



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0015548
(43) 공개일자 2014년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 407/00 (2006.01) C07C 409/02 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) C07D 209/48 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7033514(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년09월17일
심사청구일자 2013년12월17일
(62) 원출원 특허 10-2011-7013591
원출원일자(국제) 2009년09월17일
심사청구일자 2011년06월14일
(85) 번역문제출일자 2013년12월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/057239
(87) 국제공개번호 WO 2010/074779
국제공개일자 2010년07월01일
(30) 우선권주장
61/122,452 2008년12월15일 미국(US)

(71) 출원인
엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
미국 텍사스주 77522-2149 베이타운 피.오. 박스 2149
(72) 발명자
다카 지하드 엠
미국 뉴저지주 08889 화이트하우스 스테이션 글레임 로드 3
저쉬마 스티븐
미국 뉴저지주 08809 클린턴 웨스트 메인 스트리트 30
스태넷 존 이
미국 텍사스주 77006 휴스턴 씨 로벳 블러바드 912
(74) 대리인
제일특허법인

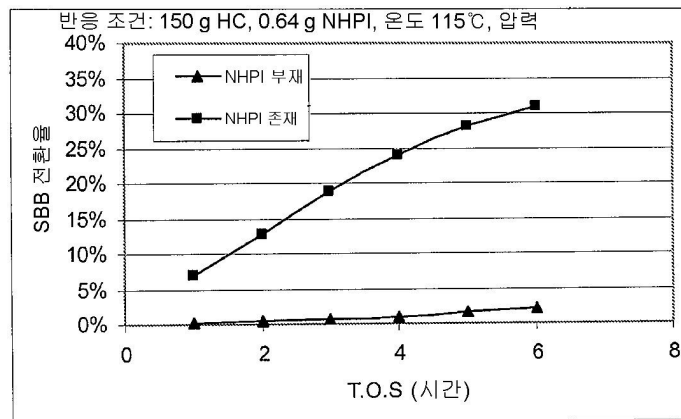
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 알킬방향족 화합물의 산화

(57) 요약

알킬방향족 화합물을 상응하는 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드로 산화시키는 방법에서, 환형 이미드를 포함하는 촉매의 존재 하에 알킬방향족 화합물을 포함하는 공급물은 산소-함유 가스와 접촉된다. 상기 접촉은 약 90°C 내지 약 150°C의 온도에서 수행되고, 이때 상기 환형 이미드는 공급물 중 알킬방향족 화합물의 약 0.05중량% 내지 약 5중량%의 양으로 존재하고, 상기 촉매에는 알칼리 금속 화합물이 실질적으로 부재한다. 상기 접촉은 공급물 중 알킬방향족 화합물의 적어도 일부를 상응하는 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드로 산화시킨다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 Ia의 알킬방향족 화합물과 공기를 하기 화학식 II의 환형 이미드를 포함하는 촉매의 존재 하에 접촉시킴을 포함하는, 알킬방향족 화합물을 상응하는 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드로 산화시키는 방법으로서,

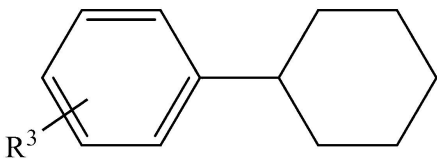
상기 접촉이 90℃ 내지 150℃의 온도 및 15 kPa 내지 500 kPa의 압력에서 수행되고,

상기 환형 이미드는 공급물 중 알킬방향족 화합물의 0.05중량% 내지 5중량%의 양으로 존재하고,

상기 촉매에는 알칼리 금속 화합물이 부재하고,

상기 접촉은 공급물 중 알킬방향족 화합물의 적어도 일부를 상응하는 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드로 산화시키는, 방법:

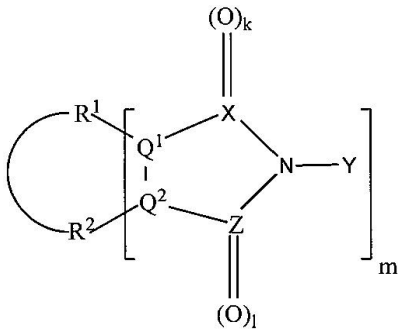
[화학식 Ia]



[상기 식에서,

R³은 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기, 또는 사이클로헥실 기이다.]

[화학식 II]



[상기 식에서,

R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라디칼로부터, 또는 SO₃H, NH₂, OH 및 NO₂ 기로부터, 또는 H, F, Cl, Br 및 I 원자로부터 선택되나, 단, R¹와 R²는 공유 결합을 통해 서로 연결될 수 있으며,

Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 C, CH 및 CR³으로부터 선택되고,

X 및 Z는 각각 독립적으로 C, S, CH₂, N, P 및 주기율표의 4족 원소로부터 선택되고,

Y는 O 또는 OH이며,

k는 0, 1 또는 2이며,

l은 0, 1 또는 2이고,

m은 1 내지 3이며,

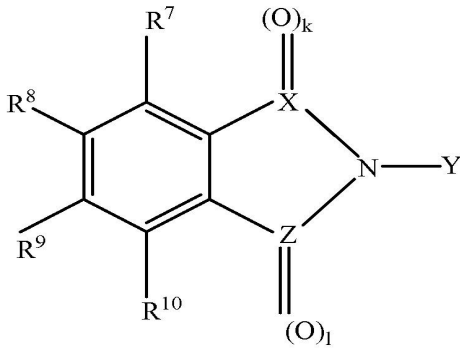
R³은 R¹에 대해 열거된 것 중 임의의 것일 수 있다.].

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 환형 이미드가 하기 화학식 III에 따르는, 방법:

[화학식 III]



상기 식에서,

R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라디칼로부터, 또는 SO₃H, NH₂, OH 및 NO₂ 기로부터, 또는 H, F, Cl, Br 및 I 원자로부터 선택되고,

X 및 Z는 각각 독립적으로 C, S, CH₂, N, P 및 원소주기율표의 4족 원소로부터 선택되고,

Y는 O 또는 OH이며,

k는 0, 1 또는 2이고,

l은 0, 1 또는 2이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 환형 이미드가 N-하이드록시프탈이미드를 포함하는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 접촉이 125℃ 내지 140℃의 온도 및 15 kPa 내지 150 kPa의 압력에서 수행되는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 환형 이미드가 상기 접촉 동안 공급물 중 알킬방향족의 0.1중량% 내지 1중량%의 양으로 존재하는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 환형 이미드가 상기 접촉 동안 공급물 중 알킬방향족의 0.05중량% 내지 0.5중량%의 양으로 존재하는, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 접촉이, 상기 알킬방향족 화합물을 4중량% 이상의 시간 당 전환율 및 90중량% 이상의 상응하는 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드로의 선택도로 전환시키는, 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 알킬방향족 화합물이 사이클로헥실벤젠인, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드를 절단(cleaving)하여 페놀 및 상응하는 케톤을 생성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 절단이 균질(homogeneous) 촉매의 존재 하에 수행되는, 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 균질 촉매가 황산, 과염소산, 인산, 염산, p-톨루엔설폰산, 염화 제2철, 삼불화 붕소, 이산화 황 및 삼산화 황 중 하나 이상을 포함하는, 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 절단이 40℃ 내지 120℃의 온도, 100 내지 1000 kPa의 압력 및 하이드로퍼옥사이드를 기준으로 1 내지 50 hr⁻¹의 액체 시공 속도(LHSV)에서 수행되는, 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 알킬방향족 화합물의 산화 방법 및 산화 생성물의 페놀 및 상응하는 케톤으로의 전환 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 페놀은 화학 산업에서 중요한 생산물이고, 예를 들어, 페놀은 페놀계 수지, 비스페놀 A, ε-카프로락탐, 아디프산 및 가스제의 생산에 유용하다.

