



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월21일
(11) 등록번호 10-1538084
(24) 등록일자 2015년07월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/62 (2006.01) C07C 37/07 (2006.01)
C07C 39/40 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7015321
- (22) 출원일자(국제) 2011년12월02일
심사청구일자 2013년06월14일
- (85) 번역문제출일자 2013년06월14일
- (65) 공개번호 10-2013-0089268
- (43) 공개일자 2013년08월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/063110
- (87) 국제공개번호 WO 2012/082407
국제공개일자 2012년06월21일
- (30) 우선권주장
11158168.2 2011년03월15일
유럽특허청(EPO)(EP)
61/424,242 2010년12월17일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP02188542 A*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베타타운 베이웨이 드라이브 5200
- (72) 발명자
다카 지하드 엠.
미국 08889 뉴저지주 화이트하우스 스테이션 글레임 로드 3
데카울 로렌조 씨.
미국 19047 펜실베이니아주 랑호른 오크 리지 드라이브 149
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 17 항

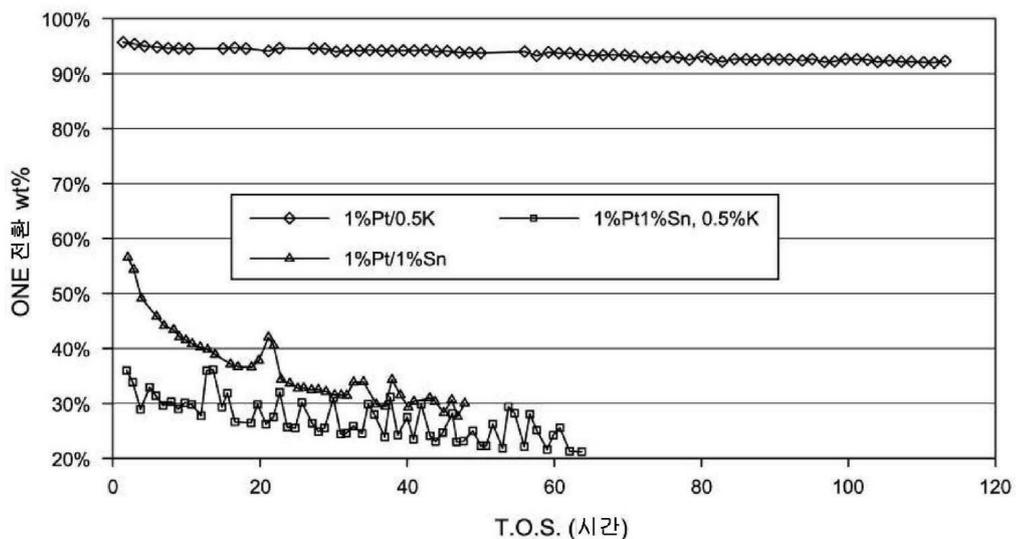
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 탈수소화 촉매 및 방법

(57) 요약

본 발명은 (i) 지지체, (ii) 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분, 및 (iii) 주석 또는 주석 화합물을 포함하는 촉매 조성물로서, 주석은 0.01 중량% 내지 약 0.25 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 것인 촉매 조성물을 제공한다.

대표도



(72) 발명자

헬튼 데리 이.

미국 18020 펜실베니아주 베들레헴 선크레스트 레인 4060

쿠에클러 키스 에이치.

미국 77546 텍사스주 프렌즈우드 애플우드 드라이브 912

웰라스 제나 엘.

미국 18018 펜실베니아주 베들레헴 마틴 코트 1345
아파트먼트 331

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 지지체, (ii) 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분, 및 (iii) 주석 또는 주석 화합물을 포함하는 촉매 조성물로서, 주석은 0.01 중량% 내지 0.25 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하며, 또한 촉매 조성물은 탈수소화 성분 전에 지지체에 도포되는 주석 또는 주석 화합물로의 순차적 함침에 의해 제조되고, 또한 촉매 조성물은 0.1 중량% 미만의 코발트를 포함하는 것인 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 주석은 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 0.25 중량%의 양으로 존재하는 것인 촉매 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 조성물은 코발트를 포함하지 않는 것인 촉매 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 지지체는 실리카, 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 지르코니아, 탄소, 및 탄소 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 탈수소화 성분은 백금, 팔라듐, 및 이들의 화합물 중 하나 이상을 포함하는 것인 촉매 조성물.

