(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 1/20
C07C 15/44
C07C 37/08

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0161540
(24) 등록일자 1998년08월25일

(21) 출원번호	특1993-018372	(65) 공개번호	특1994-006977
(22) 출원일자	1993년09월13일	(43) 공개일자	1994년04월26일

(30) 우선권주장 944,688 1992년09월14일 미국(US)

(73) 특허권자 제네랄 일레트릭 캄파니 아더 엠. 킹
미합중국 뉴욕 12345 쉐넥터디 리버 로드 1일라 인터내쇼날 리미티드 안드레이 케이. 그리아즈노프

(72) 발명자 러시아공화국 193148 세인트페테르스부르그 젤렌즈노도로즈니 피알. 40 블라디미르 미카일로 자코쉔스키

(74) 대리인 러시아공화국 194356 세인트 페테르스부르그 엥겔사 아파트먼트 32 121/1 김창세, 김영, 장성구

심사관 : 박우근

(54) 큐멘 하이드로과산화물의 향상된 분해 방법

요약

분해 반응기중 아세톤과 페놀의 몰비가 약 1.1:1 내지 1.5:1인 과잉의 아세톤 존재하에 비-등온 방식으로 큐멘 하이드로과산화물(CHP)을 분해함을 포함하는, 산성 촉매에 의해 큐멘 하이드로과산화물을 페놀 및 아세톤으로 분해하는 향상된 방법.

약 80 내지 110℃의 온도에서 분해 반응을 수행함을 포함하는 산성 촉매 존재하에 α-메틸스티렌으로의 디큐밀 과산화물의 분해선택성을 향상시키는 방법.

(1)아민과 (2) CHP 분해 반응에 촉매작용을 할 수 있는 산성 물질과의 반응 생성물 존재하에 산성 촉매 시스템을 사용하여 디큐밀 과산화물을 분해함을 포함하는 분해방법.

CHP, 큐멘, CHP 분해용 산성 촉매, 디큐밀 과산화물, 디메틸벤질알콜, 페놀 및 아세톤을 포함하고, 아세톤과 페놀의 몰비가 약 1.1:1 내지 1.6:1 인 조성물.

큐멘, CHP 분해용 산성촉매, DCP, 물, 페놀, 아세톤 및 (1) 아민과 (2) CHP 분해 반응에 촉매작용을 하는 산과의 반응 생성물을 포함하는 조성물.

(a) 특정 산성 촉매 농도 및 온도에서 CHP를 분해하여 페놀, 아세톤 및 디큐밀 과산화물을 포함하는 조성물을 형성하는 단계, 및 (b) 단계(a)에서의 촉매 농도 및 온도보다 약산성인 촉매 매질 및 고온에서, 디큐밀 과산화물을 페놀, 아세톤 및 AMS 로 분해하는 플러그 흐름 반응기로 디큐밀 과산화물을 이동시키는 단계를 포함하는, 산성 촉매를 사용하여 CHP를 분해하여 페놀 및 아세톤을 제조하는 방법.

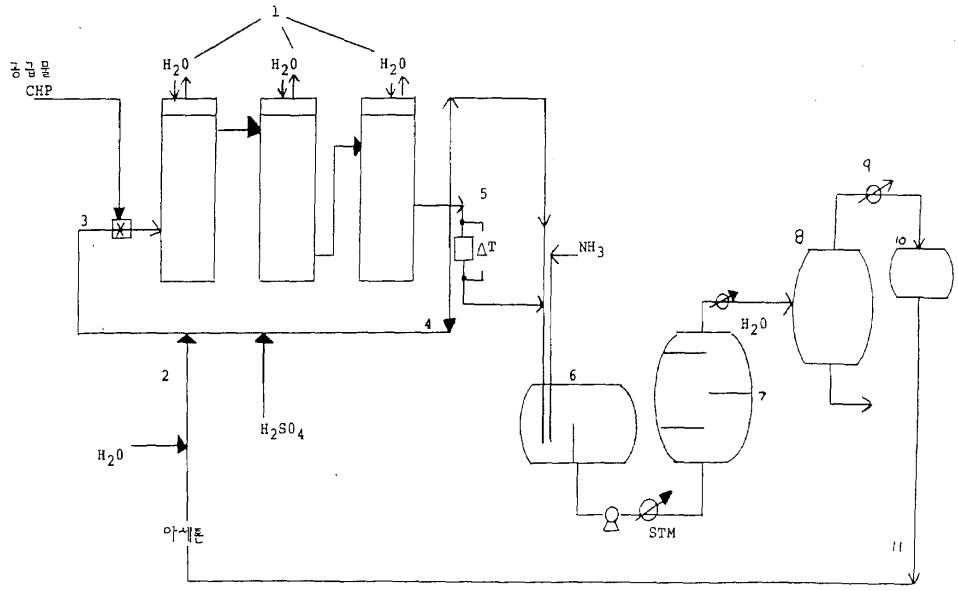
플러그 흐름 디자인 및 CHP 분해 반응기에 비해 크기가 작은 반응기(상기 플러그 흐름 반응기의 유입 온도 및 유출 온도차이인 △T℃는 약 4 내지 16℃ 임)로 마지막 연속 반응기의 유출 스트림의 일부를 통과시킴을 포함하는 다수의 연속 반응기에서 산 촉매화된 CHP 조성물의 조절을 유지하는 방법.

CHP 분해 생성물을 CHP 공급 스트림 중량의 약 10 내지 25 배의 양으로 CHP 공급 스트림에 재순환시킴을 포함하는 CHP의 분해를 향상시켜 그로부터 CHP 분해 생성물을 생산하는 방법.

CHP 분해 반응기에 추가량의 물이 존재함을 포함하는 CHP 를 페놀 및 아세톤으로 분해하는 향상된 방법.

아세톤 대 페놀의 몰비가 약 1.1:1 내지 1.5:1 인 CHP 분해생성물.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

큐멘 하이드로과산화물의 향상된 분해 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 DCP의 제조 후 페놀, 아세톤 및 AMS의 분해를 비롯하여 CHP분해를 위한 연속 반응 개략도이다.

