본 명세서에 사용되었듯이, 주기율표 그룹을 위한 번호 매김은 '케미컬 앤드 엔지니어링 뉴스' (Chemical and Engineering News) 63(5), 27 (1985) 에서와 같이 사용된다.

[0068] [0030] 본 명세서에 사용된 “휘발성 황 화합물” 또는 “휘발성 황 화합물들”이란 용어는 적어도 하나의 황 원자를 포함하고, 그것의 순수한 형태에서, 101.3 kPa-a에서 90℃ 이하, 80℃ 이하, 70℃ 이하, 50℃ 이하, 10℃ 이하, 5℃ 이하, 1℃ 이하, 0℃ 이하와 같이 100℃ 이하의 끓는점을 갖는 화학적인 화합물을 의미한다. 본 명세서에 사용된 “휘발성 탄화수소” 또는 “휘발성 탄화수소들”이란 용어는 황 원자를 포함하지 않고 적어도 하나의 탄소 원자 및 그것의 순수한 형태에서 101.3 kPa-a에서 90℃ 이하, 80℃ 이하, 70℃ 이하, 50℃ 이하, 10℃ 이하, 5℃ 이하, 1℃ 이하, 0℃ 이하와 같이 100℃ 이하의 끓는점을 갖는 화학적인 화합물을 의미한다.

[0069] [0031] 본 발명은 BPA를 생산하기 위한 개량된, 경제적으로 통합된 공정에 대한 것이다. 상기 공정의 한 측면은 BPA 생산에 필요한 아세톤과 일부 페놀의 소스로서 쿠민을 사용하고, 페놀 생산 공정, 예를 들어 페놀/아세톤 공장 또는 업스트림 쿠민 하이드로퍼록사이드 분리 공정 단계의 폐기물 스트림으로부터 페놀을 제거하기 위한 페놀 회수 시스템, 및 생물학처리 시설에 또는 자연환경에 직접 방출하기에 적합한 액상 폐기물 스트림을 만들기 위한 BPA 생산 공정을 채택한다. 폐기물 스트림으로부터 제거되어 회수된 페놀은 페놀/아세톤 생산 공정 및/또는 BPA 생산에 필요한 페놀을 보충하기 위한 아세톤/페놀 반응 공정 단계에 대해 재생을 위한 충분한 순도를 갖는다.

[0070] [0032] 프로필렌과 같은 C_3 알킬화제를 가지고 벤젠을 알킬화하여 쿠민을 생산한다. 쿠민은 분류방법에 의해 적절하게 정제된다. 그리고 나서, 정제된 쿠민은 쿠민 하이드로퍼록사이드로 산화되고, 이는 뒤이어 페놀과 아세톤으로 분해된다.

[0071] [0033] 분리(cleavage) 생성물들을 분류하여(fractionation) 페놀과 아세톤 생성물 스트림을 생산하는데, 이는 원하는 BPA를 생산하기 위하여 나중에 반응하게 된다.

[0072] **쿠민 생성 (Cumene Production)**

[0073] [0034] 쿠민을 생산하기 위한 알킬화 단계에 채용된 벤젠은 상업적으로 이용가능한 임의의 벤젠 공급 재료일 수 있지만, 바람직하게는 적어도 99wt%의 순도를 갖는다.

[0074] [0035] 쿠민을 생산하기 위한 알킬화 단계에서 채용된 알킬화제는 하나 이상의 이용가능한, 벤젠과 반응할 수 있고 3개의 탄소 원자를 가진 알킬화 지방성 그룹을 갖는 임의의 지방성(aliphatic) 또는 방향성(aromatic) 유기 화합물일 수 있다. 적절한 C_3 알킬화제의 예는 프로필렌; n-프로파놀과 같은 알코올 (모모알코올, 디알코올, 트리알코올 등등 포함); 프로피온알데히드와 같은 알데히드; 및 프로필 클로라이드와 같은 프로필 할리드를 포함할 수 있는데, 그 가운데 프로필렌이 특히 바람직하다.

[0075] [0036] 쿠민을 생산하기 위한 알킬화 단계에 채용된 알킬화 촉매는 제올라이트 베타 (미국특허 제3,308,069호에 기술된), 파우자사이트, 디알루미나이즈된 모더나이트를 포함하는 모더나이트, 분자체(molecular sieve)의 MCM-22족(family) 구성원 및 그 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나의 분자체를 포함한다. MCM-22족 분자체들은 MCM-22 (미국특허 제4,954,325호에 기술된), PSH-3 (미국특허 제4,439,409호에 기술된), SSZ-25 (미국특허 제4,826,667호에 기술된), ERB-1 (유럽특허 제0293032호에 기술된), ITQ-1 (미국특허 제6,077,498호에 기술된), ITQ-2 (미국특허 제6,231,751호에 기술된), ITQ-30 (WO 2005-118476에 기술된), MCM-36 (미국특허 제5,250,277호에 기술된), MCM-49 (미국특허 제5,236,575호에 기술된), 및 MCM-56 (미국특허 제5,362,697호에 기술된) 을 포함한다. 바람직한 촉매는 MCM-22족의 것들이다.

[0076] [0037] 알킬화 촉매는 결합되지 않거나 자체결합한(self-bound) 형태인 분자체를 포함할 수 있거나, 다른 안으로는, 분자체는 예를 들어 알루미나와 같은 산화 접합제와 종래의 방법으로 결합될 수 있는데, 이는 최종 알킬화 촉매가 약 2 내지 90 wt% 사이의 분자체를 포함하게 한다.

[0077] [0038] 알킬화 단계는 유기 반응체들, 즉 벤젠과 C_3 알킬화제가, 예를 들어 고정된 층(fixed bed)의 촉매 조성을 포함하는 흐름 반응기에서 또는 촉매 증류 반응기에서와 같은 적절한 반응 영역에서 효과적인 알킬화 조건하에서, 알킬화 촉매와 접촉하도록 실행된다. 그와 같은 조건들은 예를 들어 약 150℃까지, 약 10℃에서 약 125℃까지와 같은 약 250℃까지의 온도; 예를 들어 약 1 내지 30 기압 (100 내지 3,000 kPa) 까지와 같은 약 250 기압 (25,000 kPa) 이하의 압력; 약 0.5/1 에서 약 30/1까지, 예를 들어 약 1/1 에서 약 10/1까지의 몰비를 갖는 예를 들어 프로필렌과 같은 벤젠-알킬화제; 및 약 $0.1hr^{-1}$에서 약 $250hr^{-1}$ 사이, 예를 들어 약 $1hr^{-1}$에서 약 $50hr^{-1}$ 사이의 알킬화제에 기반한 중량 공간 시속 (WHSV) 을 포함한다.

[0078] [0039] 알킬화 반응체는 증기 상태 또는 일부 또는 전부가 액체 상태일 수 있고, 다른 물질과의 고의적인 혼합

물이거나 희석물이 없는 순수한(neat) 상태일 수도 있으며, 또는 예를 들어 수소 또는 질소와 같은 운반 가스 또는 희석제의 도움을 받아 알킬화 촉매 조성물과 접촉하게 할 수 있다. 용이하게는, 알킬화 단계 총 공급물은 500ppm 이하와 같이, 예를 들어 100ppm 이하처럼, 1000ppm 이하의 물을 포함한다. 더우기, 그 총 공급물은 전형적으로는 30ppm 이하와 같은, 예를 들어 3ppm 이하와 같이, 100ppm 이하의 황, 그리고 1ppm이하와 같은, 예를 들어 0.1ppm 이하와 같이, 10ppm 이하의 질소를 포함한다.