[0003] 현재, 가장 통상적인 페놀 생산 경로는 혹크(Hock) 방법이다. 이는, 제 1 단계가 벤젠을 프로필렌으로 알킬화시켜 큐멘을 생성시킴을 포함하고, 이어 큐멘을 산화시켜 상응하는 하이드로퍼옥사이드를 생성시킨 다음, 큐멘 하이드로퍼옥사이드를 절단(cleavage)하여 동몰량의 페놀 및 아세톤을 생성하는 3-단계 방법이다. 생성물은 동몰량의 페놀과 아세톤을 포함한다. 그러나, 전 세계적인 페놀 수요는 아세톤 수요보다 더욱 급속하게 증가하고 있다. 또한, 프로필렌의 공급 부족에 의해 부텐과 비교 시에 프로필렌의 가격이 높아질 것이다.

[0004] 따라서, 공급물로서의 프로필렌 대신 부텐 또는 보다 고급의 알켄을 사용하고 아세톤보다는 메틸 에틸 케톤(MEK) 및/또는 사이클로헥사논 같은 보다 고급 케톤을 동시에 생성시키는 방법이 페놀 생산을 위한 매력적인 대체 경로일 수 있다. 예를 들어, 메틸 에틸 케톤은 래커 및 용매로서 유용하고, 윤활유의 탈납에 유용한 MEK에 대한 시장이 성장하고 있다. 또한, 사이클로헥사논은 공업용 용매로서, 산화 반응에서 활성화제로서, 또한 아디프산, 사이클로헥사논 수지, 사이클로헥사논 옥심, 카프로락탐 및 나일론 6의 생산에 사용된다.

[0005] 2급-부틸벤젠이 산화되어 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드를 수득하고, 상기 퍼옥사이드를 목적 페놀 및 메틸

에틸 케톤으로 분해하는 방법으로, 페놀 및 MEK가 2급-부틸벤젠으로부터 생성될 수 있음이 공지되어 있다. 이런 방법의 전체적 내용은 문헌[Process Economics Report No. 22B entitled "Phenol", published by the Stanford Research Institute in December 1977]에 기재되어 있다.

[0006] 예컨대, 본 발명자들의 국제 특허 공보 WO 06/015826에서, 본 발명자들은 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 및 3.42 ± 0.07 Å에서 d-이격 최대값을 포함하는 X-선 회절을 갖는 제올라이트 베타 또는 분자 체를 포함하는 촉매를 사용하여 알킬화 조건 하에 벤젠을 C₄ 알킬화제와 접촉시켜 2급-부틸벤젠을 포함하는 알킬화 유출물을 생성하는, 페놀 및 메틸 에틸 케톤의 제조 방법을 기재하였다. 그 후, 2급-부틸벤젠은 산화되어 하이드로퍼옥사이드를 생성하고, 상기 하이드로퍼옥사이드는 분해되어 페놀 및 메틸 에틸 케톤을 생성한다. 산화 단계는 약 70°C 내지 약 200°C, 예컨대 약 90°C 내지 약 130°C의 온도 및 약 0.5 내지 약 10 기압(50 내지 1000 kPa)의 압력을 포함하는 조건 하에 촉매의 존재 또는 부재 하에 수행될 수 있다. 적합한 촉매는 미국 특허 출원 공개 제2003/0083527호에 기재된 N-하이드록시 치환된 환형 이미드를 포함하는 것으로 기재되어 있다.

[0007] 2급-부틸벤젠 또는 사이클로헥실벤젠 하이드로퍼옥사이드에 대해 고도로 선택적이고, 현존 산화 공정보다 불순물의 존재에 대해 덜 민감하고, 페놀 및 MEK 또는 페놀 및 사이클로헥사논의 효과적인 상업적 규모의 생산을 가능케 하는, 2급-부틸벤젠 및 사이클로헥실벤젠에 대한 산화 방법을 찾을 필요성이 존재한다.

[0008] 예컨대, 특정의 환형 이미드, 예컨대 N-하이드록시프탈이미드와 유리 라디칼 개시제, 예컨대 퍼옥시 화합물 또는 아조 화합물이 알킬방향족 탄화수소, 예컨대 큐멘, 사이클로헥실벤젠, 사이클로도데실벤젠 및 2급-부틸벤젠을 비롯한 매우 다양한 지방족 또는 방향족 탄화수소의 상응하는 하이드로퍼옥사이드로의 접촉 산화에 효과적인 촉매라는 것이 미국 특허 제6,852,893호 및 제6,720,462호로부터 공지되어 있다. 이들 특허는, 산화가 0 내지 500°C의 온도 및 10⁻⁶ 몰% 내지 10 몰%의 산화되는 탄화수소에 대한 촉매의 몰 비를 포함하는 넓은 공정 조건 범위에 걸쳐 수행될 수 있음을 교시한다. 그러나, 이들 중 어떤 특허도 2급-부틸벤젠의 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드로의 선택적 산화 방법 또는 사이클로헥실벤젠의 사이클로헥실벤젠 하이드로퍼옥사이드로의 선택적 산화 방법의 효율성 또는 바람직한 조건에 대해서는 제시되어 있지 않다.

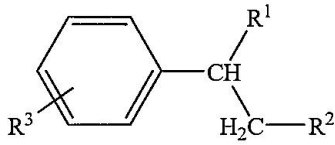
[0009] 미국 특허 제7,038,089호는, 130 내지 160°C 범위의 온도에서 환형 이미드 화합물 및 알칼리 금속 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에 산소 함유 가스로써 탄화수소, 특히 에틸벤젠을 산화시키는 것을 포함하는, 하이드로퍼옥사이드의 그의 상응하는 탄화수소로부터의 제조 방법을 개시한다. 특히, 미국 특허 제7,038,089호는, 에틸벤젠의 산화가 환형 이미드 및 알칼리 금속 화합물을 포함하는 촉매의 존재하에 수행되는 경우, 동시에 높은 반응 속도 및 상응하는 하이드로퍼옥사이드에 대한 높은 선택도가 수득되고, 이는 촉매 시스템으로부터 두 성분 모두가 독립적으로 사용되는 경우보다 우수함을 교시한다. 대조적으로, 미국 특허 제7,038,089호에 따르면, 환형 이미드를 촉매로서 단독으로 사용하는 경우, 높은 이미드 농도는 비용 및 생성물 불순물 이유 때문에 피해야 하지만, 이미드 농도를 허용가능한 수준으로 감소시키는 것은 반응 속도를 증가시키기 위해 온도 상승을 필요로 하고, 이는 하이드로퍼옥사이드에 대한 선택도를 허용불가한 수준으로 감소시킨다.