청구항 6

제3항에 있어서, 탈수소화 성분은 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 초과 내지 2 중량%의 양으로 존재하는 것인 촉매 조성물.

청구항 7

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물은 펜탄, 펜텐 및 일산화탄소 중 하나 이상에 대한 감소된 선택성을 제공하는 것인 촉매 조성물.

청구항 8

촉매 조성물을 제조하는 방법으로서,

(a) 지지체를 주석 또는 이의 화합물로 처리하는 단계,

(b) 처리된 지지체를 100℃ 내지 700℃의 온도에서 가열하는 단계, 및

(c) 지지체를 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분으로 함침시키는 단계

를 포함하고, 함침 단계(c)는 처리 단계(a) 이후에 수행하고,

최종 촉매 조성물은 0.1 중량% 미만의 코발트를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 가열 단계(b)는 산소 함유 분위기 중에 수행하는 것인 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,
(d) 함침된 지지체를 100℃ 내지 700℃의 온도에서 가열하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
제10항에 있어서, 가열 단계(d)는 산소 함유 분위기 중에 200℃ 내지 500℃의 온도에서 1 hr 내지 10 hr의 시간 동안 수행하는 것인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 가열 단계(d)는 산소 함유 분위기 중에 300℃ 내지 450℃의 온도에서 1 hr 내지 10 hr의 시간 동안 수행하는 것인 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 최종 촉매 조성물은 코발트를 포함하지 않는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 처리 단계(a)는 지지체를 최종 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 주석 0.01 중량% 초과 내지 0.25 중량%를 제공하기에 충분한 양의 주석 화합물로 처리하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
제13항 또는 제14항에 있어서, 처리 단계(a)는 지지체를 최종 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 주석 0.05 중량% 내지 0.25 중량%를 제공하기에 충분한 양의 주석 화합물로 처리하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
제13항 또는 제14항에 있어서, 처리 단계(a)는 지지체를 최종 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 주석 0.05 중량% 내지 0.15 중량%를 제공하기에 충분한 양의 주석 화합물로 처리하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
제13항 또는 제14항에 있어서, 지지체는 실리카, 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 지르코니아, 탄소, 및 탄소 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 18

제13항 또는 제14항에 있어서, 탈수소화 성분은 백금, 팔라듐 및 이들의 화합물을 중 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

청구항 19은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
제13항 또는 제14항에 있어서, 지지체는 최종 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 2 중량%를 제공하기에 충분한 양의 탈수소화 성분으로 함침시키는 것인 방법.

청구항 20

청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제13항 또는 제14항에 있어서, 지지체는 최종 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 1.5 중량%를 제공하기에 충분한 양의 탈수소화 성분으로 함침시키는 것인 방법.

청구항 21

케톤을 방향족 알콜로 탈수소화하는 방법으로서,

탈수소화 조건 하에 고리지방족(cycloaliphatic) 알콜 또는 케톤을 포함하는 공급물을, (i) 지지체, (ii) 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분, 및 (iii) 주석 또는 주석 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 주석은 0.01 중량% 내지 0.25 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하며, 또한 촉매 조성물은 탈수소화 성분 전에 지지체에 도포되는 주석 또는 주석 화합물로의 순차적 함침에 의해 제조되는 것인 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 공급물은 시클로헥산온을 포함하는 것인 방법.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 탈수소화 조건은 250℃ 내지 500℃의 온도, 100 kPa 내지 3550 kPa의 압력, 0.2 hr⁻¹ 내지 50 hr⁻¹의 WHSV(weight hourly space velocity), 및 2 내지 20의 시클로헥산온 함유 공급물에 대한 수소의 물비를 포함하는 것인 방법.

청구항 24

청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속은 백금, 팔라듐 및 이들의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 25

벤젠으로부터 페놀을 제조하는 방법으로서,

- (a) 벤젠 및 수소를 히드로알킬화 조건 하에 히드로알킬화 촉매와 반응시켜 시클로헥실벤젠을 생성시키는 단계;
- (b) 단계(a)로부터 유래된 시클로헥실벤젠을 산화하여 시클로헥실벤젠 히드로퍼옥사이드를 생성시키는 단계;
- (c) 단계(b)로부터 유래된 시클로헥실벤젠 히드로퍼옥사이드를 전환시켜 페놀 및 시클로헥산온을 포함하는 유출물 스트림을 생성시키는 단계; 및
- (d) 단계(c)로부터 유래된 유출물 스트림의 적어도 일부를, (i) 지지체, (ii) 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분, 및 (iii) 주석 또는 주석 화합물을 포함하는 탈수소화 촉매 조성물과 접촉시키는 단계로서, 여기서 주석은 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 0.25 중량%의 양으로 존재하고, 또한 촉매 조성물은 탈수소화 성분 전에 지지체에 도포되는 주석 또는 주석 화합물로의 순차적 함침에 의해 제조되며, 접촉은 유출물 스트림내 시클로헥산온의 적어도 일부를 페놀과 수소로 전환시키기에 효과적인 탈수소화 조건 하에 수행하는 것인 단계를 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