[0079] [0040] 비록 알킬화 단계가 쿠민 쪽으로 매우 선택적이었지만, 그 알킬화 반응으로부터 나온 유출물(effluent)은 정상적으로는 반응하지 않은 방향족 공급물과 바람직한 모노알킬화한 물질뿐 아니라 예를 들어 폴리알킬벤젠과 같은 다수의 폴리알킬화 생성물을 포함할 것이다. 반응하지 않은 방향족 공급물은 정상적으로는 증류에 의해 회수되고 알킬화 반응기에 재생 공급된다. 이 증류 과정의 바닥 층은 폴리알킬화 생성물과 다른 무거운 물질들로부터 쿠민 생성물을 분리하기 위하여 추가로 증류된다. 알킬화 반응 유출물에 존재하는 폴리알킬화 생성물의 양에 따라, 바람직한 모노알킬화 물질의 생산을 극대화하기 위하여 폴리알킬화 생성물을 추가 벤젠과 트랜스알킬화하는 것이 바람직할 수도 있다.

[0080] [0041] 추가 벤젠으로 하는 트랜스알킬화는 MCM-22족 촉매, 제올라이트 오메가, 제올라이트 베타, MCM-68 (미국특허 제6,014,018호 참조), 제올라이트 Y, 모더나이트 또는 그 혼합물과 같은 적절한 트랜스알킬화 촉매를 써서, 알킬화 반응기와는 구별되는 트랜스알킬화 반응기에서 행해진다. 트랜스알킬화 반응은 전형적으로는 적어도 부분적으로는 액체 상태 조건에서 실행된다. 적절한 알킬화 조건들은 약 50℃에서 약 500℃까지의 온도; 약 10kPa에서 약 3,500 kPa까지의 압력; 총 공급물에 대해 약 0.5에서 약 500/hr^{-1} 까지의 알킬화제에 기반한 중량 공간 시속; 및 약 0.1/1에서 약 10/1까지의 벤젠/폴리알킬벤젠 중량비를 포함한다.

[0081] **쿠민 산화(Cumene Oxidation)**

[0082] [0042] 위에 기술된 일킬화 단계의 쿠민 생성물은 대응하는 하이드로퍼록사이드를 생산하기 위해 산화된다. 산화 단계는 공기와 같은 산소 함유 기체를 쿠민을 포함하는 액체 상태로 도입함으로써 이루어진다. 이 반응은 촉매가 없는 상태에서 실행될 수 있지만, 코발트, 니켈, 망간, 구리, 철 및 그들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 적어도 하나의 금속에 멜티덴테이트 리간드(multidentate ligands)가 배위결합하는 수용성 킬레이트(chelate) 화합물과 같은 촉매 하에서 산화를 실행함으로써 반응율을 개선할 수 있다 (미국특허 제4,013,725호 참조). 불균질한 혼성 촉매가 사용될 수도 있다. 적절한 혼성 촉매들은 촉매로서, 옥소 (하이드록소) 교합 4핵 망간 복합체(oxo (hydroxo) bridged tetranuclear manganese complex)인 미국특허 제5,183,945호와 미국특허 제5,922,920호에 기술되어 있고, 그에 따르면 촉매가 혼합 금속 코어를 갖는 옥소 (하이드록소) 교합 4핵 금속 복합체를 포함하고 그 금속 코어의 한 금속은 Zn, Cu, Fe, Co, Ni, Mn, 및 그 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 하나의 2가 금속이고 다른 금속은 In, Fe, Mn, Ga, Al, 및 그 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 3가 금속이다. 상기 미국특허들의 모든 개시 내용은 본 명세서의 내용으로 포함된다.

[0083] [0043] 산화 단계를 위한 다른 적당한 촉매들로는, N-하이드록실프탈리미드, 4-아미노-N-하이드록시프탈리미드, 3-아미노-N-하이드록시프탈리미드, 테트라브로모-N-하이드록시프탈리미드, 테트라클로로-N-하이드록시프탈리미드, N-하이드록시헤티미드, N-하이르록시히미미드, N-하이드록시트리멜리티미드, N-하이드록시벤젠-1,2,4-트리카르복시미드, N,N'-디하이드록시(피로멜리틱 디이이미드), N,N'-디하이드록시(벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실릭 디이이미드), N-하이드록시말레이미드, 피리딘-2,3-디카르복시미드, N-하이드록시석시니미드, N-하이드록시(타르타릭 이미드), N-하이드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시미드, 엑소-N-하이드록시-7-옥사바이사이클로[2.2.1]헤프트-5-엔-2,3-디카르복시미드, N-하이드록시-시스-사이클로헥세인-1,2-디카르복시미드, N-하이드록시-시스-4-사이클로헥센-1,2-디카르복시미드, N-하이드록시나프탈리미드 소디엄 솔트 또는 N-하이드록시-o-벤젠디설포니미드와 같은, 미국특허출원공개번호 제2003/0083527호에 기술되어 있고 본 명세서의 내용으로 포함되는, N-하이드록시 치환 사이클릭 이미드들이 있다. 이 물질들은 단독으로 또는 자유 래디칼 개시자가 존재하는 상황하에서 사용될 수 있고, 액체 상태의 균질한 촉매로 사용될 수 있거나, 비균질한 촉매를 제공하기 위한 고체 운반체에 지지될 수 있다.

[0084] [0044] 코민 산화를 위한 적당한 조건은, 예컨대 약 80℃에서 약 120℃까지와 같은, 약 60℃에서 약 200℃까지의 온도; 약 0에서 약 1,000 kPa까지의 압력을 포함한다.

[0085] [0045] 산화 단계 동안에 형성될 수 있는 산성 부산물과 결합하기 위하여 산화 반응에 염기성 완화제를 첨가할 수 있다. 이에 더하여, 염기성 화합물들의 용해를 도울 수 있는, 탄산나트륨과 같은 액상 물질이 도입될 수 있다. 산화 단계에서의 퍼-패스 (per-pass) 변환은 부산물 생성을 최소화하기 위하여 약 50% 이하, 보통은 약 30% 이하로 유지된다. 생성된 하이드로퍼록사이드는 분리 단계 이전에 반응하지 않은 알킬벤젠를 증류 제거함으로써

농축될 수 있다.

[0086] **하이드로퍼록사이드 분리(Hydroperoxide Cleavage)**

[0087] [0046] 산화 단계에서 생성된 쿠민 하이드로퍼록사이드는 페놀과 아세톤을 생산하기 위하여 물과 다른 반응 부산물과 함께 후속적으로 분리된다. 이 분리 반응은, 예를 들어 약 40℃에서 약 120℃까지와 같은, 약 20℃에서 약 150℃까지의 온도; 예를 들어 100에서 2860 kPa까지와 같은, 약 0에서 약 7000 kPa까지의 압력; 및 약 0.1에서 약 100/hr^{-1} 사이, 예를 들어 약 1에서 약 50/hr^{-1} 사이의 하이드퍼록사이드에 기반한 액체 공간 시속 (LHSV)의 액체 상태에서 촉매 하에서 용이하게 실행된다. 하이드로퍼록사이드는 열 제거를 돕기 위하여 예를 들어 쿠민, 페놀 또는 아세톤과 같은 분리 반응에 불활성인 유기용제에 바람직하게 희석된다. 분리 반응은 때때로 촉매 증류 유닛에서, 반응기 및 열교환기 순환 루프에서, 또는 다단계 반응 시스템에서 실행된다.

[0088] [0047] 분리 단계에 채택된 촉매는 균질 촉매 또는 비균질 촉매일 수 있다.

[0089] [0048] 적절한 균질 쿠민 분리 촉매는 황산, 과염소산, 인산, 염화수소산 및 p-톨루엔술포닉 산을 포함한다. 염화제2철, 보론 트리플루오라이드(boron trifluoride), 이산화황, 및 삼산화황도 효과적인 균질 분리 촉매이다. 바람직한 균질 분리 촉매는 황산이다.