[0010] 본 발명에 따르면, 이제 2급-부틸벤젠 및 사이클로헥실벤젠의 경우, 산화는 알칼리 금속 화합물의 첨가 없이 환형 이미드 촉매의 존재 하에 상업적으로 실사가 가능한 전환율 및 2급-부틸벤젠 및 사이클로헥실벤젠 하이드로퍼옥사이드 선택도로 수행될 수 있으며, 단 이런 전환은 비교적 좁은 온도 및 환형 이미드 농도 범위에서 수행됨이 밝혀졌다. 미국 특허 제7,038,089호에서의 교시와는 대조적으로, 2급-부틸벤젠 산화 및 사이클로헥실벤젠의 경우, 알칼리 금속 화합물의 존재는 산화 촉매의 활성 및 하이드로퍼옥사이드 선택도를 상당히 감소시키는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

[0011] 하나의 양태에서, 본 발명은, 하기 화학식 I의 알킬방향족 화합물과 산소를 하기 화학식 II의 환형 이미드를 포함하는 촉매의 존재 하에 접촉시킴을 포함하는, 알킬방향족 화합물을 상응하는 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드로 산화시키는 방법에 관한 것으로서, 상기 접촉은 약 90°C 내지 약 150°C의 온도에서 수행되고, 상기 환형 이미드는 공급물 중 알킬방향족 화합물의 약 0.05중량% 내지 약 5중량%의 양으로 존재하고, 상기 촉매에는 알칼리 금속 화합물이 실질적으로 부재하고, 상기 접촉은 공급물 중 알킬방향족 화합물의 적어도 일부를 상응하는 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드로 산화시킨다:

[0012] [화학식 I]



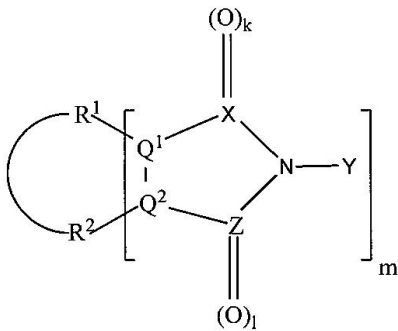
[0013]

[0014] [상기 식에서,

[0015] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이나, 단 R¹과 R²는 연결되어 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 환형 기를 형성할 수 있고, 상기 환형 기는 임의적으로 치환되며,

[0016] R³은 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기, 또는 사이클로헥실 기이다.]

[0017] [화학식 II]



[0018]

[0019] [상기 식에서,

[0020] R¹ 및 R²는 각각, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라디칼로부터, 또는 기 SO₃H, NH₂, OH 및 NO₂로부터, 또는 원자 H, F, Cl, Br 및 I로부터 독립적으로 선택되나, 단 R¹과 R²는 공유 결합을 통해 서로 연결될 수 있으며,

[0021] Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 C, CH 및 CR³으로부터 선택되고,

[0022] X 및 Z는 각각 C, S, CH₂, N, P 및 주기율표의 4족 원소로부터 독립적으로 선택되고,

[0023] Y는 O 또는 OH이며,

[0024] k는 0, 1 또는 2이며,

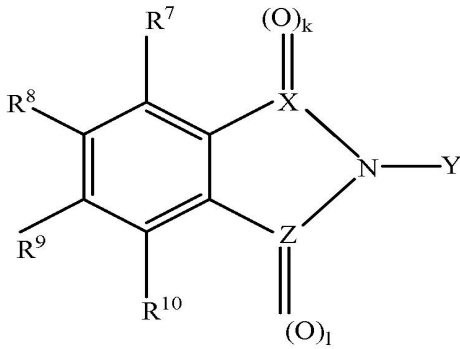
[0025] l은 0, 1 또는 2이고,

[0026] m은 1 내지 3이며,

[0027] R³은 R¹에 대해 열거된 것중 임의의 것일 수 있다.]

[0028] 편리하게는, 상기 환형 이미드는 하기 화학식 III에 따른다:

[0029] [화학식 III]



[0030]

[0031] 상기 식에서,

[0032] R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라디칼로부터, 또는 기 SO_3H , NH_2 , OH 및 NO_2 로부터, 또는 원자 H, F, Cl, Br 및 I로부터 선택되고,

[0033] X 및 Z는 각각 독립적으로 C, S, CH_2 , N, P 및 원소주기율표의 4족 원소로부터 선택되고,

[0034] Y는 O 또는 OH이며,

[0035] k는 0, 1 또는 2이고,

[0036] l은 0, 1 또는 2이다.

[0037] 편리하게는, 상기 화학식 I의 알킬방향족 화합물은 에틸벤젠, 큐멘, 2급-부틸벤젠, p-메틸-2급-부틸벤젠, 1,4-다이페닐사이클로헥산, 2급-펜틸벤젠, 2급-헥실벤젠, 사이클로펜틸벤젠, 사이클로헥실벤젠 및 사이클로옥틸벤젠 으로부터 선택되고, 2급-부틸벤젠 및 사이클로헥실벤젠이 바람직하다.

[0038] 편리하게는, 상기 접촉은 약 120°C 내지 약 150°C, 예컨대 약 125°C 내지 약 140°C의 온도 및 약 15 kPa 내지 약 500 kPa, 예컨대 약 15 kPa 내지 약 150 kPa의 압력에서 수행된다.

[0039] 편리하게는, 상기 환형 이미드는 상기 접촉 동안 공급물 중 알킬방향족의 약 0.05중량% 내지 약 0.5중량%의 양 으로 존재한다.

[0040] 편리하게는, 상기 접촉은 상기 알킬방향족을 4중량% 이상의 시간 당 전환율 및 90중량% 이상의 상응하는 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드로의 선택도로 전환시킨다.

[0041] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 방법은 상기 하이드로퍼옥사이드를 페놀 및 알데히드 또는 하기 화학식 IV의 케톤으로 전환시키는 것을 추가로 포함한다:

[0042] [화학식 IV]



[0044] 상기 식에서,

[0045] R^1 및 R^2 는 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은, 실시예 1의 방법에 따라 N-하이드록시프탈이미드(NHPI)의 부재 하에 및 실시예 2의 방법에 따라 0.43중량%의 NHPI의 존재 하에 115°C에서의 2급-부틸벤젠의 산화에서의 스트림 상의 시간(T.O.S; time on stream)에 대한 2급-부틸벤젠 전환율을 플로팅한 그래프이다.

도 1a는, 실시예 1의 방법에 따른 N-하이드록시프탈이미드(NHPI)의 부재 하에 및 실시예 2의 방법에 따른 0.43중량%의 NHPI의 존재 하에 115°C에서의 2급-부틸벤젠의 산화에서의 2급-부틸벤젠 전환율에 대한 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드 선택도를 플로팅한 그래프이다.

도 2는 실시예 3의 방법에 따라 가변량의 NHPI를 사용한 115℃에서의 2급-부틸벤젠의 산화에서의 NHPI 농도에 대한 반응 속도 및 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드 수율을 플로팅한 그래프이다.

도 3은 실시예 3의 방법에 따라 가변량의 NHPI를 사용한 115℃에서의 2급-부틸벤젠의 산화에서의 NHPI 농도에 대한 2급-부틸벤젠 전환율 및 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드 선택도를 플로팅한 그래프이다.

도 4는 실시예 4의 방법에 따라 가변량의 NHPI를 사용한 125℃에서의 2급-부틸벤젠의 산화에서의 2급-부틸벤젠 전환율에 대한 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드 선택도를 플로팅한 그래프이다.

도 5a 및 5b는 실시예 5의 방법에 따라 0.05중량%의 NHPI[도 5a] 및 0.10중량%의 NHPI[도 5b]의 존재 하에 115℃ 내지 150℃의 가변 온도에서의 2급-부틸벤젠의 산화에서의 2급-부틸벤젠 전환율에 대한 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드 선택도를 플로팅한 그래프이다.