우선권 주장

본 출원은 2010년 12월 17일자로 출원된 미국 가출원 연속 번호 61/424,242 및 2011년 3월 15일자로 출원된 유럽 출원 번호 11158168.2에 대하여 우선권 주장한 것으로, 이들 양자의 출원은 그 전체 내용이 본원에 참고 인용된다.

[0001]

[0002]

[0003]

관련 출원의 상호 참조

[0004]

본 출원은 2011년 1월 27일자로 공개된 미국 공개 번호 2011-0021844(2008EM116); 2011년 5월 5일자로 공개된 2011-0105805(2008EM224); 국제 PCT 공개 번호 WO2011/096993(2010EM022); WO2011/096997(2010EM042); WO2011/096992(2010EM043); WO2011/096999(2010EM044); WO2011/096990(2010EM332); WO2011/096989(2010EM333)(이들 모두는 2011년 8월 11일자로 공개됨); 2011년 4월 4일자로 출원된 국제 PCT 출원 번호 PCT/US2011/031055(2010EM169); 2011년 8월 25일자로 출원된 PCT/US2011/049130(2010EM283); 및 2011년 3월 28일자로 출원된 미국 가출원 연속 번호 61/468,298(2011EM082)와 관련이 있다.

[0005]

기술 분야

[0006]

본 발명은 탈수소화 촉매, 이 촉매의 합성, 및 상응하는 히드록시방향족 알콜을 생성하는 고리지방족 알콜 및 케톤의 탈수소화에서, 특히 페놀을 생성하는 사이클로헥산의 탈수소화에서, 그 촉매의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0007]

페놀은 화학 산업에서 중요한 생성물이며 그리고 예를 들면 페놀 수지, 비스페놀 A, ε-카프로락탐, 아디프산 및 가소제의 제조에서 유용하다.

[0008]

현재, 페놀의 제조에 가장 일반적인 경로는 호크 공정(Hock process)이다. 이것은 제1 단계로서 벤젠을 프로필렌으로 알킬화하여 쿠멘을 생성하는 것, 이어서 그 쿠멘을 산화하여 상응하는 히드رو퍼옥사이드를 생성하는 것, 그 히드رو퍼옥사이드를 분해하여 동물량의 페놀 및 아세톤을 생성하는 것을 포함하는 3단계 공정이다. 그러나, 페놀에 대한 세계 수요는 아세톤의 경우보다 더 급속하게 성장하고 있다. 게다가, 개발 부족으로 인하여, 프로필렌의 비용이 증가하기 쉽다. 따라서, 공급물로서 프로필렌 대신 고급 알켄을 사용하고 아세톤보다는 오히려 고급 케톤을 생성하는 공정이 페놀을 제조하기 위한 매력적인 대안 경로일 수 있다.

[0009]

한가지 그러한 공정은 벤젠을 히드로알킬화하여 시클로헥실벤젠을 생성하고, 이어서 시클로헥실벤젠을 산화하여 (쿠멘을 산화하는 것과 유사) 시클로헥실벤젠 히드رو퍼옥사이드를 생성하며, 이어서 그 히드رو퍼옥사이드를 분해하여 페놀 및 시클로헥산온을 실질적인 동물량으로 생성하는 것을 포함한다. 그러한 공정은 예를 들면 미국 특허 번호 6,037,513에 기술되어 있다.

[0010]

그러나, 시클로헥실벤젠 히드رو퍼옥사이드의 분해에 의해 페놀을 생성할 때 한가지 문제점은 시클로헥산온 및 페놀이 28 중량% 시클로헥산온과 72 중량% 페놀로 구성되는 공비 혼합물을 생성한다는 점이다. 따라서, 단순 증류에 의해 그 분해 유출물을 분리하기 위한 어떠한 시도도 결과적으로 그러한 공비 혼합물을 생성한다. 이 문제점을 제거하기 위해서, 시클로헥산온의 적어도 일부를 추가적인 페놀로 전환시키는 탈수소화 단계와 시클로헥실벤젠 산화 및 분해 공정을 통합하는 것이 제시되었다(국제 특허 공개 번호WO2010/024975 참조). 이러한 탈수소화 단계는 일반적으로 시클로헥산온을 지지된 귀금속 촉매와 약 250°C 내지 약 500°C의 온도에서 접촉시킴으로써 달성된다.