[0090] [0049] 쿠민 하이드로퍼록사이드의 분리에 사용하기 위한 적당한 비균질 촉매는 미국특허 제4,490,565호에 기술된 제올라이트 베타; 미국특허 제4,490,566호에 개시된 ZSM-5와 같은 컨스트린트 인덱스(Constraint Index) 1-12 제올라이트; EP-A-492807에 기술된 파우자사이트(faujasite); 미국특허 제6,441,251호에 기술된 예를 들어 MCM-41과 같은 M41S로 알려진 술폰산염-기능화 다공성 결정물질; 미국특허 제4,870,217호에 기술된 스멕타이트 클레이(smectite clays); 미국특허 제4,898,995호에 기술된, 술폰산 기능성을 갖는 이온 교환 수지 또는 12-텅스토포스포릭(tungstophosphoric) 산과 같은, 불활성 토대에서는 실리카, 알루미나, 티타니아, 및/또는 지르코니아와 같은 헤테로폴리 산과 같은 고체 산성 촉매를 포함한다. 분리 단계에 사용하기에 적당한 추가적인 고체 산성 촉매는 미국특허 제6,297,406호에 기술된 세륨 및 예를 들어 지르코늄과 같은 IVB족 금속의 혼합된 산화물을 포함하는 것들뿐 아니라, 미국특허 제6,169,216호에 기술된 것처럼 철 산화물 또는 철과 망간 산화물과 함께 황산화 지르코늄 산화물과 같은 황산화 전이금속 산화물을 포함하는 것들을 포함한다. 위 특허들의 모든 개시 내용은 본 명세서의 개시내용의 일부로서 포함된다.

[0091] [0050] 쿠민 하이드로퍼록사이드 분리 반응은 미국특허 제6,169,215호에 기술된 고체 산성 촉매가 존재하는 상황 하에서 행해질 수 있 있는데, 그 내용은 본 명세서에 포함된다. 그와 같은 촉매는 옥시애니언(oxyanion)에 의해 수정된(modified) 지르코니아 또는 티타니아와 같은 IVB족 금속의 산화물 또는, 예를 들어 약 700℃에서 약 750℃까지와 같이, 적어도 약 600℃와 같은, 적어도 약 400℃의 온도에서 산화물족을 소성 처리한 크롬, 몰리브덴 또는 텅스텐의 옥시애니언과 같은 VIB족 금속 산화물을 포함한다. VIB족 금속의 옥시애니언을 가지고 한 IVB족 금속의 수정은 그 물질에 산성 기능성을 부여한다. 그 촉매는 또한 철, 망간, 및/또는 구리와 같은 주기율표에서 IB족, VIIB족, 또는 VIII족에서 선택된 금속을 포함할 수 있다.

[0092] **페놀/아세톤 생산(Phenol/ Acetone Production)**

[0093] [0051] 쿠민 하이드로퍼록사이드 분리는 페놀, 아세톤, 쿠민, 물, 알파-메틸스티렌 (AMS) 및 업스트림 산화 및 분리 단계에서 나오는 다른 불순물을 포함한 불순물 섞인 스트림을 만들어 낸다. 추가적으로는, 쿠민 하이드로퍼록사이드를 균질적으로 촉매 분리하기 위해서는, 이 스트림은 촉매 수준 농도의 산을 포함한다. 페놀과 아세톤은 물, 회수되지 않은 페놀, 회수되지 않은 아세톤 및 다른 반응 부산물을 포함한 폐기물 스트림도 만들어 내는 정제 공정을 통해 위의 스트림으로부터 분리 회수된다. 이 폐기물 스트림은 위의 단계 (a) 와 (4) 로부터의 폐기물 스트림과 같은, 페놀/아세톤 생산 공정으로부터 나오는 위의 폐기물 스트림이다.

[0094] **BPA 생성(BPA Production)**

[0095] [0052] 분리 반응 단계의 생성물들은 용이하게는 분류법에 의해 별개의 페놀 및 아세톤 스트림으로 분리된다. 이 페놀과 적어도 일부의 아세톤은 바람직한 BPA의 생산을 위해 사용될 수 있다.

[0096] [0053] 일반적으로, BPA는 위의 단계 (b) - (e) 또는 (5) - (8) 에 따라 생산되는데, 정제되지 않은 BPA 생성물, 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 촉매, 보조촉매제 또는 촉진제, 응축수, 및 다른 반응 부산물을 포함한 반응 생성물 스트림을 만들어 내기 위하여 산성 촉매가 있는 상황에서, 가능하게는 균질하게 도입하거나 산성 촉매에 비균질하게 결합된 티올 화합물과 같은 보조촉매제 또는 촉진제의 존재 하에서 아세톤을 화학량적으로 초과한 페놀과 반응시키는 단계; (c) 단계 (b)에서 페놀 및 아세톤의 농축

으로부터 부산물로 나온 물, 일부 반응하지 않은 페놀, 가능하게는 반응하지 않은 아세톤, 가능하게는 보조촉매제 또는 촉진제 또는 단계 (b) 에 존재한다면 그 유도체들, 및 다른 반응 부산물들을 포함하는 제1 스트림 및 일부 반응하지 않은 페놀을 갖는 제2 스트림을 증류하여 제거하기 위하여 단계 (b) 로부터의 반응 생성물 스트림을 단일 또는 복수의 단계를 거쳐 증류하는 단계, 여기에서 다운스트림을 BPA 정제 단계로 보내는 동안, 상기 정제 단계는 하나 이상의 고체-액체 분리 및 세척 단계를 포함하고, 결과물인 농축된 BPA 페놀 피드 스트림은 가장 중요하게는 BPA 및 부산물이 농축되어 있는 페놀로 구성되고; (d) 단계 (c) 의 농축된 BPA 페놀릭 피드 스트림의 결정화에 의해 정제된 BPA를 생산하는 단계, 여기에서 결정화를 위한 냉각은 임의의 적절한 수단에 의해 이루어지는데, 바람직하다면 알칸 탄화수소 또는 펜탄과 같은 4-6개의 탄소를 포함하는 탄화수소 혼합물의 증발을 포함하고; (e) 최종 세척된 BPA-페놀 부가물, 최종 스펜트 세척 및 최종 모액을 생산하기 위해, 고체-액체 분리법, 예를 들어 원심법 또는 여과법에 의해 단계 (d) 의 정제된 BPA 결정을 분리하고, 후속 결정화, 고체-액체 분리, 및 단계 (c) 로부터 회수된 비반응 휘발된 페놀의 적어도 일부의 제2 스트림 또는 스펜트 세척 또는 모액을 포함하는 세척 스트림으로 단일 또는 복수의 단계를 거쳐 세척하는 단계; (f1) 단계 (c) 의 제1 스트림으로부터 페놀 및 가능하게는 아세톤을 회수하는, 다음의 단계들을 포함하는 단계: (1) 제1 스트림에서 임의의 황 화합물을 스트리핑 하는(stripping) 단계; (2) 단계 (1) 로부터의 상기 스트리핑 된(stripped) 제1 스트림을 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (ASM) 가운데 적어도 하나를 포함하는 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계, 또는 상기 스트리핑 된 제1 스트림을 단계 (1) 로부터의 액상 폐기물 스트림의 일부를 갖는 페놀 폐기물 스트림과 화합한 후에, 상기 (1) 로부터의 상기 스트리핑 된 제1 스트림 또는 쿠민, 페놀, 아세톤, 및 알파-메틸스티렌 (ASM) 가운데 적어도 하나를 포함하는 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로 화합한 스트림에서 페놀의 일부를 회수하기 위하여, 화합한 스트림을 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계; (3) 상기 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림으로부터의 액상 스트림인 스트리핑 해내고 남은 제1 스트림 또는 화합한 스트림을 분리하는 단계; 및 (4) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 만들기 위하여, 추출, 증류, 흡수 또는 이들의 조합에 의해 단계 (3) 으로부터의 액상 스트림으로투터 거의 모든 페놀과 아세톤을 추가로 회수하는 단계; 또는 (f2) 단계 (a) 로부터의 액상 폐기물 스트림과 단계 (c) 로부터의 제1 스트림으로부터 페놀과 가능하게는 아세톤을 회수하는 다음의 단계들을 포함하는 단계: (1) 단계 (c) 로부터의 제1 스트림에서 임의의 휘발성 황 화합물을 스트리핑 하는 단계; (2) 화합된(combined) 폐기물 스트림을 형성하기 위하여 단계 (1) 과 (a) 로부터의 폐기물 스트림들을 화합하는 단계; 및 (3) 페놀이 거의 없는 액상 스트림을 생산하기 위하여 추출, 증류, 흡수, 또는 이들의 조합에 의하여 단계 (2) 로부터의 화합된 폐기물 스트림으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 회수하는 단계; 및 (g) 단계 (f1) 또는 (f2) 에서 단계 (a) 및/또는 (b) 까지 회수된 페놀 및/또는 아세톤 결과물을 회수하고 재생하는 단계에 의해 이루어진다. 위의 단계 (c) 의 제1 스트림은 BPA 생산 단계로부터의 상기 폐기물 스트림 또는 더 간단하게는 BPA 공정 폐기물 스트림이다. 그러나, 물과 BPA 공정 단계 (b) - (e) 로부터 도출된 물과 페놀을 포함하는 다른 폐기물 스트림은 BPA 공정 폐수 스트림을 형성하기 위하여 단계 (c) 의 제1 스트림과 결합될 수 있다.