도 6a 및 6b는 실시예 5의 방법에 따라 0.05중량%의 NHPI[도 6a] 및 0.10중량%의 NHPI[도 6b]의 존재 하에 2급-부틸벤젠의 산화에서의 온도에 대한 반응 속도 및 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드 선택도를 플로팅한 그래프이다.

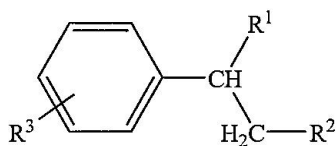
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 용어 "기", "라디칼" 및 "치환기"는 본원에서 상호교환적으로 사용된다. 본 개시에서, "하이드로카빌 라디칼"은 수소 원자 및 20개 이하의 탄소 원자를 함유하며 선형, 분지형 또는 환형일 수 있고, 환형의 경우 방향족 또는 비-방향족일 수 있는 라디칼인 것으로 정의된다. "치환된 하이드로카빌 라디칼"은 하이드로카빌 라디칼의 하나 이상의 수소 원자가 하나 이상의 작용기로 치환되거나 하나 이상의 비-탄화수소 원자 또는 기가 하이드로카빌 라디칼 내에 삽입된 라디칼이다.

[0048] 본원에 사용된 주기율표 족에 대한 새로운 넘버링 체계는 문헌[Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985)]에 개시된 바와 같이 사용된다.

[0049] 알킬방향족을 상응하는 하이드로퍼옥사이드로 산화시키는 방법, 임의적으로, (a)에서 생성된 하이드로퍼옥사이드를 페놀 및 상응하는 케톤으로 절단하는 방법이 본원에 기재된다. 상기 산화 방법은 알킬방향족 화합물을 포함하는 공급물을 접촉시켜 상응하는 알킬방향족 하이드로퍼옥사이드로 전환시키는 것을 포함하되, 상기 방법은 하기 화학식 I의 알킬방향족 화합물과 산소를 하기 화학식 II의 환형 이미드를 포함하는 촉매의 존재 하에 접촉시킴을 포함한다:

[0050] [화학식 I]

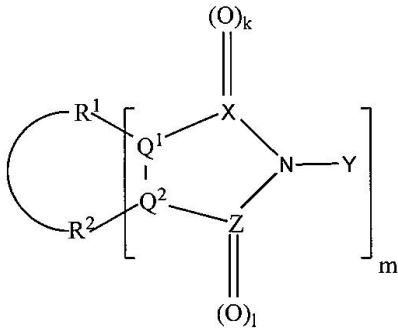


[0051] [상기 식에서,

[0053] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이나, 단 R¹과 R²는 연결되어 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 환형 기를 형성할 수 있고, 상기 환형 기는 임의적으로 치환되며,

[0054] R³은 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기, 또는 사이클로헥실 기이다.]

[0055] [화학식 I]



[0056]

[0057] [상기 식에서,

[0058] R^1 및 R^2 는 각각, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라디칼로부터, 또는 기 SO_3H , NH_2 , OH 및 NO_2 로부터, 또는 원자 H , F , Cl , Br 및 I 로부터 독립적으로 선택되나, 단 R^1 와 R^2 는 공유 결합을 통해 서로 연결될 수 있으며,

[0059] Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 C , CH 및 CR^3 으로부터 선택되고,

[0060] X 및 Z 는 각각 C , S , CH_2 , N , P 및 주기율표의 4족 원소로부터 독립적으로 선택되고,

[0061] Y 는 O 또는 OH 이며,

[0062] k 는 0, 1 또는 2이며,

[0063] l 은 0, 1 또는 2이고,

[0064] m 은 1 내지 3이며,

[0065] R^3 은 R^1 에 대해 열거된 것(라디칼, 기 또는 원자)중 임의의 것일 수 있다.].

[0066] 상기 산화는 약 $90^\circ C$ 내지 약 $150^\circ C$ 의 온도에서 수행되고, 상기 환형 이미드는 공급물 중 알킬방향족 화합물의 약 0.05중량% 내지 약 5중량%의 양으로 존재하고, 상기 촉매에는 알칼리 금속 화합물이 실질적으로 부재한다.

[0067] 문구 " R^1 및 R^2 가 연결되어" 등은, R^1 및 R^2 는 각각 ("1가") 알킬 기인 경우의 대안으로서, R^1 및 R^2 로 지명된 2개의 "알킬" 기가 ("2가") 하이드로카빌 쇠(상기 쇠 내에 2 내지 8개의 탄소를 가짐)에 연결되되, 상기 "2가" 쇠의 각 말단이 화학식 I에 구체적으로 도시된 C 원자들에 연결되어 고리를 형성하는 의미를 갖는 것으로 사용된다. 따라서, 실시양태에서, R^1 및 R^2 는 함께 화학식 I의 탄소 원자에 연결되어 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 환형 기, 편리하게는 사이클로헥실 기를 형성하는 하이드로카빌 잔기를 구성하며, 이는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기 또는 하나 이상의 페닐 기로 치환될 수 있다. 적합한 알킬방향족 화합물의 예는 에틸벤젠, 큐멘, 2급-부틸벤젠, p-메틸-2급-부틸벤젠, 1,4-다이페닐사이클로hex산, 2급-펜틸벤젠, 2급-헥실벤젠, 사이클로펜틸벤젠, 사이클로헥실벤젠 및 사이클로옥틸벤젠이고, 2급-부틸벤젠 및 사이클로헥실벤젠이 바람직하다. 또한, R^1 및 R^2 가 연결되어 환형 기를 형성하는 경우, 환형 고리를 형성하는 탄소의 개수는 4 내지 10개임이 이해될 것이다. 그러나, 그 고리는 1,4-다이페닐사이클로hex산과 같이, 그 자체로 하나 이상의 치환기, 예컨대 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 하나 이상의 페닐 기를 가질 수 있다.

[0068] 2급-부틸벤젠 제조

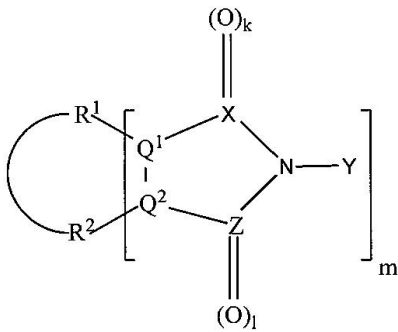
[0069] 하나의 실시양태에서, 알킬방향족 화합물은 2급-부틸벤젠일 수 있으며, 이는 비균질 촉매의 존재 하에 알킬화 조건 하에 하나 이상의 C_4 알킬화제로 벤젠을 알킬화함에 의해 생성될 수 있다. 알킬화 조건은 편리하게는 약 $60^\circ C$ 내지 약 $260^\circ C$, 예컨대 약 $100^\circ C$ 내지 약 $200^\circ C$ 의 온도를 포함한다. 알킬화 압력은 편리하게는 7000 kPa 이하, 예컨대 약 1000 내지 약 3500 kPa이다. 알킬화는 편리하게는 C_4 알킬화제를 기준으로 약 0.1 내지 약 50 hr^{-1} , 예컨대 약 1 내지 10 hr^{-1} 의 중량 시공 속도(WHSV)에서 수행된다.