[0011]

예를 들면, 미국 특허 제3,534,110호에는 실리카 지지체 상에 백금, 그리고 바람직하게는 이리듐을 포함하는 촉매 위에서 시클로헥산온 및/또는 시클로헥산올을 접촉 수소화하여 페놀을 생성하는 공정이 개시되어 있다. 그 촉매는 또한 칼륨 3, 라인 43 내지 49에 따르면 백금의 첨가 후에 혼합되어야 하는 알칼리 금속 또는 알칼리 토 금속 화합물 0.5 중량% 내지 3 중량%를 함유하는데, 그렇지 않을 경우 결과로 생성된 촉매 조성물은 열등한 활성, 선택성 및 수명을 갖기 때문이다.

[0012]

게다가, 미국 특허 번호 3,580,970에는 VIII족 금속, 특히 니켈 및 주석을 주석 mol 당 VIII족 금속 약 1.7 내지 약 15 mol의 몰량으로 포함하는 촉매의 존재 하에 고리지방족 알콜 및 케톤을 탈수소화하여 상응하는 히드록시방향족 알콜을 생성하는 공정이 개시되어 있다. 그 촉매는 실리카 지지체 및 알칼리 금속 안정화제를 추가로 포함할 수 있다. 실시예에서, 촉매는 2.22 중량% 내지 14.2 중량%의 주석을 함유한다.

[0013]

미국 특허 번호 4,933,507에는 페놀이 지지체, 예컨대 실리카, 실리카-알루미나 또는 알루미나 상에 담지된 백금 및 알칼리 금속을 갖는 고체 상 촉매를 사용하여 수소의 존재 하에 증기 상 반응을 통해 시클로헥센온을 탈수소화함으로써 생성될 수 있다는 사실이 개시되어 있다. 그 촉매는 우선 지지체를 염화백금산 등의 수용액으로 처리하여 지지체 상에 담지된 염화백금을 갖게 하고, 이어서 그 지지체를 처리하여 그 위에 지지된 K₂CO₃와 같은 알칼리 금속 화합물을 갖게 하며, 그리고 최종적으로 그렇게 처리된 지지체를 환원시킴으로써 제조된다. 촉매내 알칼리 금속의 함량은 지지체의 중량을 기준으로 Na₂O 용어로 0.5 중량% ~ 3.0 중량%의 범위에 있고, 백금의 중

량을 기준으로 K_2CO_3 의 용어로 0.2 중량% ~ 3.0 중량%의 범위에 있는 것이 바람직하다.