[0097] [0054] 본 명세서에서 쓰인 "스트림(들)으로부터 거의 모든 페놀과 아세톤을 회수"란 용어는 중량 기준으로 적어도 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 또는 95%의 페놀과 적어도 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 또는 95%의 아세톤을 들어오는(incoming) 스트림(들)로부터 회수하는 것을 의미한다. 본 명세서에 쓰인 "페놀이 거의 없는 액상 스트림" 이란 용어는 액상 스트림이 100ppmw 이하, 바람직하게는 50ppmw 이하, 더 바람직하게는 10ppmw 이하의 페놀 농도를 가진다는 것을 의미한다. 본 명세서에 쓰인 “거의 혼합할 수 없는 탄화수소” 용어는 동일 부분의 탄화수소를 들어오는 폐기물 스트림과 접촉시킨 뒤에 액상 상태에서 존재하는 탄화수소의 부분이 들어오는 탄화수소 스트림의 중량 기준 10%, 1%,또는 0.1% 이하란 것을 의미한다.

[0098] [0055] 상술한 것처럼, BPA는 초과 페놀을 산성 촉매 하에서 아세톤과의 농축 반응을 통해 생산된다. 이 반응을 위한 적절한 촉매는 선택적으로는 알킬 머캡탄과 같은 티올 촉진제를 포함하는 보조촉매제 또는 촉진제와 함께 황산과 염화수소와 같은 무기산과 양이온 교환 수지를 포함한다. 제한적이지 않은 촉진제의 예는 메틸 머캡탄 (MESH), 에틸 머캡탄, 2,2-비스(메틸티오)프로판 (BMTP), 및 머캡토프로피오닉 산과 같은 머캡토카르복실릭 산을 포함한다. 제한적이지 않은 추가적인 예로서, 농축 반응은 머캡토알킬피리딘 또는 머캡토알킬라민에 포함되어 있는 네 개로 이루어진 아민 그룹에 이온 결합되어 있는 수지를 포함하여 촉진제-결합된 수지를 포함하는 첨가 촉진제가 존재하는 상황하에서 실행될 수 있는데, 머캡토알킬라민은 대부분의 경우 2,2 디메틸티오졸리딘의 가수분해로 추출된 2-머캡토에틸라민이다.

[0099] [0056] 더 일반적으로는, 단계 (a) 를 위한 산성 촉매는 균질 촉매, 비균질 촉매, 및 그 조합으로 구성된 그룹에서 선택된다. 균질 산성 촉매는 무기산으로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 비균질 산성 촉매는 이온 교환 수지로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 무기산 촉매는 염산, 황산 또는 그 조합일 수 있다. 비균질 산성 촉매는

약 1%에서 약 8%까지의 디비닐벤젠 (수지) 와 교차 결합된 술폰화 폴리머화된 스티렌 모노머로부터 만들어진 이온 교환 수지를 포함한다. 적절한 술폰화 수지의 특정한 예로는 Amberlyst®31, Lewatit®1221, Purolite® CT-124, Tulsion®3845, 및 Dowex® 50WX4이 있다. 폴리머는 예를 들어 머캡토에틸라민과 같은 폴리머 수지에 이온 또는 공유 결합한 촉진 촉매를 포함할 수 있다. 선택적으로는, 예를 들어 메틸 머캡탄 (MESH), 에틸 머캡탄, 또는 2,2-비스(메틸티올)프로판 (BMTP) 과 같은 비결합 촉진 촉매는 균질 또는 비균질 촉매 또는 그 조합을 포함하는 반응기에 도입될 수 있다.

[0100] [0057] BPA 생산을 위해 페놀을 아세톤과 함께 농축시키기 위한 적절한 조건은 약 1/30에서 약 1/3까지, 바람직하게는 약 1/20에서 약 1/4까지의 범위의 몰비, 약 40℃에서 약 150℃까지, 바람직하게는 약 50℃에서 약 100℃까지의 온도, 및 약 0.2/hr^{-1}에서 약 30/hr^{-1}까지, 약 0.5/hr^{-1}에서 약 20/hr^{-1}까지의 범위를 갖는 중량 공간 시속 (WHSV)를 포함한다. BPA는 위에서 자세히 설명한 것처럼 예를 들어 결정화에 의해 농축 생성물로부터 분리될 수 있다.

[0101] [0058] BPA 생산 단계로부터의 폐기물 스트림 또는 BPA 생산 단계 및 임의의 페놀/아세톤 업스트림 공정 단계로부터의 혼합된 폐기물 스트림은 생물학 처리 시설 또는 환경에 직접 방류하기에 적합한 최종 액상 폐기물 스트림을 만들어 내기 위하여 BPA 생산 공정의 폐기물 스트림 또는 페놀/아세톤 공정 및 BPA 공정으로부터의 합쳐진 폐기물 스트림으로부터 페놀을 분리하기 위하여 본 발명의 개량된 공정에 따라 페놀 회수를 거치게 된다. 제거된 페놀은 페놀/아세톤 업스트림 공정 단계 및/또는 BPA 생산 단계에 재활용될 수 있을 정도로 충분한 순도로 회수된다.

[0102] [0059] 비균질 산성 촉매 (예를 들면, 술폰화 산성 이온 교환 수지) 를 사용하는 BPA 공정 단계 (c) 로부터의 폐기물 스트림은 아세톤과 메탄올과 같은 극소량의 저분자량 탄화수소와 이소프로페닐 페놀 및 p,p'-BPA와 같은 극소량의 고분자량 탄화수소를 갖는 약 5에서 약 30 wt.%까지의 페놀을 포함하는 액상 스트림이다. BPA 공정 단계 폐기물 스트림은 페놀과 아세톤의 농축에서 사용된 공통 투입된 촉진제들, 그들의 유도체들, 및 이온 결합 티올 촉진제를 갖는 이온교환 수지 촉매로부터 진화한 황 화합물을 포함하는 휘발성 황 화합물을 제거하기 위해 스트리핑 될 수 있다. 휘발성 황 화합물의 예들로는 황화수소, 메틸 머캡탄, 에틸 머캡탄, 및 디메틸 또는 디에틸 황화물이 포함된다.

[0103] [0060] 본 발명의 제1 실시예에서, BPA 생성 폐기물 스트림은 첫째 휘발성 황 화합물을 제거하기 위해 스트리핑 되고, 다음에 바람직하게는 먼저 약 1에서 약 25 wt%의 알칼리 금속염, 예를 들어 황산나트륨을 포함하는 페놀/아세톤 생산 공정으로부터의 액상 용액과, 그리고 나서 충분한 쿠민을 포함하는 하이드로퍼록사이드 분리 공정으로부터의 정제되지 않은 생성물 스트림과 접촉되어서, 결과로 얻은 혼합할 수 없는 탄화수소 상태에서의 페놀 대 쿠민의 비율이 약 4:1보다 더 크지 않도록, 바람직하게는 약 2.5:1에서 약 3.5:1까지가 되게 한다. BPA공정 단계 폐기물 스트림에 들어 있는 탄화수소는 주로 액상 상태에서 분리되는 혼합할 수 없는 탄화수소 상태 속으로 추출된다. 혼합할 수 없는 탄화수소 상태는 후속적으로 페놀/아세톤 분류열로 도입되어, 일련의 증류 단계들이 페놀과 아세톤 생성 스트림으로부터 BPA 공정 단계 폐기물 스트림으로부터 추출된 극소량의 탄화수소 화합물을 효율적으로 분리한다. BPA와 같은 추출된 고분자량 불순물들은 페놀 잔류 스트림에서 페놀 공정을 효율적으로 빠져나온다.