- [0070] C₄ 알킬화제는 편리하게는 하나 이상의 선형 부텐, 즉 부텐-1, 부텐-2 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 또한 알킬화제는, 예컨대 에탄, 프로판, 부탄, LPG 및 경질 나프타의 스팀 크래킹, 나프타 및 기타 정류 공급원료의 접촉 크래킹, 및 산소화물, 예컨대 메탄올의 저급 올레핀으로의 전환에 의해 수득될 수 있는 선형 부텐을 함유하는 올레핀계 C₄ 탄화수소 혼합물일 수 있다. 예컨대, 하기 C₄ 탄화수소 혼합물은 올레핀을 생성하는 스팀 크래킹을 사용하는 임의의 정제에서 일반적으로 사용가능하고, C₄ 알킬화제로서 사용하기에 적합하다: 조질 스팀 크래킹된 부텐 스트림, 라피네이트-1(조질 스팀 크래킹된 부텐 스트림으로부터 부타다이엔을 제거하는 용매 추출 또는 수소화 후에 잔류하는 생성물) 및 라피네이트-2(조질 스팀 크래킹된 부텐 스트림으로부터 부타다이엔 및 이소부텐을 제거한 후에 잔류하는 생성물).
- [0071] 사이클로헥실벤젠 제조
- [0072] 추가의 실용적 실시양태에서, 화학식 I의 알킬방향족 화합물은 사이클로헥실벤젠이고, 수소화 활성을 가지며 전형적으로 팔라듐, 루테튬, 니켈 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 및 알킬화 활성을 갖는 전형적으로 MCM-22 계열(이후 정의됨)의 하나 이상의 분자 체인 결정질 무기 산화물 물질을 포함하는 비균질 이작용성 촉매의 존재 하에 수소와 벤젠을 접촉시킴에 의해 바람직하게는 생성된다. 상기 접촉 단계는 편리하게는, 약 50°C 내지 약 350°C의 온도 및/또는 약 100 내지 약 7000 kPa의 압력 및/또는 약 0.01 내지 약 100의 수소에 대한 벤젠의 몰비 및/또는 약 0.01 내지 약 100의 WHSV에서 수행된다.
- [0073] 본 발명에 따라 산화되는 알킬방향족 화합물이 사이클로헥실벤젠인 경우, 산화 생성물은 사이클로헥산다이메탄올 하이드로퍼옥사이드이고, 절단 생성물은 페놀 및 사이클로헥사논을 포함한다. 절단 단계로부터의 조질 사이클로헥사논 및 조질 페놀은 추가 정제 처리되어 정제된 사이클로헥사논 및 페놀을 생성할 수 있다. 적합한 정제 공정은 기타 종으로부터 사이클로헥사논 및 페놀을 분리하는 직렬 증류탑을 포함하지만, 이로 한정되지는 않는다. 이런 탈수소화는 예컨대 백금, 니켈 또는 팔라듐과 같은 촉매 상에서 수행될 수 있다.
- [0074] 알킬화 촉매는 편리하게는 미국 특허 제3,308,069호에 상세하게 기재된 제올라이트 베타이고, 보다 바람직하게는 MCM-22 계열의 하나 이상의 분자 체이다. 본원에 기재된, 용어 "MCM-22 계열 물질"(또는 "MCM-22 계열의 물질" 또는 "MCM-22 계열의 분자체" 또는 "MCM-22 계열 제올라이트")은 하기 중 하나 이상을 포함한다:
- [0075] · MWW 골격 토폴로지를 갖는, 통상의 제 1 결정도(first degree crystalline) 빌딩 블록 단위 셀로부터 제조된 분자체(단위 셀이란, 원자들이 3차원 공간에서 타일링된 경우, 결정 구조를 묘사하는 원자들의 공간적 배열이다. 이러한 결정 구조는 본원에서 그 전체를 참고로 인용하고 있는 문헌["Atlas of Zeolite Framework Types", Fifth edition, 2001]에 개시되어 있다);
- [0076] · MWW 골격 토폴로지 단위 셀이 2차원으로 타일링되어 하나의 단위 셀 두께, 바람직하게는 하나의 c-단위 셀 두께의 단층을 형성한, 통상의 제 2 결정도 빌딩 블록으로부터 제조된 분자체;
- [0077] · 하나 초과인 단위 셀 두께의 층인 통상의 제 2 결정도 빌딩 블록으로부터 제조된 분자체로서, 하나 초과인 단위 셀 두께의 층이 하나의 단위 셀 두께의 2개 이상의 단층들을 적층하거나, 팩킹 또는 결합하여 만들어진 분자체(이러한 제 2 결정도 빌딩 블록의 적층은 규칙적인 방식, 불규칙적인 방식, 무작위 방식, 또는 이들의 임의의 조합으로 이루어질 수 있음); 및
- [0078] · MWW 골격 토폴로지를 갖는 단위 셀의 임의의 규칙적 또는 무작위의 2차원 또는 3차원 조합에 의해 만들어진 분자체.
- [0079] 상기 MCM-22 계열의 분자체는 일반적으로 12.4±0.25, 6.9±0.15, 3.57±0.07 및 3.42±0.07 Å에서 d-이격(d-spacing) 최대치를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는다. 물질 (b)을 특징화하기 위해 사용된 X-선 회절 데이터는, 입사 방사선으로서 구리의 K-알파 이중선을 사용하고 섬광 계수기 및 수집 시스템인 관련 컴퓨터가 장착된 회절 분석계를 사용하는 표준 기술에 의해 수득된다. MCM-22 계열의 분자체는, MCM-22(미국특허 제 4,954,325 호에 개시됨), PSH-3(미국특허 제 4,439,409 호에 개시됨), SSZ-25(미국특허 제 4,826,667 호에 개시됨), ERB-1(유럽특허 제 0293032 호에 개시됨), ITQ-1(미국특허 제 6,077,498 호에 개시됨), ITQ-2(국제 특허 공개공보 제 WO 97/17290 호에 개시됨), MCM-36(미국특허 제 5,250,277 호에 개시됨), MCM-49(미국특허 제 5,236,575 호에 개시됨), MCM-56(미국특허 제 5,362,697 호에 개시됨), UZM-8(미국특허 제 6,756,030 호에 개시됨) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게 분자체는 (a) MCM-49, (b) MCM-56, (c) MCM-49 및 MCM-56의 아이소타입, 예를 들어 ITQ-2로부터 선택된다.

[0080] 산화 공정

[0081] 본 방법에서의 산화 단계는 알킬방향족 화합물, 예컨대 2급-부틸벤젠 및 사이클로헥실벤젠을 포함하는 공급물을 하기 화학식 II의 환형 이미드를 포함하는 촉매의 존재 하에 산소-함유 가스와 접촉시킴에 의해 수행된다:

[0082] [화학식 II]



[0083]

[0084] 상기 식에서,

[0085] R¹ 및 R²는 각각, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라디칼로부터, 또는 기 SO₃H, NH₂, OH 및 NO₂로부터, 또는 원자 H, F, Cl, Br 및 I로부터 독립적으로 선택되나, 단 R¹와 R²는 공유 결합을 통해 서로 연결될 수 있으며,

[0086] Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 C, CH 및 CR³으로부터 선택되고,

[0087] X 및 Z는 각각 C, S, CH₂, N, P 및 주기율표의 4족 원소로부터 독립적으로 선택되고,

[0088] Y는 O 또는 OH이며,

[0089] k는 0, 1 또는 2이며,

[0090] l은 0, 1 또는 2이고,

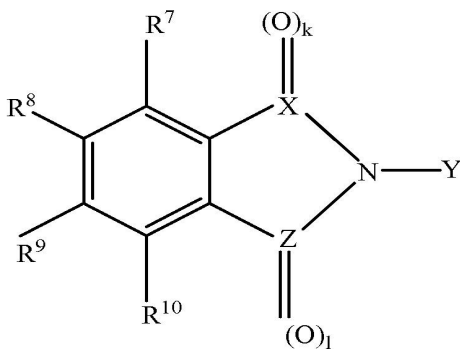
[0091] m은 1 내지 3, 예컨대 1, 2 또는 3이며,

[0092] R³은 R¹에 대해 열거된 것(라디칼, 기 또는 원자)중 임의의 것일 수 있다.