[발명의 상세한 설명]

페놀은 몇가지 방법들에 의해 상업적으로 제조된다.

그러나 중요한 제조 방법들 중 하나는 큐멘을 큐멘 하이드로과산화물(CHP)로 공기산화시킨 후 산 촉매에 의해 페놀 및 아세톤으로 상기 CHP를 분해하는 것이다. CHP 분해 반응은 연속 교반 또는 역-혼합 반응기에서 상업적 규모로 보편적으로 수행되는 매우 심한 발열 반응이다. 일반적으로, 상기 반응기에서 임의의 주어진 시간에 CHP 소량만이 미반응되고 반응 매질은 공급 스트림 및 반응기에 CHP와 함께 가해지는 기타 물질중에서 수행되는 CHP의 분해 반응 생성물, 즉 페놀 및 아세톤과 임의의 용매 예를 들면 큐멘으로 필수적으로 이루어져 있다. 미반응 큐멘 및 CHP와 함께 분해 반응기에의 공급스트림중에 소량의 디메틸벤질알콜(DMBA)이 일반적으로 존재한다. 부가적으로 소량의 아세토페논(AP)도 일반적으로 존재한다.

CHP가 페놀 및 아세톤으로 분해되지만, DMBA도 큐멘으로 다시 쉽게 수소화될수 있기 때문에 유용한 생성물인 알파메틸스티렌(AMS)으로 된다. 적당한 조건 하에서 자체 반응이 일어나면 DMBA는 고수율로 AMS를 수득할 수 있다. 페놀 존재하에 및 더욱 구체적으로는 분해 반응기중 혼합물 즉, 주로 페놀, 아세톤 및 큐멘의 존재하에 AMS의 수율은 DMBA의 약 50 내지 60 몰 % 이다. 주부산물은 분해 반응기에서 알 수 있는 바와 같이 비교적 불순한 상태로 상업적 가치가 일반적으로 거의 없는 AMS 이량체 및 각종 큐밀페놀이다.

일반적으로, 과거에는 분해 반응을 거의 연구하지 않았다.

연합국에 허용된 미합중국 특허 제 4,358,618호에서는 어느정도 분해 반응을 연구하였다. 또한 분해 용기에 공급된 큐멘 산화 생성물 중 DMBA 는 AMS 및 기타 물질들로 전환됨을 주지한다.

그러나, 분해 반응기에 존재하는 DMBA가 CHP와 반응하여 디큐밀과산화물(DCP)를 형성하고 상기 분해반응이 약 50℃ 내지 약 90℃의 온도에서 수행되고 이때 CHP농도는 조성물의 약 0.5 내지 약 5.0 중량 %로 낮음을 알았다. 이어서 CHP 농도가 약 0.4% 이하인 제 2 화합물을 제조하기에 충분한 시간동안 도관에서 상기 반응 생성물을 상기 온도로 유지한다. 상기 새 반응 혼합물을 플러그(plug)흐름 반응 조건하에 극히 고온, 일반적으로 약 120° 내지 약 150℃ 에서 반응시켜 적어도 90%의 DCP 를 AMS, 페놀 및 아세톤으로 전환시킨다.

상기 특정 작업에서는 통상적인 큐멘 산화 생성물을 반응기에 공급함을 주지한다. 반응기 또는 임의의 다른 것에 존재하는 임의의 재훈환 물질은 CHP 공급 스트림에 보편적으로 존재하는 물질의 임의의 특정 농도가 증가하려는 조짐은 없다. 부가적으로, 반응 온도의 특정한 제어가 없고 제 2 및 제 3 단계에서, 구체적으로 고온에서 DCP 를 AMS, 페놀 및 아세톤으로 전환시키는 제 3 단계에서, 산 촉매의 농도를 바꾸려는 임의의 시도도 없다.

상기 측정한 반응은 속도론적으로 신속하다고 공지되어 있고 특히 AMS, 페놀 및 아세톤으로의 DCP 의 높은 전환율을 포함하여 가장 빠른 반응을 얻기 위해 적당히 고온에서 수행하는 것이 일반적이다. 분해 반

응은 상세한 연구를 통해 수행하여 왔다. 주로 DCP 분해로부터 AMS 에 대해 선택도가 증가되기 때문에 극도로 높은 수율로 페놀 및 아세톤을 얻기 위해 CHP 분해 반응 뿐만아니라 DCP 분해 반응을 서서히 진행시키는 것이 좋음을 알아냈다. 선행 언급한 바와 같이,

AMS 를 큐멘으로 수소화한다. AMS 선택도가 떨어지면, AMS 이량체 및 일반적으로 타르로 공지된 것이 유용한 AMS 의 양을 감소시킴으로써 다량으로 제조된다. 특히, CHP 가 페놀 및 아세톤으로 분해되고 DCP 가 CHP 와 DMBA 의 반응으로부터 제조되는 초기 반응에서, 재순환 아세톤 뿐만 아니라 큐멘을 첨가하는 것이 특히 이로운 효과를 줌을 알아냈다. 분해 반응기로 도입하기 전에 재순환 스트림을 혼합하는 것이 바람직하다. 이러한 격렬한 혼합으로 이상하게 좋은 결과를 얻게 된다. 초기에 언급한 실제 CHP 분해반응은 비등론 방식으로 바람직하게는 다수의 연속 반응기, 예를 들면 원통다관식 반응기, 일반적으로 2 내지 5 개의 반응기, 특히는 3개의 반응기에서 수행하고 이때 온도를 각각의 반응기에 대해 특정범위에 걸쳐 유지함으로써 최적 CHP 전환율 프로파일 및 수율을 수득한다. 상기 전체 제 1 반응은 플러그-흐름 미니-반응기에 의해 조절하며, 미니 반응기의 입구 및 출구에서의 온도 차이를 측정하여 특정 범위로 유지한다.

상기 미니 반응기는 마지막 연속 반응기에서 유출되는 생성물에서 바이-패스 온 라인 형태로 설치하는 것이 바람직하다.