- [0014] 미국 특허 번호 7,285,685에는 산화물 지지체, 예컨대 이산화지르코늄 및/또는 이산화규소(SiO_2) 상에 백금 및/또는 팔라듐 및 주석을 포함하는 불균일 탈수소화 촉매 위에 기체 상에서 포화 카르보닐 화합물, 예컨대 시클로헥산온을 탈수소화하는 공정이 개시되어 있다. 일반적으로, 탈수소화 촉매는 이 탈수소화 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 중량% 내지 0.6 중량%의 팔라듐 및/또는 백금 및 0.01 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 중량% 내지 2 중량%, 특히 바람직하게는 0.4 중량% 내지 1 중량%의 주석을 함유한다. 게다가, 그 탈수소화 촉매는 I족 및/또는 II족의 하나 이상의 원소, 바람직하게는 칼륨 및/또는 세슘을 추가로 포함할 수 있고, 이들은 하소에 의해 상응하는 산화물로 전환될 수 있는 화합물의 수용액으로서 촉매에 첨가된다. 유일한 촉매 제조 예에서는 실리카/티타니아 지지체에, 이 지지체가 에탄올 중의 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 및 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 의 용액에 의해 함침되고, 이어서 100°C에서 15 hr 동안 건조되고 560°C에서 3 hr 동안 하소 처리된 후, 실리카/티타니아 지지체에 $CsNO_3$ 및 KNO_3 을 함유하는 수용액이 첨가된다.
- [0015] 현행 시클로헥산온 탈수소화 촉매들이 지닌 한가지 문제점은 이들 촉매가 또한 시클로헥산온의 경쟁적 수소화분해를 촉매화하여 펜탄, 펜텐 및 일산화탄소를 생성하는 경향도 있다는 점이다. 이는 귀중한 시클로헥산온의 손실을 유발할 뿐만 아니라 시클로헥산온 공급물 내에 정상적으로 존재하는 벤젠과 반응하여 페놀 생성물로부터 분리하기 어려운 펜틸벤젠을 생성할 수 있다. 게다가, 생성된 임의의 일산화탄소가 공동 생성된 수소 스트림 내로 이동하므로, 그 수소 스트림은 수소가 예를 들어 초기 벤젠 히드로알킬화 단계로 재순환될 수 있기 전에 CO를 매우 낮은 수준으로 감소시키는 추가의 처리를 필요로 하게 된다.
- [0016] 그러므로, 페놀의 생성에 대한 개선된 선택성 및 부반응, 펜탄, 펜텐 및 일산화탄소를 생성하는 수소화분해에 대한 감소된 선택성을 갖는 시클로헥산온 탈수소화 촉매에 대한 필요성이 존재한다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 현재 지지된, 6족 내지 10족 금속 함유 시클로헥산온 탈수소화 촉매에 소량의 주석을 첨가하는 것은 펜틸벤젠 및 일산화탄소의 형성을 감소시킬 뿐만 아니라 촉매의 안정성을 개선시키는 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 주석은 6족 내지 10족 금속보다 먼저 촉매 내에 혼입된다.

발명의 내용

- [0018] **발명의 개요**
- [0019] 하나의 양태에서, 본 발명은 (i) 지지체, (ii) 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이 금속의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분, 및 (iii) 주석 또는 주석 화합물을 포함하는 촉매 조성물로서, 주석은 약 0.01 중량% 내지 약 0.25 중량%의 양으로 존재하고, 그 중량%는 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 것인 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0020] 바람직하게는, 주석은 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 주석 약 0.05 중량% 내지 약 0.25 중량%, 예컨대 약 0.05 중량% 내지 약 0.15 중량%의 양으로 존재한다.
- [0021] 용이하게는, 지지체는 실리카, 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 지르코니아, 및 탄소 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 실리카를 포함한다.
- [0022] 용이하게는, 탈수소화 성분은 백금, 팔라듐 및 이들의 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는 백금을 포함한다.
- [0023] 일반적으로, 탈수소화 성분은 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 1.5 중량%의 양으로 존재한다.
- [0024] 추가의 양태에서, 본 발명은 촉매 조성물을 제조하는 방법으로서,
- [0025] (a) 지지체를 주석 또는 이의 화합물로 처리하는 단계;
- [0026] (b) 처리된 지지체를 약 100°C 내지 약 700°C의 온도에서 가열하는 단계; 및
- [0027] (c) 지지체를, 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분으로 함침시키는 단계
- [0028] 를 포함하고, 여기서 함침 단계(c)는 처리 단계(a) 이후에 또는 그 처리 단계(a)와 동시에 수행하는 것인 방법

에 관한 것이다.