[0093] 편리하게는, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 지방족 알콕시 또는 방향족 알콕시 라디칼, 카복실 라디칼, 알콕시-카보닐 라디칼 및 탄화수소 라디칼(이들 라디칼은 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 가짐)로부터 선택된다.

[0094] 일반적으로, 상기 산화 촉매로서 사용된 상기 환형 이미드는 하기 화학식 III을 따른다:

[0095] [화학식 III]



[0096]

[0097] 상기 식에서,

[0098] R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라

디칼로부터, 또는 기 SO₃H, NH₂, OH 및 NO₂로부터, 또는 원자 H, F, Cl, Br 및 I로부터 선택되고,

- [0099] X 및 Z는 각각 독립적으로 C, S, CH₂, N, P 및 원소주기율표의 4족 원소로부터 선택되고,
- [0100] Y는 O 또는 OH이며,
- [0101] k는 0, 1 또는 2이고,
- [0102] l은 0, 1 또는 2이다.
- [0103] 편리하게는, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰는 각각 독립적으로 지방족 알콕시 또는 방향족 알콕시 라디칼, 카복실 라디칼, 알콕시-카보닐 라디칼 및 탄화수소 라디칼(이들 라디칼은 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 가짐)로부터 선택된다.
- [0104] 하나의 실제 실시양태에서, 상기 환형 이미드 촉매는 N-하이드록시프탈이미드를 포함한다.
- [0105] 상기 환형 이미드 촉매는 공급물 중 알킬방향족의 (i) 약 0.05중량% 내지 약 5중량%, 일반적으로 약 0.1중량% 내지 약 1중량%의 양으로 산화 공급물에 첨가된다. 또한, 상기 환형 이미드 촉매는 공급물 중 알킬방향족의 (i) 약 0.05중량% 내지 약 0.10중량%; (ii) 약 0.1중량% 내지 약 0.2중량%; (iii) 약 0.2중량% 내지 약 0.3중량%; (iv) 약 0.3중량% 내지 약 0.4중량%; (v) 약 0.4중량% 내지 약 0.5중량%; (vi) 약 0.1중량% 내지 약 0.5중량%; 및 (vii) 약 0.1중량% 내지 약 0.3중량%의 양으로 산화 공급물에 첨가된다. 또한, 상기 산화는 알칼리 금속 화합물의 실질적 부재(산화 반응 혼합물의 0.0001중량% 미만) 하에 수행된다.
- [0106] 상기 산화 단계는 약 90°C 내지 약 150°C, 예컨대 약 120°C 내지 약 150°C, 예컨대 약 125°C 내지 약 140°C의 비교적 고온에서 수행되는데, 이는 N-하이드록시프탈이미드의 존재 하의 알킬방향족 화합물 산화의 경우, 전환 반응 프로파일에 대한 하이드로퍼옥사이드 선택도는 온도 증가에 의해 영향을 받지 않음이 확인되었기 때문이다. 상기 산화 단계는 편리하게는 약 15 kPa 내지 약 500 kPa, 예컨대 15 kPa 내지 약 150 kPa의 압력에서 수행된다. 본원에 기재된 바와 같이 환형 이미드 촉매 농도 및 산화 온도를 제어함에 의해, 시간 당 4중량% 이상의 상기 알킬방향족 화합물 전환율이 상응하는 하이드로퍼옥사이드에 대한 90중량% 이상의 선택도로 성취될 수 있다.
- [0107] 페놀의 제조
- [0108] 본 산화 방법에 의해 생성된 하이드로퍼옥사이드는 산 절단에 의해 페놀 및 상응하는 케톤으로 전환될 수 있다. 당연히 페놀은 그 후 아세톤과 반응하여 폴리카보네이트 및 에폭시 수지의 제조 전구체인 비스페놀 A를 생성할 수 있다.
- [0109] 하이드로퍼옥사이드 절단 반응은 편리하게는 하이드로퍼옥사이드를 액체 상에서 약 20°C 내지 약 150°C, 예컨대 약 40°C 내지 약 120°C의 온도 및/또는 약 50 내지 약 2500 kPa, 예컨대 약 100 내지 약 1000 kPa 및/또는 하이드로퍼옥사이드를 기준으로 약 0.1 내지 약 100 hr⁻¹, 바람직하게는 약 1 내지 약 50 hr⁻¹의 액체 시공 속도(LHSV)에서 촉매와 접촉되어 실시된다. 하이드로퍼옥사이드는 바람직하게는 절단 반응에 불활성인 유기 용매, 예컨대 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논, 페놀, 2급-부틸벤젠 또는 사이클로헥실벤젠 중에 희석되어 열 제거를 보조한다. 절단 반응은 편리하게는 촉매 증류 유닛에서 수행된다.
- [0110] 절단 단계에 사용된 촉매는 균질 촉매 또는 비균질 촉매일 수 있다.
- [0111] 적합한 균질 절단 촉매는 황산, 과염소산, 인산, 염산 및 p-톨루엔설폰산을 포함한다. 염화 제2철, 삼불화 붕소, 이산화 황 및 삼산화 황도 또한 효과적인 균질 절단 촉매이다. 바람직한 균질 절단 촉매는 황산이다.
- [0112] 하이드로퍼옥사이드의 절단에 사용하기 위해 적합한 비균질 촉매는 미국 특허 제4,870,217호(텍사코)에 기재된 스펙타이트 점토, 예컨대 산성 몬트모릴로나이트 실리카-알루미나 점토를 포함한다.
- [0113] 본 발명은 하기 비제한적 실시예를 참고하여 보다 구체적으로 기재될 것이다.
- [0114] 실시예 1. NHPI 부재 하의 SBB 산화
- [0115] TCI 아메리카에서 공급받은 150 mg의 2급-부틸벤젠(SBB)을 칭량하여 교반기, 열전쌍, 가스 주입구, 샘플링 포트 및 물 제거용 딥 스타크 트랩을 포함하는 응축기가 구비된 300 ml 파(Parr) 반응기에 넣었다. 상기 반응기 및 내용물을 700 rpm에서 교반하고, 250 cc/분의 유속의 질소로 5분간 스파징(sparging)하였다. 그 후, 상기 반응기를 질소 스파징 하에서 유지하면서 질소로써 690 kPag(100 psig)로 가압하고, 그 후 115°C로 가열하였다. 반

응 온도에 도달되면, 가스를 질소에서 공기로 전환시키고, 상기 반응기를 250 cc/분의 공기로써 6시간 동안 스파징시켰다. 샘플을 시간대별로 채취하고, 가열을 차단하였다. 반응기가 냉각되면, 압력을 해제시키고, 내용물을 제거하였다. 전환율 결과는 도 1에 도시되어 있으며, 전환율 결과에 대해 플로팅된 선택도 결과는 도 1a에 도시되어 있다.