부가적으로, 120℃ 내지 150℃의 고온에서 수행되는 AMS, 페놀 및 아세톤으로의 바람직한 선행 DCP 분해 반응은 시간에 대한 AMS의 수율과 같은 제조 공정 변수를 광범위하게 변화시키기 때문에 상기 반응은 상업적인 페놀 제조 공정에서 참으로 현실적이지 못하다.

또한, CHP 유속의 표면적인 극소 변화 및 분해 반응 생성물 조성에서 농도 변화는 AMS의 수율에 단독으로 및 부정적으로 영향을 준다.

페놀, 아세톤 및 AMS 로의 상기 DCP 분해 반응을 더 잘 조절하기 위해, 실질적으로 온도 범위 뿐만아니라 존재하는 강산 촉매의 감소량을 낮춘다. 최종적으로, 아민 반응 생성물은 DCP가 분해되는 추가의 반응기에 존재한다. 그후 존재하는 전체 산성 물질은 중화되지 않은 강 촉매 및 아민과 산 촉매의 온화한 산성 반응 생성물이다. 산성 촉매, 바람직하게는 황산과 아민, 바람직하게는 암모니아 사이의 반응 생성물은 주위 환경에 조촉매 효과를 갖는다고 생각되지만 이에 얽매이지 않는다. 강 촉매만이 존재할 때, 타르가 형성되기 전에 공급물 중 약 90% 의 DCP 최대치를 AMS로 효율적으로 전환시킬수 있다. 그러나 감소된 양의 황산과 아민 반응 생성물이 존재할때, AMS 선택도의 상당한 손실없이 95% 이상의 DCP 를 전환시킬 수 있다. 황산을 암모니아와 반응시킬 때 반응 생성물은 황산수소암모늄이다. 그러므로, 실제적으로 존재하는 2개의 개별적인 발명의 양태들이 있다고 생각할 수 있다. 첫째는, 특히 부가적인 재순환 물질 및 다수의 반응기를 사용함으로써, 분해 반응의 제 1 부분에서 CHP 반응 생성물에 대한 수율 및 선택도가 증가하는 것이다. 둘째, CHP 분해의 제 1 반응으로 제조한 DCP 는 추가의 반응기에서 AMS 에 대한 특정 선택도를 갖는다. 상기 반응들 중 하나는 공지된 선행합성 방법과 합할 수 있다. CHP 를 페놀, 아세톤 및 AMS 의 최종 생성물로 신규하고 매우 효율적으로 분해하기 위해 상기 특정 특허 출원에 개시된 별도의 발명 단계들을 합하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라서 분해 반응기 중 아세톤과 페놀의 몰비가 약 1.1:1 내지 1.5:1 인 과잉의 아세톤 존재하에 비등온 방식으로 큐멘 하이드로과산화물을 분해함을 포함하는 산성 촉매에 의해 페놀 및 아세톤으로 큐멘 하이드로과산화물을 분해하는 향상된 방법이 있다.

또한 본 발명의 양태는 약 80℃ 내지 110℃ 의 온도에서 분해 반응을 수행함을 포함하는, 산성 촉매 존재하에 α-메틸스티렌 으로의 디큐밀 과산화물의 분해 반응의 특성을 향상시킨 방법이다. 또한 본 발명의 양태는 (1) 아민과 (2) CHP 분해 반응에 촉매 작용을 할 수 있는 산성 물질과의 반응 생성물 존재하에 이러한 분해 반응을 수행함을 포함하는 산성 촉매를 사용하여 디큐밀 과산화물을 분해하는 방법이다. 본 발명의 또다른 양태는 아세톤과 페놀의 몰비가 약 1.1:1 내지 약 1.5:1 인 큐멘, CHP 분해 반응용 산성 촉매, 디큐밀 과산화물, 디메틸벤질 알콜, 페놀 및 아세톤을 포함하는 조성물이다. 본 발명의 부가적인 양태는 큐멘, CHP 분해 반응용 산성, 촉매, DCP,물,페놀,아세톤 및 (1) 아민과 (2) CHP 분해 반응에서 촉매 작용을 하는 산과의 반응 생성물을 포함하는 조성물이다. 또한 본 발명의 양태는 (a) 특정 산성 촉매 농도 및 온도에서 CHP를 분해하여 페놀, 아세톤 및 디큐밀 고산화물을 포함하는 조성물을 형성하고, (b) 상기 단계 (a) 보다 약산성 촉매 매질 및 고온에서 페놀, 아세톤 및 AMS 로 디큐밀 과산화물을 분해하는 플러그 흐름 반응기로 디큐밀 과산화물을 이동시킴을 포함하는, 산성 촉매를 사용하는 CHP 의 분해반응으로부터 페놀 및 아세톤의 제조 방법이다.

또한 본 발명의 양태는 플러그 흐름 디자인 및 CHP 분해 반응기에 비해 크기가 작은 반응기 (플러그 흐름 반응기의 유입 온도와 유출 온도의 차이 △T℃ 가 약 4내지 16℃ 임) 로 마지막 연속 반응기의 유출 스트림의 일부를 통과시킴을 포함하는 다수의 연속 반응기에서 산 촉매화된 CHP 분해 반응을 조절 유지하는 방법이다. 본 발명의 또다른 양태는 CHP 공급스트림의 중량의 약 10 내지 25배 인 양으로 CHP 분해 생성물을 CHP 공급스트림으로 재순환 시킴을 포함하는 CHP 분해 반응 및 그로부터 CHP 분해 생성물의 개선된 제조방법이다.

본 발명의 양태는 CHP분해 반응기에 추가의 물을 포함하는 페놀 및 아세톤으로의 CHP 분해 반응의 개선된 방법이다.

아세톤과 페놀의 몰비가 약 1.1:1 내지 1.5:1 인 CHP 분해생성물.

큐멘으로부터 페놀 및 아세톤을 제조하는 분해반응은 잘 알려져 있다. 제조계획에서, 큐멘의 공급 스트림을 큐멘 하이드로과산화물로 산화시킨다. 이어서, 산성 촉매를 가한 후 CPH를 분해하여 페놀, 아세톤 및 기타 부산물을 얻는 분해 단위에 통과시킨다. 사용한 산성 촉매는 임의의 산성 물질이다. 일반적으로, 부식이 중요한 요인이 될 수 있기 때문에 염산 및 브롬산과 같은 심하게 부식성이 있는 무기산은 사용하지 않는다. 인산, 황산 및 SO_2 와 같은 산은 사용할 수 있다. 일반적으로 황산은 촉매로서 상기 특정 반응에 바람직하다.