[0104] [0061] 임의의 알칼리 금속염뿐만 아니라 추출되지 않은 페놀, 페네이트(phenate), 및 다른 추출되지 않은 탄화수소들을 포함하는 얻어진 액상 상태의 적어도 일부분은 페놀 상태 스트림으로부터 잔여 페놀 및 탄화수소를 제거하기 위하여 별도의 공정으로 이송된다. 페놀과 다른 탄화수소들을 물 상태에서 제거하기 위한 방법은 혼합할 수 없는 용제를 사용하는 추출, 공비(azeotropic) 증류, 또는 활성 탄소 또는 폴리머 흡착제를 사용하는 흡착 또는 그들의 조합과 같은, 하지만 제한적이지 않은, 쿠민 하이드로퍼록사이드 분해에 기초한, 페놀 공정으로부터 폐수를 처리하기 위해 채용하는 기존의 공정들 가운데 하나일 수 있다. 제거된 페놀과 탄화수소들은 페놀 공정에서 회수되어 재생된다. 제거된 페놀을 회수하고 재생하는 특정 방법은 채택된 제거 방법에 따른다. 본 실시예에서, BPA 생산 공정의 경제적 효율성을 개선하는 BPA 폐수 스트림으로부터 페놀을 회수하하기 위해서 어떠한 별도의 시설도 필요하지 않다.

[0105] [0062] 더 특정하게 도면을 참조하면, 도 1은 본 발명의 페놀 회수 실시예를 도시한다. 예를 들어 선 1을 따르는 단계 (6) 또는 (c) 로부터의 BPA 공정 단계 폐기물 스트림은 휘발성 황 화합물이 선 2를 따라 분리되고 단계 (5) 또는 (b) 로 재생될 수 있는 스트리핑 컬럼(stripping column) 20에 도입된다. 그리고 나서 스트리핑 된 BPA 공정 폐기물 스트림 3은 재순환 펌프 23으로부터의 알칼리 금속염을 포함하는 액상 스트림 3A와 혼합된다. 선택적으로는, 스트리핑 된 BPA 공정 물은 액상 스트림과 혼합되기 전에 서지 탱크에 저장될 수있다.

[0106] [0063] 합해진 액상 스트림 3B는 쿠민 하이드로퍼록사이드의 분리로부터의 정제되지 않은 생성물 스트림과 충분한 쿠민을 포함하는 탄화수소 스트림 4와 함께 접촉 장치 21로 도입되어서, 결과로 얻은 혼합할 수 없는 탄화수소 상태에서 페놀 대 쿠민의 비율이 4:1, 바람직하게는 3.5:1보다 더 크지 않도록 한다. 접촉 장치의 목적은 액상 상태에서 탄화수소 상태로의 페놀의 질량 전이를 향상시키는 것이다. 혼합 상태는 두가지 액상 상태들을 분리하기 위하여, 선 5를 따라 침전 용기(setting vessel) 22에, 선택적으로는 디캔팅(decanting) 원심분리기에 도입된다. 분리된 탄화수소 상태는 페놀, 아세톤, 및 반응 부산물들을 분리하기 위해 선 6을 따라 다운스트림 공정으로 옮겨진다. 분리된 액상 상태의 일부는 선 3A를 따라 들어오는 스트리핑 된 BPA 폐수 스트림과 혼합하기 위하여 펌프 23에 의해 선 7을 따라 재순환된다. 페놀/아세톤 공정 단계로부터의 공정 폐수는 가치 있는 탄화수소를 회수하기 위해 선 8을 따라 스트림 7에 더해질 수 있다. 선 7에 있는 분리된 액상 상태의 pH는 선 7에서 분리된 액상 상태의 재순환된 일부에 선 9를 따라 예를 들어 소디엄 페네이트(phenate)와 같은 염기 스트림을 첨가함으로써, 또는 선 10을 따라 예를 들어 황산과 같은 산을 더함으로써 조절된다. 소디엄 페네이트와 같은 염기의 초과된 양은 변환된 페놀을 회수하기 위해 분리된 탄화수소 상태로 첨가될 수 있다. 페놀 회수는 선 7에 있는 액상 스트림의 pH가 7 이하, 바람직하게는 약 5에서 약 6까지일 때 향상된다. 그러나, 액상 스트림은 선 4에 있는 탄화수소 스트림에 있는 유기 또는 무기 산의 중화가 바람직하다면 7보다 더 큰 pH를 가질 수 있다. 그같은 경우, 선 7에 있는 액상 스트림의 pH는 그 스트림에서의 페네이트 농도를 줄이기 위하여 7에서 약 9까지, 바람직하게는 약 7.5에서 약 8.5까지로 조절된다.

[0107] [0064] 분리된 액상 상태의 잔여 부분은 선 11에서 제거되어 페놀/아세톤 공정 폐수를 위해 채택된 다운스트림 디페놀레이션 공정에 도입된다. 다운스트림 디페놀레이션 공정은 그 스트림에 전형적으로는 약 0.1에서 약 2 wt%만큼 존재하는 추출되지 않은 페놀과 페네이트를 페놀/아세톤 공정에 의해 발생한 다른 폐수 스트림들로부터 제거한다. 다운스트림 디페놀레이션 공정을 통과한 후 물 상태에 남아 있는 페놀 농도는 중량 기준 약 100ppm이하, 바람직하게는 10ppm 이하이다. 물 상태는 용해가능한 또는 동반한 탄화수소들을 제거하기 위해 스트리핑 컬럼 또는 흡착 유닛을 통과함으로써 총 유기체 함량 (TOC) 을 줄이기 위해 더 처리될 수 있다.

[0108] [0065] 본 발명의 제2 실시예에서, 예를 들어 단계 (6) 또는 (c) 로부터의 BPA 공정 단계 폐수 스트림과 예를 들어 단계 (4) 또는 (a) 로부터의 페놀 공정 폐수 스트림은 약 1에서 약 20 wt% 까지의 페놀, 약 0에서 약 10 wt% 까지의 알칼리 금속염과 극소량의 공급원료 요소 및 BPA 공정과 페놀 공정으로부터의 유도체를 포함한 단일 액상 스트림으로 합하여진다. 본 실시예는 휘발성 황 화합물을 페놀 공정 폐수 스트림에 합해지기 전에 제거하기 위해 단계 (6) 또는 (c) 로부터의 적어도 일부의 BPA 공정 폐수 스트림을 스트리핑 하는 것을 포함하는데, 적어도 일부의 제거된 휘발성 황 화합물은 BPA 공정 단계에 재생된다. 그 같은 경우, 스트림, 질소 또는 다른 기체 스트림은 BPA 공정 물 스트림으로부터 머캡탄 또는 황화물과 같은 휘발성 황 화합물을 제거하기 위해 채택될 수 있다.

[0109] [0066] 합해진 폐수 스트림은 그리고 나서 페놀과 다른 탄화수소를 제거함으로써 폐수 스트림의 정제와 제거된 페놀과 다른 탄화수소의 회수를 위한 단일 공정에 도입된다. 폐수 스트림의 정제를 위한 공정은, 다음과 같은 것에 국한되는 것은 아니지만, 유기용제를 쓰는 추출, 아제오트로픽 증류, 또는 활성 탄소 또는 폴리머릭 흡착제 또는 그들의 조합을 사용하는 흡착 등과 같은 몇 가지 방법들 가운데 하나일 수 있다.