[0116] 실시예 2. NHPI 존재 하의 SBB 산화

[0117] 0.64 g(0.43중량%)의 N-하이드록시프탈이미드(NHPI)를 칭량하여 150 g의 2급-부틸벤젠(SBB)과 함께 과 반응기에 넣은 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법을 반복하였다. 다시, 전환율 결과를 도 1에 도시하고, 선택도 결과를 도 1a에 도시하고, 이로부터 NHPI의 첨가에 의해 SBB 전환율 수준이 매우 개선되었음을 이해할 것이다. 또한 NHPI의 첨가는 당량(equivalent) 전환율 수준에 기초한 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드(SBBHP)에 대한 선택도도 개선시켰다.

[0118] 실시예 3. 상이한 수준의 NHPI에서의 SBB 산화

[0119] 상이한 양, 즉 0.05, 0.125, 0.215 및 0.43 중량%의 NHPI를 첨가함으로써 실시예 2의 방법을 반복하였다. 결과를 도 2 및 3에 플로팅하고, 반응 속도 및 2급-부틸벤젠 하이드로퍼옥사이드 수율(SBB 전환율과 SBBHP 선택도의 곱)에 대한 NHPI의 영향을 도시한다. 데이터는 SBB 하이드로퍼옥사이드에 대한 선택도는 상이한 수율 및 NHPI 함량에서 평탄함을 보여준다.

[0120] 실시예 4. 상이한 NHPI 농도 및 125°C의 온도에서의 SBB 산화

[0121] 0.05, 0.215 및 0.43중량%의 양의 NHPI를 첨가하고 125°C로 반응 온도를 증가시키면서 실시예 3의 절차를 반복하였다. 그 결과를 도 4에 플로팅하고, 125°C에서의 하이드로퍼옥사이드 선택도 및 SBB 전환율은 NHPI 농도를 증가시키기에 의해 상당히 영향을 받음을 보여 준다. NHPI 농도가 높을수록 보다 높은 선택도가 동일 전환율 수준에서 성취된다.

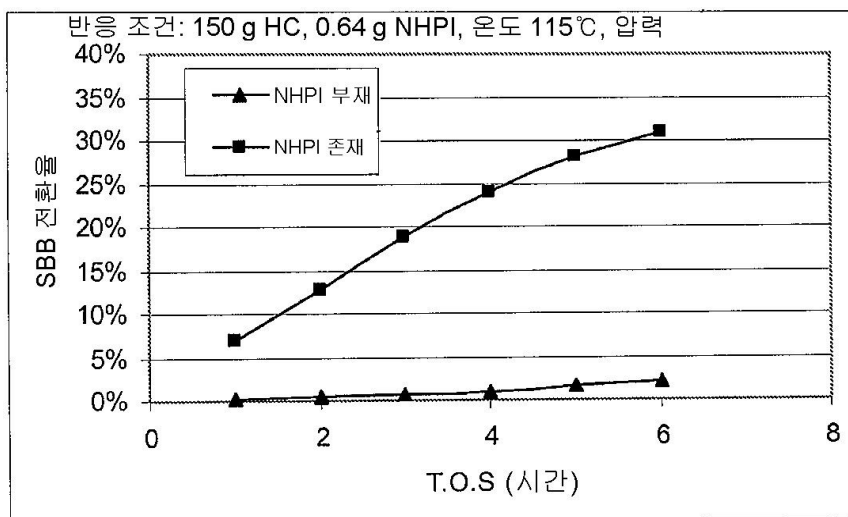
[0122] 실시예 5. 상이한 온도 및 0.05 및 0.10중량%의 NHPI 농도에서의 SBB 산화

[0123] 0.05 및 0.10중량%의 양의 NHPI를 첨가하고 반응 온도를 125°C 내지 150°C에서 변화시키면서 실시예 3의 절차를 반복하였다. 그 결과를 도 5 및 6에 플로팅하고, 이들 NHPI 농도에서 125°C 내지 150°C의 온도 가변화는 전환율 프로파일에 대한 선택도에 영향이 없음을 보여 준다.

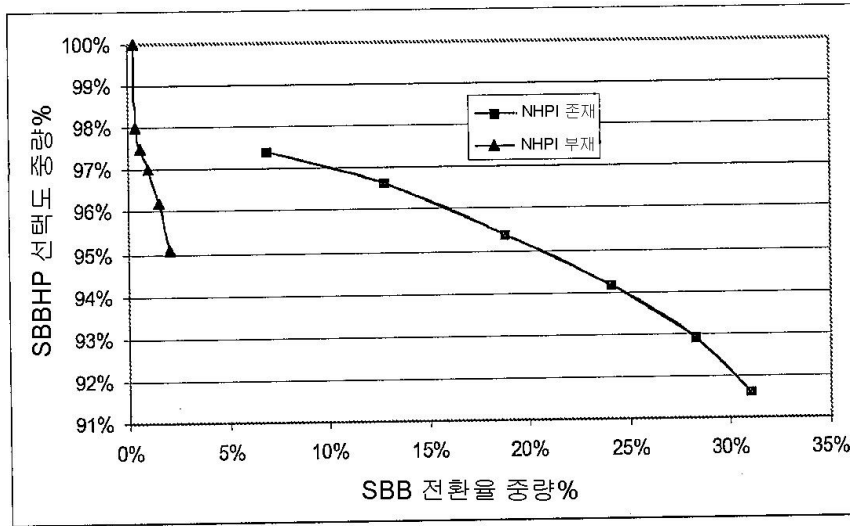
[0124] 본 발명이 특정 실시양태를 참고하여 기재 및 예시되어 왔지만, 당업자는 본 발명이 본원에 필수적으로 예시되는 것은 그 자체에 대한 변형을 취할 수 있음을 이해할 것이다. 이런 이유로, 본 발명의 진정한 범주를 결정하기 위해서는 첨부된 특허청구범위만을 참고로 해야 할 것이다.