CHP 분해 반응은 극히 빠르다고 알려져 있고, 심한 발열 특성 때문에 단시간내에 걸쳐서 대부분의 공정이 필수적으로 완결되도록 수행된다. 사실상, 등온 분해 반응에 대한 일정한 비등 또는 환류형태 시스템을 사용하는 것이 일반적이다. 이는 일반적으로 주어진 시간에서 분해 반응기에 존재하는 CHP 공급 스트림 및 생성 혼합물의 일정한 비점이다. 일반적으로, 이는 약 70 내지 90℃로 다양할 수 있다. 이는 일반적인 CHP 공급 스트림뿐만 아니라 반응 생성물이기 때문에 페놀과 아세톤의 몰비는 반응 도중에 거의 1 대 1 이다.

아세톤의 분해 반응 용기로의 재순환은 분해 반응의 총괄효율성, 선택도 및 수율을 증가시키는데 다소 도움이 됨을 알아냈다. 약 1.1 내지 1.5대 1 (아세톤 대 페놀), 바람직하게는 1.15 내지 1.4 대 1 의 몰비가 분해 반응 용기내에 유지되어야 한다.

상기 부가적인 아세톤은 CHP 분해 반응의 속도를 감소시켜 이를 보다 조절가능하고 보다 선택적으로 하게 하는 경향이 있다.

사실상, CHP 분해반응은 본 발명에 따라 비등온 방식으로 수행한다.

또한 부가적으로, 부가적인 큐멘이 반응기내에 존재해야 더 좋은 조절된 반응이 제공됨을 알아냈다. 상기 큐멘의 양은 분해 반응기 조성물의 약 1 내지 약 20 중량 %, 바람직하게는 약 10 내지 18 중량 % 이어야 한다. 상기 언급한 바와같이, 다수의 연속 반응기에서 초기 분해 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 온도는 약 45℃ 내지 약 74℃로 다양할 수 있다. 화학적으로, 압력은 크게 중요하지는 않다. 그러나 시스템의 내성을 극복하고 아세톤의 증발을 막기위해, 압력은 약 1 내지 5 기압으로 변할 수 있다. 상기 반응기는 일반적으로 원통다관식 열 교환기 및 시간당 100% CHP의 30 내지 35m^2/t 이상의 비열 교환 표면적을 갖는다.

연속 반응기에서 CHP 전환율이 제 1 반응기에서는 30 내지 60%, 제 2 반응기에서는 25 내지 50% 및 제 3 반응기에서는 30 내지 10%인 것이 가장 바람직하다. 반응기에 공급한 아세톤은 하기 연산식에 따른 공업용 CHP의 1톤을 기준으로 한다.

$$G_{\text{아세톤}} = G_{CHP}(0.17)([CHP]) + 40/(G_{CHP}[CHP])$$

상기식에서,

$G_{\text{아세톤}}$ 은 공급된 아세톤의 양(t/hr)이고,

G_{CHP} 는 단위에 공급된 공업용 CHP의 양(t/hr)이고,

[CHP]는 기술적 CHP의 농도(중량%/100)이다.

3개의 연속되는 반응기들 중에서 반응물의 온도는 제 1 반응기에서는 약 50 내지 62℃이고, 제 2 반응기에서는 약 62 내지 57℃ 및 제 3 반응기에서는 약 57 내지 50℃이다.

상기 온도들은 CHP분해생성물의 일정한 비점 이하이므로 비등온방식으로 CHP를 분해한다. 제 3 연속 반응기 다음 바이-패스에 위치하고 마지막 연속 반응기로부터 유출되는 생성물 일부가 통과하는 플러그-흐름 미니-반응기에 의해 조절된 반응기들을 갖는 것이 바람직하다. 상기 미니-반응기는 약 4 내지 16℃, 바람직하게는 5내지 15℃에서 유지되는 미니-반응기의 유입구와 유출구 온도 차이(△T)를 측정하여 일반적으로 3분 이하의 생성물 체류 시간을 갖는다. 미니-반응기는 최적 조성의 생성물을 생산하는 것을 돕는다. 그의 주요 기능은 CHP 분해 반응의 완결도를 분석적으로 나타내기 위해 미니 반응기로부터 통과되는 유출물중 남아 있는 CHP 모두를 필수적으로 분해하는 것이다.

존재하는 촉매량은 거의 변할 수 있다. 일반적으로 촉매량은 반응기 조성물의 약 50 내지 약 750ppm, 바람직하게는 약 150 내지 600ppm이다. 연속 반응기를 통해 비교적 단기간내에 반응한다. 일반적으로 약 30초에서 약 3분까지 어느때나 적당하다.

그러나, 다른 최적화된 변수들과 합할 때 최적 조건은 약 45초 내지 2분이다. 중요한 변수들중 하나는 CHP 공급 스트림에 재순환되는 연속 반응기에서 생산되는 CHP 분해 생성물의 양이다. 상기 재순환 스트림은 CHP 공급 스트림 유량의 약 10 내지 약 25배의 양으로 변할수 있다. 상기 재순환으로 선택도가 높아질 뿐만 아니라 공정에 상당히 안정된 인자를 제공한다.

또다른 인자는 CHP 분해 반응기내 부가적인 물의 존재이다.

이는 CHP 분해 반응에서 생산되는 물의 유용한 양 이상의 물이다.

상기 물은 초기에 재순환 스트림에 첨가될 수 있다. 분해 반응기에서의 물의 양은 CHP분해량의 3중량% 이하, 바람직하게는 2 중량% 이하이어야만 하고 가장 바람직하게는 0.8 내지 1.2 중량% 범위이다.