[0110] [0067] 이 페놀 회수 실시예를 위한 바람직한 방법은 물과 혼합할 수 없는 용제를 써서 합해진 폐수 스트림으로부터 페놀과 귀중한 탄화수소를 추출하는 방법이다. 페놀은 상기 혼합할 수 없는 용제에 바람직하게 분포되어 있어야 한다. 유용한 추출 용제는, 다음과 같은 것에 국한되는 것은 아니지만, 쿠민, 톨루엔, 쿠민과 알파 메틸 스티렌 (AMS) 의 혼합, 메틸 테르트-부틸 에테르 (MTBE), 에틸 테르트-아밀 에테르, 및 디이소프로필 에테르와 같은 에테르, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 헥실 아세테이트와 같은 아세테이트 에테르를 포함한다.

[0111] [0068] 다시 더 상세하게 도면을 참조하면, 도 2는 제2 실시예를 위한 바람직한 공정을 도시한다. 휘발성 황 화합물은, 선 34를 따라 선 31에서 페놀 공정 폐수 스트림과 섞이기 전에, 스트리핑 컬럼 120에서 선 32를 따라 예를 들어 단계 (6) 또는 (c) 로부터의 BPA공정 폐수 스트림으로부터 제거된다. 합해진 폐수는 선 35를 따라 추출 단계에 도입되기 전에 서지 탱크 121에 선택적으로 저장될 수 있다. 선 35에서 합해진 폐수는 증류 컬럼 130으로 공급되며, 그 증류 컬럼 130에서는 바람직하게는 적어도 일부의 아세톤이 선 35B를 따라 위쪽으로 제거되며 그리고 회수된 아세톤을 추가로 정제하기 위한 페놀/아세톤 공정으로 재생된다. 선 35B에 있는 스트림은 아세톤이 쿠민 하이드로퍼록사이드의 산 분리로부터 도출된 정제되지 않은 탄화수소 스트림으로부터 분리된 후, 그리고 그 분리된 아세톤 스트림이 최종 정제를 거치기 전에, 바람직하게는 아세톤 분류열(fractionation train)에 공급된다. 선 35B에서 컬럼 130으로부터 아래로 내려가는 스트림과 추출 컬럼 124로부터 선 36A를 따

라 나오는 희석 추출물은 페놀을 유기 상태로 대량 이전을 향상시키기 위해 설계된 접촉 장치 122에서 합해진다. 그 혼합된 액체 상태들은 혼합할 수 없는 상태들을 분리하기 위해 침전 용기 123 또는 디캔팅 원심분리기에 공급된다. 액상 상태는 후속적으로 페놀 농도를 더 줄이기 위해 다수의 이론적인 단계들과 함께 선 37을 통해 추출 컬럼 124로 공급된다. 액상 상태는 추출기 공급 pH를 약 4에서 약 7 사이에 조정하도록 하기 위해 접촉 장치 129 에서 선 47을 따라 예를 들어 황산과 같은 강산과 함께 혼합된다. 추출 용제는 선 46을 따라 추출 컬럼 124에 공급되고, 역류 흐름 패턴으로 연속적인 액상 상태로 분산된다. 그 분산된 탄화수소 상태는 추출 컬럼 124의 침전 구역에서 응결한다. 그 희석 추출물은 그리고 나서 선 36A를 따라 위에서 기술한 대로 접촉 장치 122로 공급된다. 선 38에서 추출 컬럼 124로부터 결과로 얻은 라피네이트(raffinate)는 약 100ppmw 이하, 바람직하게는 약 10ppmw 이하의 페놀을 가진다. 라피네이트 pH는 추출 컬럼 124에서 페놀을 효율적으로 제거하는 것을 확실히 하기 위하여 약 5에서 약 8까지, 바람직하게는 약 6에서 약 7까지가 된다. 라피네이트는 그리고 나서 라인 39에서 유출물 스트림의 총 유기 탄소 (TOC) 량을 줄이기 위하여, 추출 용제와 같은 수용성 또는 동반성(entrained) 탄화수소들을 제거하는 선 38을 따라 스트리핑 컬럼 125에 공급된다. 생물학 처리 또는 폴리머 흡착과 같은 2차적인 처리는 자연환경에 방출하기 전에 TOC 수준을 더 줄이기 위해 추가로 채택될 수 있다. 선 37A를 따라 스트리핑 컬럼 125로부터의 스트리핑 된 탄화수소 증기는 응축되어서 접촉 장치 129를 따라 추출 컬럼 124까지의 라인 37에서 액상 공급과 함께 합해진다.

[0112] [0069] 침전기 123으로부터 나온 농축 추출 상태물은, 추출 용제와 페놀보다 더 낮은 정상적인 끓는 점을 가진 추출된 탄화수소들이 상기 추출된 페놀로부터 분리되는 증류 컬럼 126에 선 41을 따라 공급된다. 응축되어 위로 빠져나가는 증기는 혼합할 수 없는 물 상태가 형성되어 선 44를 따라 빠져나가는 축적기 127로 선 41A를 따라 공급된다. 이 스트림은 예를 들어 아세톤, 아세톨, 포름산 및 아세트산과 같은 수용성 탄화수소들을 포함한다. 빠져나온 물 상태의 일부는 선 44A를 따라 서지 탱크 121로 재생되고, 선 44B를 따라 나오는 다른 부분은 예를 들어 포름산, 아세트산 및 공정으로부터 나오는 아세톨과 같은 바람직하지 않은 불순물을 세척하는 데에 사용된다. 선 44B에 있는 스트림은 다운스트림 생물학 처리 시설로, 바람직하게는 선 39에 있는 유출물과 함께, 유도된다.

[0113] [0070] 선 43에서 있는 응축된 탄화수소 상태는 축적기 127에서 혼합할 수 없는 물 상태로부터 디캔트되고, 적어도 일부분은 선 43을 따라 증류 컬럼 126으로 환류로 되돌아간다. 추출 용제는 선 42를 따라 증류 컬럼 126으로부터 별개의 측면 유출 생성물로 회수된다. 선 42에서 회수된 추출 용제는 서지 탱크 128에 공급되고 선 46을 따라 추출기 124로 재생된다. 신선한 추출 용제는 용제의 재고를 필요한 만큼 유지하기 위해 선 45를 따라 서지 탱크 128에 추가된다.

[0114] [0071] 페놀과 비스페놀과 같은 페놀보다 더 높은 정상 끓는점을 갖는 추출된 탄화수소를 포함하는 선 48에 있는 증류 컬럼 126 하부 스트림은 추출 용제가 거의 없다. 선 48에 있는 회수된 페놀 스트림은 바람직하지 않은 극소량의 유기 화합물을 페놀, 이를 테면 쿠민 및 AMS와 같은 더 값나가는 탄화수소들부터 분리하기 위하여 페놀 분류열에 공급한다. 선 48에 있는 회수된 페놀 스트림은 바람직하게는 아세톤이 쿠민 하이드로퍼록사이드의 산 분리로부터 도출된 정제되지 않은 탄화수소 스트림으로부터 분리된 후, 그리고 예를 들어 크레솔, 아세토페논 및 AMS 다이머와 같은, 페놀보다 더 높은 정상 끓는점을 가진 탄화수소로부터 페놀이 분리되기 전에, 페놀 분류열에 공급된다. 이렇게 하여, 임의의 추출된 비스페놀은 회수된 페놀로부터 분리되어, 위에서 언급한 화합물들과 함께 상기 공정에서 제거된다.

[0115] [0072] 선택적으로 및 단순하게 하기 위하여, 선 35B에 있는 회수된 탄화수소의 재생된 부분과 선 48에 있는 회수된 페놀 스트림은 아세톤이 이들 스트림들의 합해진 질량 흐름이 쿠민 하이드로퍼록사이드의 산 분리로부터 도출된 정제되지 않은 탄화수소 스트림의 질량 흐름보다 실질적으로 적은 것처럼 쿠민 하이드로퍼록사이드의 산 분리로부터 도출된 정제되지 않은 탄화수소 스트림으로부터 분리되기 전에 분류열에 도입될 수 있다.

[0116] [0073] 본 발명의 이들 및 다른 측면들은 다음 예들에 의해 예시된다.

[0117] 실험의 구성:

[0118] BPA와 페놀 폐수는 표 1에 주어진 조성에 따라 제공되었다.