- [0029] 바람직하게는, 상기 가열 단계(b)는 산소 함유 분위기 중에 수행된다.
- [0030] 하나의 실시양태에서, 상기 함침 단계(c)는 처리 단계(a) 및 가열 단계(b) 후에 수행되고, 상기 방법은 다음의 추가 단계:
- [0031] (d) 함침된 지지체를 약 100°C 내지 약 700°C의 온도에서 가열하는 단계
- [0032] 를 포함한다.
- [0033] 바람직하게는, 상기 가열 단계(d)는 산소 함유 분위기 중에, 일반적으로 약 200°C 내지 약 500°C, 예컨대 약 300°C 내지 약 450°C의 온도에서, 약 1 내지 약 10 hr의 시간 동안 수행된다.
- [0034] 또다른 추가의 양태에서, 본 발명은 고리지방족 알콜 또는 케톤을 탈수소화하여 상응하는 방향족 알콜을 생성하는 공정으로서, 탈수소화 조건 하에 고리지방족 알콜 또는 케톤을 포함하는 공급물을, (i) 지지체, (ii) 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분, 및 (iii) 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 주석 약 0.01 중량% 내지 약 0.25 중량%의 양으로 존재하는 주석 또는 주석 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는 공정에 관한 것이다.
- [0035] 하나의 실시양태에서, 상기 공급물은 시클로헥산온을 포함한다.
- [0036] 바람직하게는, 상기 탈수소화 조건은 약 250°C 내지 약 500°C의 온도, 약 100 kPa 내지 약 3550 kPa의 압력, 약 0.2 hr^{-1} 내지 50 hr^{-1} 의 WHSV(weight hourly space velocity), 및 약 2 내지 약 20의 시클로헥산온 함유 공급물에 대한 수소의 물비를 포함한다.
- [0037] **도면의 간단한 설명**
- [0038] 도 1은 실시예 7의 1%Pt/1%Sn/SiO₂ 촉매 및 실시예 9B의 1%Pt/1%Sn/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대하여 시클로헥산온 전환을 비교예 1의 1%Pt/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우의 것과 비교하는 그래프이다.
- [0039] 도 2는 실시예 7의 1%Pt/1%Sn/SiO₂ 촉매 및 실시예 9B의 1%Pt/1%Sn/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대하여 펜탄 생성을 비교예 1의 1%Pt/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우의 것과 비교하는 그래프이다.
- [0040] 도 3은 실시예 2A 및 실시예 2B의 하소 미처리 및 하소 처리된 0.1%Sn/1%Pt/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대하여 시클로헥산온 전환을 비교예 1의 1%Pt/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우의 것과 비교하는 그래프이다.
- [0041] 도 4는 실시예 2A 및 실시예 2B의 하소 미처리 및 하소 처리된 0.1%Sn/1%Pt/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대하여 페놀 생성을 비교예 1의 1%Pt/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우의 것과 비교하는 그래프이다.
- [0042] 도 5는 실시예 2A 및 실시예 2B의 하소 미처리 및 하소 처리된 0.1%Sn/1%Pt/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대하여 펜탄 생성을 비교예 1의 1%Pt/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우의 것과 비교하는 그래프이다.
- [0043] 도 6은 실시예 4의 하소 처리된 1%Pt/0.1%Sn/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대하여 시클로헥산온 전환을 실시예 2B의 하소 처리된 0.1%Sn/1%Pt/SiO₂ 촉매의 경우의 것 및 비교예 1의 하소 처리된 1%Pt/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우의 것과 비교하는 그래프이다.
- [0044] 도 7은 실시예 4의 하소 처리된 1%Pt/0.1%Sn/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대하여 펜탄 생성을 실시예 2B의 하소 처리된 0.1%Sn/1%Pt/SiO₂ 촉매의 경우의 것 및 비교예 1의 하소 처리된 1%Pt/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우의 것과 비교하는 그래프이다.
- [0045] 도 8은 실시예 4의 하소 처리된 1%Pt/0.1%Sn/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대하여 페놀 생성을 실시예 2B의 하소 처리된 0.1%Sn/1%Pt/SiO₂ 촉매의 경우의 것 및 비교예 1의 하소 처리된 1%Pt/0.5%K/SiO₂ 촉매의 경우의 것과 비교하는 그래프이다.
- [0046] 도 9는 실시예 3 내지 실시예 8의 하소 처리된 1%Pt/x%Sn/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대한 시클로

헥산은 전환을 비교하는 그래프이다.

[0047] 도 10은 실시예 3 내지 실시예 8의 하소 처리된 1%Pt/x%Sn/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대한 페놀 생성을 비교하는 그래프이다.

[0048] 도 11은 실시예 3 내지 실시예 8의 하소 처리된 1%Pt/x%Sn/SiO₂ 촉매의 경우 스트림 상에서 시간에 대하여 펜탄 생성을 비교하는 그래프이다.

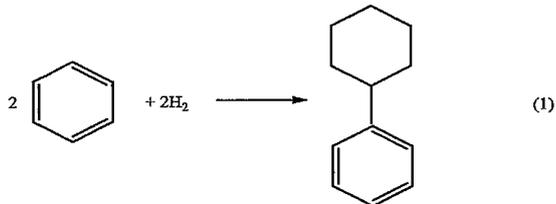
[0049] **발명의 상세한 설명**

[0050] 본원에는 촉매 조성물 및 이의 합성 방법이 기술되어 있으며, 여기서 촉매 조성물은 (i) 지지체, (ii) 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분, 및 (iii) 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 주석 약 0.01 중량% 내지 약 0.25 중량%의 양으로 존재하는 주석 또는 주석 화합물을 포함한다. 그 촉매 조성물은 상응하는 히드록시방향족 알콜을 생성하는 고리지방족 알콜 및 케톤의 탈수소화, 특히 페놀을 생성하는 시클로헥산온의 탈수소화에 유용하다.