상기 반응에서 CHP는 페놀 및 아세톤으로 분해되면서 DMBA 및 CHP 가 반응하여 DCP 및 물을 형성한다. 이 상황에서 선행기술은 기껏해야 미합중국 특허 제 4,356,618 호에 기재된 바와같이 촉매 농도변화 없이 제 2 또는 제 3 반응기로 반응 생성물을 제거하지만 본 발명에서 촉매 시스템은 환원변화된다.

이러한 변화는 임의의 종류의 염기성 화합물을 가함으로써 CHP 분해로부터 존재하는 산을 부분적으로 중화시켜 이루어질 수 있다.

특히, 산이 황산인 경우, 아민을 사용하여 산 농도를 감소시키는 것이 바람직함을 알아냈다. 이러한 아민의 예로는 하이드라진, 암모니아 1 내지 5 개의 탄소원자를 갖는 알킬 아민 들을 들수 있다. 특히 촉매가 황산인 경우에는 암모니아를 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 비교적 저농도, 약 0.15 내지 10 중량 % 암모니아의 수성 암모니아 형태로 가한다. 일반적으로 약 10 내지 99 중량% 의 초기 산 촉매

를 중화시키고, 바람직하게 중화된 촉매량은 약 30 내지 약 70 중량%이다. 촉매로서 H_2SO_4를 사용하거나 또는 반응기내에 존재하여 아황산 또는 황산을 형성하는 물과 반응할수 있는 SO_2 또는 SO_3와 같은 특정톡매가 존재하면 아황산 또는 황산과 반응하는 물질로서 암모니아를 사용하는 것이 바람직하다.

반응 생성물은 약산성 염 암모늄 수소 설페이트이다. 상기 특정한 경우에는, 황산 수소 암모늄이 조 촉매로서 작용하리라 생각된다.

상기 부가적인 약 산성 물질 형성 뿐만 아니라 초기 산 촉매의 농도 감소로 인해 CHP분해 반응이 일어나고 특히 황산이 DCP를 페놀, 아세톤 및 AMS로의 분해를 더 잘 제공하여 유용한 생성물을 최대화 하고 AMS 이량체 및 타르와 같은 부 생성물을 최소화한다. 본 발명의 특정 실시예를 하기에 나타낸 바와 같이 약 120 내지 150℃의 온도 범위 및 변화가 없는 촉매 농도를 사용하는 미합중국 특허 제 4,358,618 호와 비교하여 보다 낮은 온도 및 초기 CHP 분해 촉매로부터 감소된 농도의 촉매를 사용하여 DCP의 분해로부터 선택적이고 효율적인 AMS, 페놀 및 아세톤의 제조 방법이 있다. 약 0.3 내지 5 기압 범위의 압력에서 약 20 내지 약 60분동안 본 발명의 온도 범위는 일반적으로 80 내지 110℃, 바람직하게는 약 85 내지 105℃이다.

상기 특정한 반응에 따라, 개별 용기 내 아세톤의 증발에 의해 분해 생성물을 냉각시킬 수 있다.

증발된 아세톤을 예를 들면 1 기압의 0.25 내지 약 0.9 진공 및 약 80 내지 110℃의 공정 온도에서 응축시켜 적어도 일부분, 바람직하게는 모두를 CHP분해 반응기로 돌려보낸다. 상기 방식으로 재순환 아세톤의 적어도 일부분의 생성으로 보다 효율적인 양의 증기를 통해 총괄 실험 에너지 사용량이 증가하게 되고, 보다 효율적으로 장치를 사용하고 장치에 장애가 되는 것을 제거한다.

부가적으로, 전체 분해 생성물은 조성이 일정하고 증발기 상부 스트림, 재순환 아세톤중에 존재하는 물의 양이 공정 온도 및 증발기 증기-액체 평형 압력의 함수이기 때문에 아세톤 재순환시 물의 농도는 보다 정확하게 조절할 수 있다.

온도 및 압력이 일정하게 유지되는 한, 상부 증기의 물 농도는 일정하며 자체-조절된다.

도면을 참고해 보면, 특정 범위 및 숫자는 본 발명을 수행하는 특정 태양과 관련이 있음을 알아야 한다. 임의의 방식으로 본 발명의 광범위한 특성을 부당하게 제한하려는 의도가 아니다. 큐멘은 CHP 로 산화된다. 큐멘 하이드로과산화물을 주로 갖지만 DMBA, 아세토펜 및 각종 유기산 뿐만아니라 기타 물질을 함유한 CHP 스트림은 조성물 중량당 약 250ppm 의 황산의 양으로 황산 촉매를 함유한 분해 반응기로 보낸다. 상기 CHP 분해 및 공정은 원통다관식 열교환기(1)의 연속적으로 설치된 3개 반응기에서 1 내지 2분간 수행된다. 상기 반응기들은 1시간당 100% CHP 톤 당 약 30 내지 35m^2 이상의 비표면적을 갖는다. 1회 통과시 반응기에서 CHP 전환율은 각각 30 내지 35%, 30 내지 40%, 30 내지 15%이다. 분해 반응기에서 아세톤과 페놀의 몰비를 1.5 대 1로 유지한다. 공급 라인(2)에 나타낸 바와 같이 먼저 CHP 분해 반응기에 도입하기 전에 혼합기(3)로 아세톤을 공급한다. CHP 유속을 감소시키면 공급된 아세톤의 양은 아세톤 대 페놀의 높은 비로 증가된다. 3개의 연속적으로 설치된 반응기를 통해 중량을 기준으로 CHP분해 생성물과 CHP공급 스트림의 순환 비는 20 대 1 이고, 반응 순환 루프(4)를 참조한다. 연속 반응기에서 3개의 분해 본도는 각각 50 내지 62℃, 62 내지 57℃, 및 57 내지 50℃이다. 제 3 연속 반응기 다음에는 플러그 흐름 미니 반응기(5)가 있다. 상기 미니 반응기는 3개의 연속적으로 놓인 반응기에 대해 열량계로서 작용한다. 반응기의 유출물 소량만이 상기 미니-반응기를 통과한다. 미니란 용어는 3개의 선행 반응기와 비교한 단위의 크기를 지칭한다. 상기 플러그-흐름 미니-반응기는 일반적으로 3분 이하의 생성물 체류시간을 가지며 약 5 내지 15℃ 에서 유지되는 미니 반응기의 유입구 및 유출구에서의 온도 차이를 측정한다. 마지막 분해 반응기(1)에서 나온 다음, 암모니아 수용액을 홀딩 탱크(6)에서 황산(촉매) 대 암모니아의 중량비 (11 내지 23 대 1)로 분해 생성물내에 도입한다. 상기 탱크에서, CHP양은 최소, 바람직하게는 0이고, 암모늄 비설페이트가 생성된다. 분해생성물은 플러그-흐름 반응기(7)로 이동시켜 약 25 내지 45분 동안 85 내지 95℃의 온도 및 표준 기압 이상의 0.3 내지 0.5 기압의 압력으로 유지한다. 상기 탱크에서, DCP를 페놀, AMS 및 아세톤으로 분해한다. 그후 압력을 1기압의 약 0.35 내지 0.45로 낮추어 증발기 용기(8)를 사용하여 아세톤을 증발시켜 분해 생성물을 냉각시킨다. 증발된 아세톤을 증발기 상부로 통과시킨후 응축기(9)에서 응축시키고 용기(10)에 수집한 후 펌프(11)를 통해 반응 순환 루프(4)로 펌핑한다.