표 1

[0119] - BPA와 페놀 폐수 스트림의 조성

스트림 번호		*1*	*2*
스트림 설명		스트리핑 된 BPA 폐수	페놀 폐수
화학 물질	MW	wt%	wt%
아세톤	58.08	0.8%	1.2%
물	18.02	84.6%	75.6%
페놀	94.11	14.6%	1.1%
아세톨	74.10	-	1.6%
Na_2SO_4	142.0	-	20.0%
총계		100.0%	100.0%

[0120] [0074] ACS 시약 등급 이상의 쿠민, 부틸 아세테이트(nBAc), 디이소프로필 에테르(DIPE), 테르트-부틸 메틸 에테르(MTBE)는 추출 용제로서 알드리치(Aldrich) 케미컬로부터 구입된다. 페놀, 아세톤, 쿠민 및 알파-메틸스티렌을 포함하는 혼합 용제도 사용되었다. 실험 조건은 표 2에 나열되어 있다.

표 2

[0121] - 실험 조건

비교 예 번호	***실시예 번호***	***추출제***	***액상 공급/추출제 질량비***	***추출 온도***
1	2, 3, 4	N-부틸 아세테이트 (nBAc)	6:1	30.0
5	6, 7, 8	디이소프로필 에테르 (DIPE)	6:1	30.0
9	10, 11, 12	MTBE	6:1	30.0
13	14, 15, 16	쿠민	6:1	30.0
17	18, 19, 20	혼합 용제*	1:6	45.0
-	21, 22	혼합 용제	1:12	45.0

[0122] 혼합 용제는 45wt% 페놀, 35wt% 아세톤, 15wt% 쿠민, 및 5wt% 알파-메틸스티렌으로 만들어지는데, 사용 전에 후속적으로 물로 포화된다.

[0123] [0075] BPA 폐수, 페놀 폐수, 및 추출 용제는 유리 마개 달린 250-ml 에를렌메이어(Erlenmeyer) 플라스크에 충전된다. 플라스크의 내용물은 잘 섞은 다음 적어도 12 시간 동안 30℃ 또는 45℃에서 유지되는 교반기에 둔다. 플라스크의 내용물들은 분리를 위해 125-ml 유리 분리 깔때기에 옮겨지기 전에 다시 잘 섞는다. 결과로 얻은 두 상태 (유기 및 액상) 가 맑아지면, 질량 측정과 GC (FID/TCD) 분석을 위해 다른 샘플 용기들에 분리된다. 용해도 한계를 수용하기 위해서, n-부탄올이 유기 샘플을 위한 용제로서 사용되었고, 샘플 분리 동안 액상 샘플을 위해서는 물이 사용되었다.

[0124] 비교 예들

[0125] [0076] 비교 예들을 위해, BPA 폐수 스트림으로부터 페놀과 아세톤을 회수하기 위한 다양한 추출 용제의 효율성이 측정되었다. 다음에 정의된 분포 계수 D 및 회수 분수(recovery fraction) F는 추출의 효율성을 측정하기 위하여 다음과 같이 계산한다.

$$D = \frac{C_i^{Ch}}{C_i^{Aq}}$$

$$F = \frac{Q_i^{Fd} - Q_i^{Aq}}{Q_i^{Fd}} = 1 - \frac{Q_i^{Aq}}{Q_i^{Aq} + Q_i^{Ch} - Q_i^{Sol}}$$

[0126]

[0127] 여기에서 C와 Q는 각각 i 성분의 농도와 양이다. Fd와 Sol은 각각 공급물과 용제를 나타낸다. Ch와 Aq는 각각 유기 및 액상 상태를 나타낸다.

[0128] [0077] Q_i^{Sol} = 0 인 경우, 회수 분수 F는 더 간단하게는 다음과 같이 표현된다.

$$F = \frac{Q_i^{Ch}}{Q_i^{Aq} + Q_i^{Ch}}$$

[0129]

[0130] [0078] BPA 폐수와 추출 용제를 유리 마개 달린 250-ml 에를렌메이어 플라스크에 넣는다. 플라스크의 내용물은 잘 섞은 다음, 적어도 12시간 동안 30℃ 또는 45℃에서 유지되는 교반기 통에 둔다. 플라스크의 내용물들은 분리를 위해 125-ml 유리 분리 깔때기에 옮겨지기 전에 다시 잘 섞는다. 결과로 얻은 두 상태 (유기 및 액상) 가 맑아지면, 질량 측정과 GC (FID/TCD) 분석을 위해 다른 샘플 용기들에 분리된다. 실험 결과는 아래의 표 3에 각 용제 별로 보여준다:

표 3

[0131] - 비교 예의 결과

비교 예 번호	*추출제*	*액상 공급/추출제 질량비*	*추출 온도*	*페놀*		*아세톤*	
				D	*F*	*D*	*F*
1	N-부틸 아세테이트 (nBAc)	6:1	30.0	17.4	0.87	1.4	0.34
5	디이소프로필 에테르 (DIPE)	6:1	30.0	14.9	0.84	1.2	0.30
9	MTBE	6:1	30.0	33.4	0.92	1.1	0.29
13	쿠민	6:1	30.0	7.3	0.70	2.8	0.47
17	혼합 용제	1:6	45.0	13.3	0.84	2.9	-8.25

[0132] 실시예들

[0133] [0079] 상술한 예들은 페놀 폐수의 일부가 추출제에 접촉하기 전에 BPA 폐수에 첨가된 것을 제외하면 비교 예들로서 동일한 추출과 분석 과정을 채택했다. 상기 예들은 95wt% BPA 폐수와 5wt% 페놀 폐수, 85wt% BPA 폐수와 15wt% 페놀 폐수, 50wt% BPA 폐수와 50wt% 페놀 폐수의 혼합에 대응한다.

[0134] [0080] 아래의 표 4는 혼합된 폐수 스트림들을 위한 각 용제의 실험 결과를 보여준다. 실험 예들을 위한 분포 계수와 회수 분수는 모든 검사한 용제에 대해 대응하는 비교 예들에 대해서 개선되었다. 따라서, 페놀 폐수와 BPA 폐수를 합치는 것은 다양한 용제 추출 과정에 대해 페놀과 아세톤 회수 효율성을 개선한다.

[0135] [0081] 혼합 용제는 실질적으로는 상대적으로 적은 양의 쿠민과 AMS를 포함하는 페놀과 아세톤으로 구성되어 있다. 놀랍게도, 혼합 용제는 BPA 폐수로부터 80% 이상의 페놀을 회수하는 데에 여전히 효과적이다. 음수인 아세톤 회수 분수는 용제 스트림에 있는 일부의 아세톤이 2보다 큰 분산 계수에도 불구하고 액상 상태로 전이되었음을 나타낸다. 다른 용제와 마찬가지로, BPA와 페놀 폐수 스트림을 합치면 페놀 회수 계수를 0.90 이상으로 증가시키고 아세톤이 혼합 용제에서 액상 상태로 빠져나가는 것을 지연시킨다. 이는 BPA 폐수 스트림을, 페놀 공정에서 쿠민 하이드로퍼록사이드 분리로부터의 유출물 스트림에 유사한 조성을 갖는 페놀, 아세톤, 쿠민 및 AMS의 혼합할 수 없는 탄화수소 스트림과 접촉시키는 다른 개시된 실시예를 보여준다.