[0051] 하나의 바람직한 실시양태에서, 본 촉매는 시클로헥실벤젠을 경유하여 페놀을 생성하기 위한 통합 공정에서 부산물로서 생성된 시클로헥산온을 탈수소화하는데 사용된다. 이러한 공정에서, 벤젠은 히드로알킬화되어 시클로헥실벤젠을 생성하게 되고, 이어서 산화 및 분해를 수행하여 페놀 및 시클로헥산온을 생성하게 된다. 이어서, 그 시클로헥산온은 탈수소화되어 수소와 함께 추가의 페놀을 생성하게 되고, 그 수소는 벤젠 히드로알킬화 단계로 재순환되는 것이 바람직하다. 그러므로, 본 촉매는 이러한 바람직한 실시양태를 참조하여 보다 구체적으로 설명될 것이지만, 그 촉매는 상응하는 히드록시방향족 알콜을 생성하는 다른 고리지방족 알콜 또는 케톤을 탈수소화하는 데 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0052] **시클로헥실벤젠의 생성**

[0053] 벤젠으로부터 페놀 및 시클로헥산온을 생성하기 위한 통합된 공정에서, 그 벤젠은 산 촉매, 예컨대 제올라이트 베타 또는 MCM-22 부류 분자체의 존재 하에 시클로헥센에 의한 벤젠의 알킬화를 비롯한 종래의 기법에 의해, 또는 바이페닐을 생성하는 벤젠의 산화적 커플링, 이어서 바이페닐의 수소화에 의해 시클로헥실벤젠으로 초기 전환된다. 그러나, 실제, 그 시클로헥실벤젠은 일반적으로 히드로알킬화 촉매의 존재 하에서 히드로알킬화 조건 하에 벤젠을 수소와 접촉시킴으로써 생성되는데, 히드로알킬화 촉매에 의해 벤젠은 다음의 반응(1)을 수행하여 시클로헥실벤젠(CHB)을 생성하게 된다:



[0054]

[0055] 시클로헥실벤젠의 생성을 위한 수소의 존재 하에 벤젠의 히드로알킬화의 예에 대해서는 본원에 참고 인용되어 있는 미국 특허 번호 6,730,625 및 7,579,511을 참조할 수 있다. 또한, 시클로헥실벤젠의 생성을 위한, 수소의 존재 하에 벤젠의 접촉 히드로알킬화에 관한 국제 출원 공개 번호 WO 2009131769 또는 WO 2009128984도 참조할 수 있다.

[0056] 이 히드로알킬화 반응에서는 임의의 상업적으로 이용가능한 벤젠 공급물이 사용될 수 있지만, 바람직하게는 벤젠은 99 중량% 이상의 순도 수준을 갖는다. 유사하게, 수소의 공급원이 중요하지 않지만, 일반적으로 수소는 99 중량% 순도를 갖는 것이 바람직하다.

[0057] 히드로알킬화 반응은 고정층, 슬러리 반응기 및/또는 접촉 증류탑을 비롯한 광범위한 반응기 구성에서 수행될 수 있다. 게다가, 그 히드로알킬화 반응은 단일 반응 구역에서 또는 복수의 반응 구역에서 수행될 수 있는데, 그 구역에서 적어도 수소는 단계적으로 반응에 도입된다. 적당한 반응 온도는 약 100℃ 내지 약 400℃, 예컨대 약 125℃ 내지 약 250℃이고, 반면에 적당한 반응 압력은 약 100 kPa 내지 약 7,000 kPa, 예컨대 약 500 kPa 내지 약 5,000 kPa이다. 수소 대 벤젠의 몰비에 대한 적합한 값은 약 0.15:1 내지 약 15:1, 예컨대 약 0.4:1 내지 4:1, 예를 들면 약 0.4:1 내지 약 0.9:1이다.

[0058] 히드로알킬화 반응에서 사용된 촉매는 MCM-22 부류의 분자체 및 수소화 금속을 포함하는 이작용성 촉매이다. 본

원에서 사용된 바와 같이, 용어 "MCM-22 부류 물질"(또는 "MCM-22 부류의 물질" 또는 "MCM-22 부류의 분자체")는 MWW 골격 토폴로지를 갖는 분자체를 포함한다.(그러한 결정 구조는 문헌("Atlas of Zeolite Framework Types", Fifth edition, 2001)에 논의되어 있고, 그 문헌의 전체 내용은 본원에 참고 인용된다.)