본 발명의 특정 실시예가 하기에 있다. 이들 실시예는 본 발명을 제한하려는 것이 아니라 본 발명을 예시하고자 한 것이다. 실시예의 결과는 본 발명의 공정의 증가된 효과를 증명한다.

[실시예 1 내지 4]

큐멘 12.16 중량%, 아세토페논 0.40 중량%, DMBA 3.64 중량%, CHP 83.80 중량%를 함유한 공업용 CHP의 분해는 제 1 도에 나타낸 것과 유사한 장치에서 수행하였다. 0.03 중량%의 황산을 함유한 페놀과 아세톤의 동몰의 혼합물 및 공급된 공업용 CHP를 기준으로 부가적으로 도입된 14.96 중량 % 양의 아세톤 중에서 수행하였다. 각각의 3개의 연속 반응기 온도는 약 1 내지 5 기압의 압력에서 각각 50 내지 62℃, 62 내지 57℃, 57내지 50℃ 범위의 비등온으로 유지하였다. 생성물 재순환 중량비는 17 대 1 이다. T 측정을 위한 흐름 혼합 및 미니 반응기를 설계대로 설치하였다. △T 값은 9℃ 이었다. CHP 분해 시간은 2분이었다.

암모니아 수용액을, 50 중량% 의 H_2SO_4 를 NH_4HSO_4 로 전환시키는데 필요한 양으로 플러그 흐름 반응기내에 도입하였다. DCP 플러그 흐름 반응기의 온도는 1.5 atm 압력에서 93℃ 로 유지하였다. 플러그 흐름 반응기중 생성물 체류 시간은 35분 내지 60분으로 변하였다.

DCP 함량 및 다른 실시예의 AMS 수율에 관한 데이타가 표 1 에 나타나 있다.

부가적으로 공급된 아세톤을 증류시킨 후 실시예 4(표 1)의 생성된 생성물 100g 중에 하기 성분들이 있다: 큐멘 -12.16g, AP-0.4g, DMBA-0.1g, AMS-2.53g, DCP-0.05g, AMS 이량체-0.37g, 복합 에테르-0.30g.

페놀 타르 성분인 부산물의 합량(AP+DMBA+DCP+AMS 이량체+CP)은 1.22g 이었다.

[표 1]

실시예	반응온도 ℃	플러그 흐름 반응기에서 시간, 분	분해생성물중 DCP 농도 중량%	AMS 수율 몰%
1	93	25	0.4	78.0
2	93	35	0.2	81.0
3	93	45	0.1	80.5
4	93	60	0.05	80.0

주어진 실시예들은 플러그 흐름 반응기중 다양한 생성물 체류시간 및 다양한 DCP 전환율에서 AMS 수율의 안정성을 증명한 것이다.

[실시예 5 내지 6]

실시예 1 내지 4 에서와 같은 조성의 공업용 CHP의 분해는 벤투리 형 운동없는 혼합기에서 공업용 CHP 및 재순환된 생성물을 하나는 예비 혼합시키고, 다른 하나는 예비 혼합시키지 않고 수행하였다.

[표 2]

CHP 전환율 %		25	50	75	90
CHP 분해 상대 속도	혼합하지 않음	1	1	1	1
	혼합함	1.19	1.21	1.18	1.22

주어진 실시예들은 CHP의 충분한 예비 혼합단계가 있는 경우에 CHP 분해속도가 증가하고 예비 혼합하지 않는 실시예에 비해 20% 까지 분해 생성물이 증가함을 증명한 것이다.

[실시예7 내지 12]

실시예 1 내지 4 에서와 같은 조성의 공업용 CHP의 분해는 실시예 1 내지 4 에서와 동일한 조건 및 미니 반응기의 유입구와 유출구의 온도차(△T)를 다양하게 하여 재순환된 생성흐름과 공업용 CHP를 예비 혼합시켜 수행하였다.

[표 3]

실시예	미니 반응기 온도차 ℃	Ac/Ph 몰비	반응기에서 CHP 전환율			AMS 수율 몰 %
			1	2	3	
7	0	1:1	100	-	-	52.0
8	3	1.05:1	80	20	-	60.0
9	5	1.15:1	60	30	10	76.0
10	9	1.5:1	35	40	15	80.0
11	15	1.5:1	30	40	10	75.0
12	17	1.6:1	34	30	10	

실시예 9 내지 11은 아세톤이 부가적으로 공급되고 아세톤/페놀 몰비가 1.15 내지 1.5로 유지한 3개 연속 설치된 반응기에서 1회 통과시의 CHP 전환율의 각종 범위에서 AMS 수율에 의해 나타낸 바와 같이 양호한 결과를 얻음을 증명한 것이다.

△T값은 미니 반응기를 통한 흐름중 남아 있는 미반응 CHP에 따라 변한다.

실시예7은 CHP 분해 반응기에 아세톤을 도입하지 않을때 AMS수율이 낮아짐을 증명한 것이다. △T 값이 0℃라는 것은 CHP가 없음을 나타낸다.