표 4

[0136] - 실시예의 결과

실시예 번호	추출제	액상 공급/추출제 질량비	추출 온도	페놀 폐수 wt%	페놀		아세톤	
					D	F	D	F
2	N-부틸 아세테이트 (nBAc)	6:1	30.0	5	24.2	0.90	3.1	0.52
3				15	31.9	0.91	4.0	0.57
4				50	76.4	0.95	4.7	0.56
6	디이소프로필 에테르 (DIPE)	6:1	30.0	5	27.8	0.90	2.6	0.47
7				16	32.0	0.91	2.9	0.47
8				50	64.8	0.94	4.1	0.51
10	MTBE	6:1	30.0	5	34.4	0.92	2.6	0.46
11				15	44.9	0.93	2.8	0.47
12				50	109.3	0.97	4.0	0.51
14	쿠민	6:1	30.0	5	7.5	0.69	8.4	0.71
15				15	9.7	0.74	9.8	0.75
16				51	16.6	0.81	12.7	0.76
18	혼합 용제	1:6	45.0	5	17.7	0.87	3.3	-7.54
19				16	23.2	0.90	4.2	-5.14
20				53	60.3	0.93	8.8	-1.80
21	혼합 용제	1:12	45.0	16	26.0	0.93	4.6	-3.04
22				50	64.0	0.95	9.5	-1.11

산업상 이용가능성

[0137] [0082] 본 발명의 설명을 위한 실시예들은 특정하여 기술되었지만, 다양한 다른 변형들은 본 발명의 정신과 권리범위를 벗어나지 않고 당 분야에 숙달된 자들에게 명백하고 용이하게 이루어질 수 있다는 점을 알 수 있을 것이다. 따라서, 첨부된 청구범위의 권리 범위는 본 명세서에 기술된 실시예나 기술 내용에 제한적이지 않으며 청구범위는 본 발명에 들어 있는 특허가능한 신규한 모든 특징들을 포괄하며 본 발명의 분야에 숙달된 자들에 의해 본 발명과 동일하게 취급되는 모든 특징들을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0138] 3: 폐기물 스트림 20, 120, 125: 스트리핑 컬럼(stripping column)

21, 122: 접촉 장치 22, 123: 침전 용기

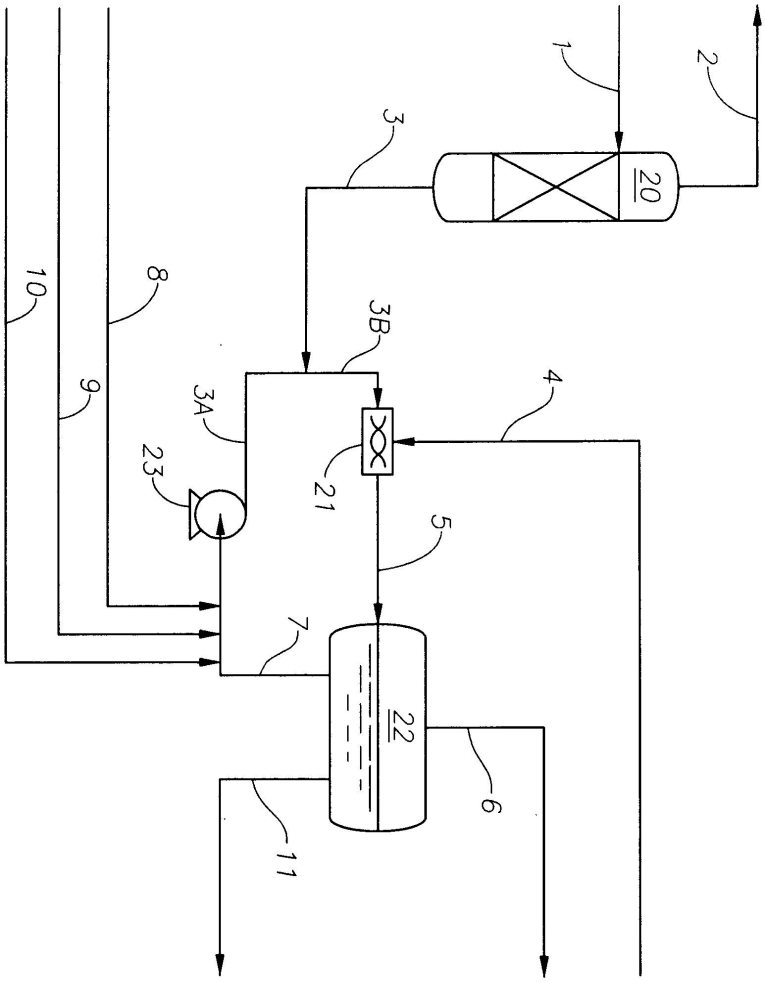
23: 재순환 펌프 121, 128: 서지 탱크

124: 추출 컬럼 126, 130: 증류 컬럼

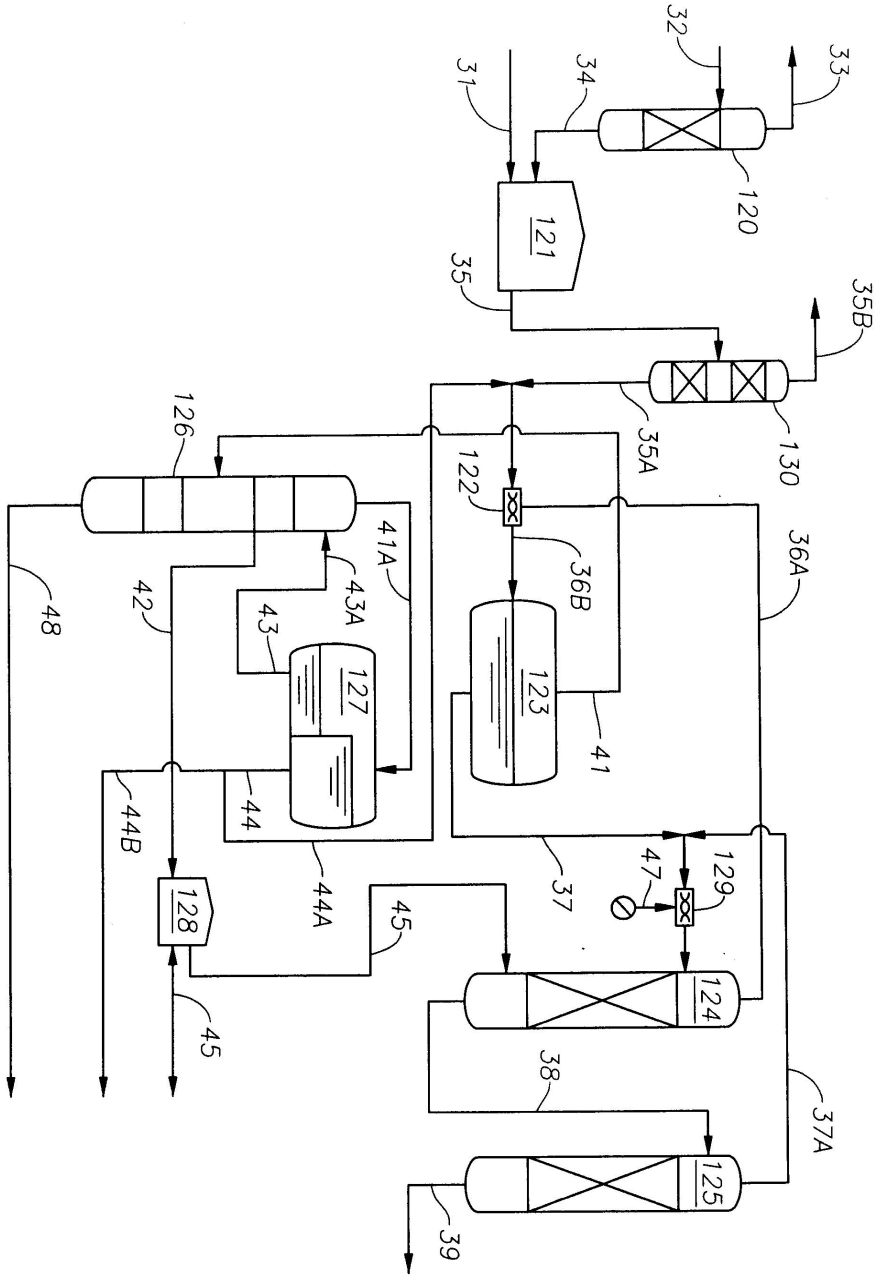
127: 축적기

도면

도면1



도면2


32
33
31
34
120
121
35
35B
130
35A
126
122
36A
36B
41A
42
43A
43
48
127
123
41
44
44B
128
44A
45
37
47
129
124
38
37A
125
39
45