도면

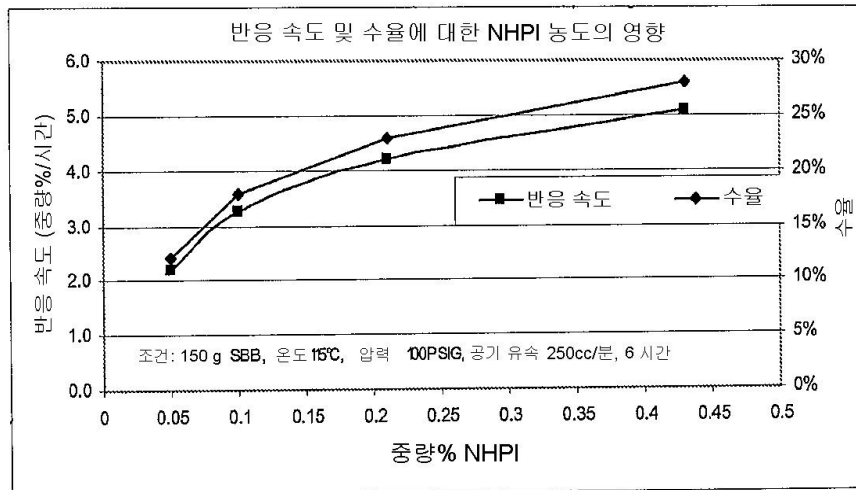
도면1



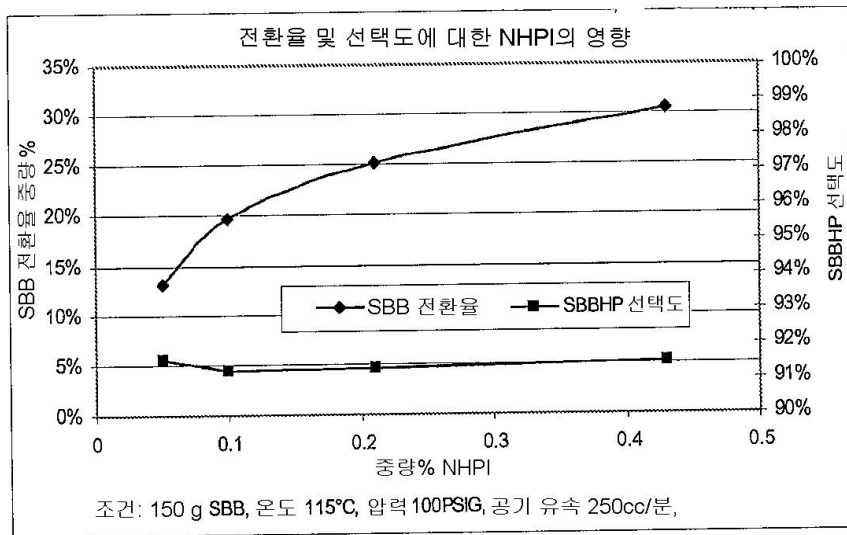
도면1a



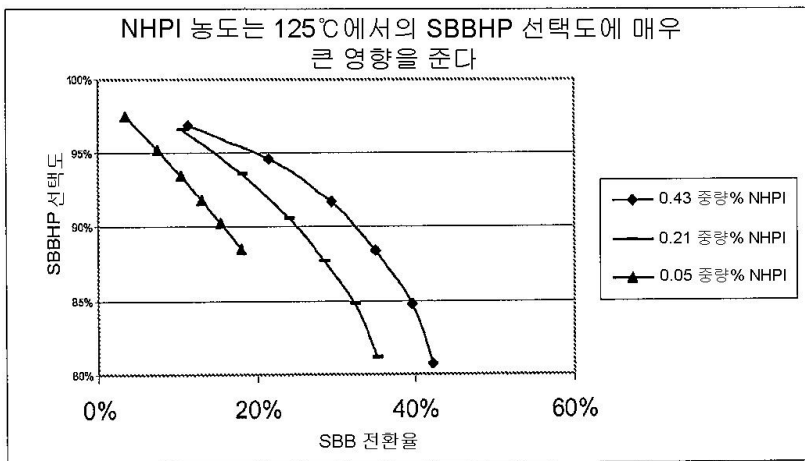
도면2



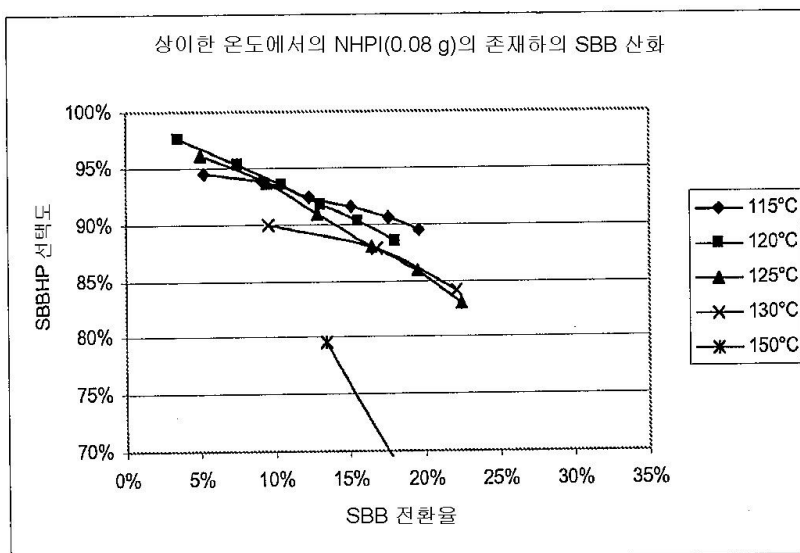
도면3



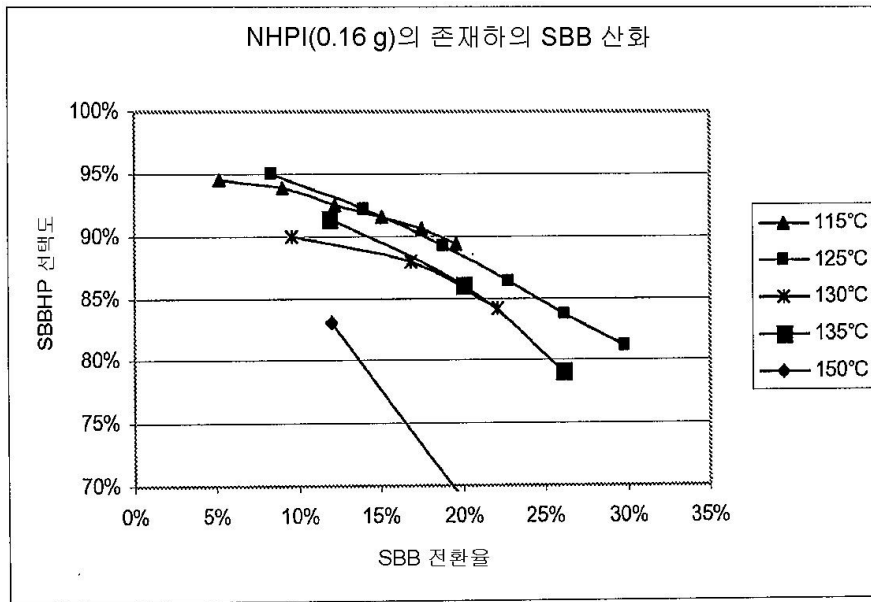
도면4



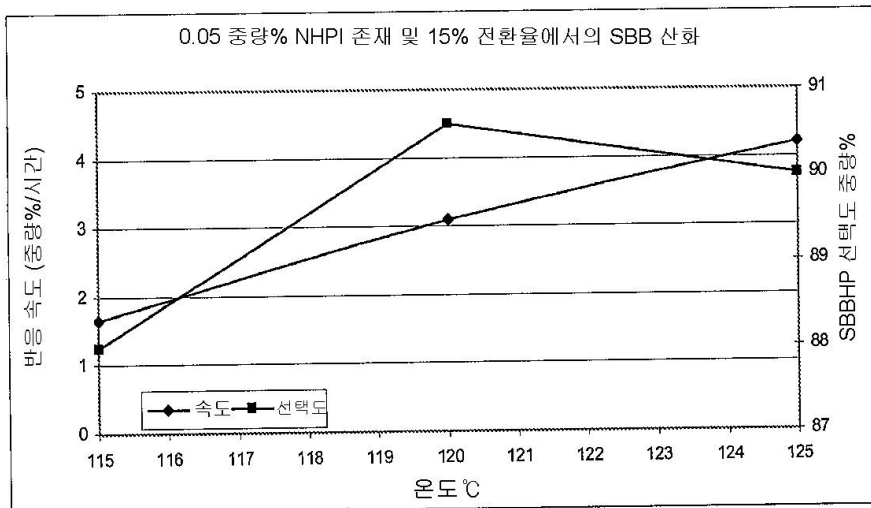
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