실시예 12는 CHP 분해 단위에 바람직한 몰비 이상으로 아세톤을 공급하는 경우의 영향을 예시한 것이다. 미니 반응기에서 △T값이 높으면 흐름 중 비전환된 CHP의 상당량을 미니 반응기로 다시 보낸다. 이러한 양의 CHP는 안정한 결과일 수 있다.

[실시예 13 내지 17]

실시예 1 내지 4 에서와 같은 조성의 공업용 CHP의 분해는 실시예 1 내지 4 에서와 같은 조건하에서 HSO의 각종 NHHSO 전환 정도로 수행하였다. CHP 분해 단위로 추가로 공급된 아세톤을 스트리핑한 후 목적하는 생성물의 특정 수율을 수득하였다.

[표 4]

실시예	H_2SO_4 의 NH_4HSO_4 전환도%	분해생성물중 H_2SO_4 농도 중량 %	분해생성물중 NH_4HSO_4 농도 중량 %	AMS 수율, 몰 %	
				아세톤 스트리핑전	아세톤 스트리핑후
13	0	0.027	0	74	52
14	25	0.020	0.0082	78	58
15	50	0.0136	0.0158	80	78
16	75	0.0082	0.0221	82	79.6
17	100	0	0.030	82	82

[실시예 18(비교용)]

실시예 1 내지 4 에서와 같은 조성의 공업용 CHP의 분해는 예비 혼합하지 않고 CHP 분해 단위로 과량의 아세톤 즉, 동몰의 아세톤-페놀 혼합물을 도입하지 않는 것을 제외하곤 실시예 1 내지 4 에서와 같은 동일한 장치에서 수행하였다. 암모니아 수용액을 온도가 93℃로 유지되는 플러그-흐름 반응기에 공급하지 않았다. 3개 연속 설치된 반응기의 CHP 전환율은 각각 80, 20 및 0%이었다. △T 값는 0℃이었다.

제 1 도의 기호(7)와 같은 플러그-흐름 반응기 다음 제조된 분해 생성물을 분석하면 100%중에 하기 성분들이 있음을 알아냈다:

큐멘-12.16g, AP-0.6g, DMBA-0.10g, AMS-1.64g, DCP-0.01g, 큐밀 페놀(CP)-1.25g, AMS 이량체-1.0g.

AMS 수율은 공업용 CHP 중에 존재하는 DMBA를 기준으로 52 몰 %이었다(실시예 9 내지 11 의 75 내지 80 몰 % 와 비교).

페놀 타르성분인 부산물의 총합(AP+DMBA+DCP+CP+AMS 이량체)은 2.96g 이었다(실시예 1 내지 4의 1.22g 과 비교). 고함량의 페놀 타르는 CHP 일부가 비교에 공정 조건하에 부가적인 DMBA로 실제로 전환되다는 증거이다. 부가적인 수율 손실은 이러한 전환율 때문이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

과량의 아세톤 존재하에 비-등온 방식으로 큐멘 하이드로과산 화물(CHP)을 분해함을 포함하고, 분해 반응기중 아세톤과 페놀의 몰비가 약 1.1:1 내지 1.5:1이고, 큐멘 하이드로과산화물의 분해 속도가 감소하고, 상기 반응이 보다 조절 가능하고 보다 선택적인 산성 촉매에 의해 큐멘 하이드로과산화물을 페놀 및 아세톤으로 분해하는 향상된 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 아세톤을 CHP 공급 스트림과 충분히 혼합하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 과량의 아세톤을 하기 식에 따라 가하는 방법.

$G_{아세톤} = G_{CHP}(0.17)([CHP])+40/(G_{CHP}[CHP])$

상기식에서, $G_{아세톤}$은 공급된 아세톤의 양(ton/hr)이고, G_{CHP}는 장치에 공급된 공업용 CHP 의 양(ton/hr)이고, [CHP]는 공업용 CHP의 농도(중량%/100)이다.

청구항 4

제1항에 있어서, CHP분해 반응을 온도 범위를 조절한 다수의 개별적인 연속 반응기에서 수행하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 제 1 반응기가 약 50 내지 62℃, 제 2 반응기가 약 62 내지 57℃, 제 3 및 마지막 반응기가 약 57 내지 50℃에서 작동하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 마지막 연속 반응기의 유출 스트림의 일부가 플러그 흐름 디자인 및 분해 반응기에 비해 크기가 작은 반응기를 통과하고, 상기 플러그 흐름 반응기의 유입 온도와 유출 온도 차이인 △T℃ 가 약 4 내지 16℃ 인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 산성 촉매가 황산인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 촉매의 농도가 CHP 분해 생성물의 약 150 내지 500 중량 ppm 인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, CHP 분해 온도가 약 45 내지 75℃ 인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 분해후 잔류하는 CHP 양이 분해 생성물의 총량의 약 0.3 내지 1.5 중량% 인 방법.

청구항 11

약 80 내지 110℃ 의 온도에서 분해 반응을 수행함을 포함하고, 선택성이 개선된, 산성 촉매 존재하에 디큐밀 과산화물을 α- 메틸스티렌으로 분해하기 위한 향상된 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 산성 촉매가 아민과, CHP 분해 반응에 촉매 작용을 하기 위해 사용되는 산성 물질과의 반응 생성물을 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, CHP 를 분해하는데 사용되는 산성 촉매가 황산인 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 아민이 암모니아인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 산 반응 생성물이 황산수소암모늄인 방법.

청구항 16

CHP 분해 반응에 촉매작용을 할 수 있는 산성 물질 (1)과 상기 산성 물질을 부분적으로 증화시키는데 적합한 아민(2)와의 반응 생성물 존재하에 산성 촉매 시스템을 사용하여 디큐밀 과산화물을 분해함을 포함하고, 약산성 물질이 형성되고, 분해가 더욱 양호하게 조절된, 상기 분해를 수행하기 위한 향상된 방법.

청구항 17

CHP, 큐멘, CHP 분해용 산성 촉매, 디큐밀 과산화물, 디메틸벤질 알콜, 페놀 및 아세톤을 포함하고, 아세톤과 페놀의 몰비가 약 1.1:1 내지 1.5:1 인 조성물.

청구항 18

큐멘, CHP 분해용 산성 촉매, DCP, 물, 페놀, 아세톤, 및 아민(1)과 CHP 분해 반응에 촉매 작용을 하는 산(2)와의 반응생성물을 포함하는 조성물.

청구항 19

(a) 특정 산성 촉매 농도 및 온도에서 CHP 를 분해하여 페놀, 아세톤 및 디큐밀 과산화물을 포함하는 조성물을 형성하는 단계, 및 (b)단계(a)에서의 촉매 농도 및 온도보다 약산성인 촉매 매질 및 고온에서, 디큐밀 과산화물을 페놀, 아세톤 및 α-메틸스티렌으로 분해하는 플러그 흐름 반응기로 디큐밀 과산화물을 이동시키고, 디큐밀 과산화물 분해를 더욱 양호하게 조절하는 단계를 포함하는, 산성 촉매를 사용하여 CHP 를 분해하여 페놀 및 아세톤을 제조하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 단계(a)에서 온도가 약 70 내지 90℃이고, 촉매 농도가 분해 생성물의 약 50 내지 750ppm 이고, 단계(b)에서 온도가 약 80 내지 110℃이고, 단계(a)에서의 촉매가 약 10 내지 99 몰% 낮이지는 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 아민을 첨가하여 단계(a)의 산 농도를 적어도 일부 낮추는 방법.

청구항 22

플러그 흐름 디자인 및 CHP 분해 반응기에 비해 크기가 작은 반응기(상기 플러그 흐름 반응기의 유입 온도 및 유출 온도 차이인 △T℃는 약 4내지 16℃ 임)로 마지막 연속 반응기의 유출스트림의 일부를 통과시킴을 포함하고, 상기 보다 작은 크기를 갖는 반응기가 유출 스트림의 상기 부분에 잔류하는 모든 큐멘 하이드로과산화물을 필수적으로 분해하고, 큐멘 하이드로과산화물 분해 반응의 종결을 분석적으로 나타내어 반응기를 조절하는, 다수의 연속 반응기에서 산 촉매화된 CHP 분해의 조절을 유지시키기 위한 향상된 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, △T℃ 가 약 5 내지 15℃인 방법.

청구항 24

CHP 분해 생성물을 CHP 공급 스트림 중량의 약 10 내지 25배의 양으로 CHP 공급 스트림에 재순환시킴을 포함하고, 선택성이 더욱 높고, 공정의 안전성이 향상된 CHP의 분해를 향상시켜 그로부터 CHP 분해 생성물을 제조하기 위한 향상된 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, CHP 분해 반응시 아세톤과 페놀의 몰비를 약 1.1:1 내지 1.5:1로 유지하기 위해 CHP 분해 생성물에 추가의 아세톤을 가하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, CHP 분해생성물중 3 중량% 이하 정도로 추가량의 물을 CHP 분해 생성물에 가하는 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 양이 2 중량% 이하인 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 양이 1.5 중량% 이하인 방법.

청구항 29

CHP 분해 반응기에 추가의 물을 도입함을 포함하는, CHP를 페놀 및 아세톤으로 분해하기 위한 향상된 방법.

청구항 30

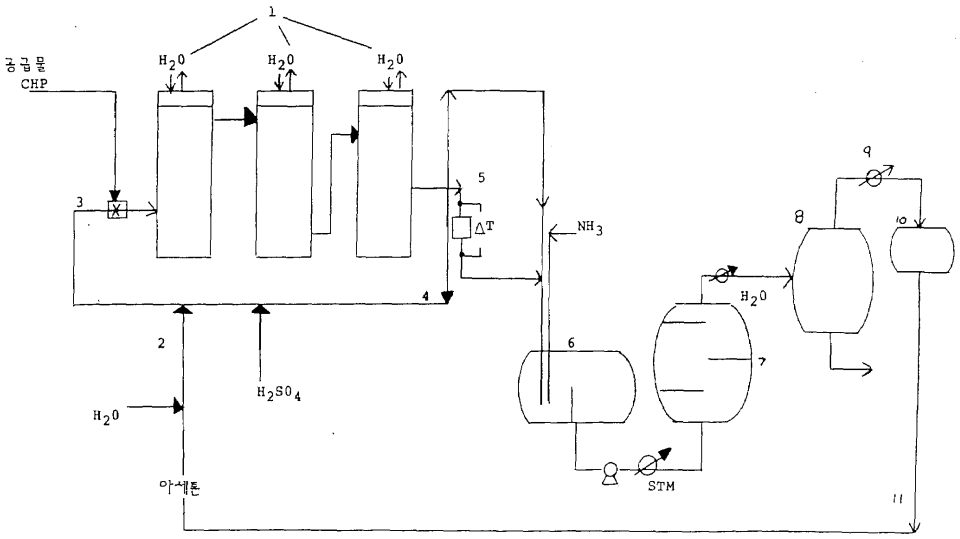
아세톤 대 페놀의 몰비가 약 1.1:1 내지 1.5:1 인 비등온 방식으로 산 촉매를 사용하여 CHP 반응으로부터 제조된 CHP 분해생성물.

청구항 31

(a) 디큐밀 과산화물을 페놀, 아세톤 및 α-메틸스티렌으로 분해하는 단계, (b) 단계)(a)의 분해 생성물의 적어도 일부를 단계(a)에서 보다 공정온도가 높고 공정 압력이 낮은 별도의 용기에 공급하여 아세톤을 증발시키는 단계, 및 (c) 단계(b)로부터 수거된 아세톤의 적어도 일부를 큐멘 하이드로과산화물 분해 반응으로 보내는 단계를 포함하는, 큐멘으로부터 페놀 및 아세톤을 제조하는 공정에서 재순환 아세톤을 효율적으로 생성시키는 방법.

도면

도면1


1
H_2O
H_2O
H_2O
공급물
CHP
3
5
ΔT
NH_3
9
8
10
H_2O
4
2
6
7
H_2SO_4
H_2O
아세톤
STM
11