[0059] MCM-22 부류의 분자체는 일반적으로 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 및 3.42 ± 0.07 Å에서 d-이격 최대치를 포함하는 X선 회절 패턴을 갖는다. 물질(b)을 특성화하는데 사용된 X선 회절 데이터는 입사 방사선으로서 구리의 K-알파 이중향, 및 수집 시스템으로서 신틸레이션 계수기 및 결합된 컴퓨터가 구비된 회절계를 사용하는 표준 기법에 의해 얻어진다. MCM-22 부류의 분자체는 MCM-22(미국 특허 번호 4,954,325에 기술된 것), PSH-3(미국 특허 번호 4,439,409에 기술된 것), SSZ-25(미국 특허 번호 4,826,667에 기술된 것), ERB-1(유럽 특허 번호 0293032에 기술된 것), ITQ-1(미국 특허 번호 6,077,498에 기술된 것), ITQ-2(국제 공개 번호 WO97/17290에 기술된 것), MCM-36(미국 특허 번호 5,250,277에 기술된 것), MCM-49(미국 특허 번호 5,236,575에 기술된 것), MCM-56(미국 특허 번호 5,362,697에 기술된 것), UZM-8(미국 특허 번호 6,756,030에 기술된 것), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 분자체는 (a) MCM-49; (b) MCM-56; 및 (c) MCM-49 및 MCM-56의 아이소타입(isotype), 예컨대 ITQ-2로부터 선택된다.

[0060] 히드로알킬화 촉매에서 임의의 공지된 수소화 금속이 사용될 수 있지만, 적합한 금속은 팔라듐, 루테튬, 니켈, 아연, 주석, 및 코발트를 포함하고, 팔라듐이 특히 유리하다. 일반적으로, 촉매 내에 존재하는 수소화 금속의 양은 그 촉매의 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%, 예컨대 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%이다.

[0061] 적당한 결합제 물질은 합성 또는 천연 발생 물질 뿐만 아니라 무기 물질, 예컨대 점토, 실리카 및/또는 금속 산화물을 포함한다. 후자는 천연 발생의 형태일 수 있거나, 또는 실리카와 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 젤라틴성 침전물 또는 겔의 형태일 수 있다. 결합제로서 사용될 수 있는 천연 발생 점토는 몬모릴로나이트 및 카올린 부류의 것들을 포함하고, 이들 부류는 디시, 맥나미, 조지아 및 플로리다 점토로서 일반적으로 공지된 서브벤토나이트 및 카올린, 또는 주요 미네랄 구성성분이 할로이사이트, 카올리나이트, 디카이트, 내크라이트 또는 아녹자이트인 기타를 포함한다. 그러한 점토는 최초 채광된 미처리된 상태로 사용될 수 있거나, 또는 하소 처리, 산 처리 또는 화학 개질에 의해 초기 처리될 수 있다. 적당한 금속 산화물 결합제는 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아 뿐만 아니라 3원 조성물, 예컨대 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아, 및 실리카-마그네시아-지르코니아를 포함한다.

[0062] 히드로알킬화 반응이 시클로헥실벤젠에 대하여 고 선택성이지만, 그 히드로알킬화 반응으로부터 유래된 유출물은 일반적으로 일부 디알킬화 생성물 뿐만 아니라 미반응된 벤젠 및 원하는 모노알킬화 종을 함유한다. 그 미반응된 벤젠은 일반적으로 증류에 의해 회수되어 일킬화 반응으로 재순환된다. 벤젠 증류로부터 유래된 기저부 물질(bottoms)은 추가 증류되어 임의 디시클로헥실벤젠 및 다른 중질 물질(havies)로부터 모노시클로헥실벤젠 생성물을 분리하게 된다. 반응 유출물 내에 존재하는 디시클로헥실벤젠의 양에 따라, (a) 디시클로헥실벤젠을 추가의 벤젠으로 트랜스알킬화하거나, 또는 (b) 디시클로헥실벤젠을 탈알킬화하여 원하는 모노알킬화 종의 생성물을 최대화하는 것이 바람직할 수 있다.

[0063] 추가의 벤젠에 의한 트랜스알킬화는 전형적으로 적당한 트랜스알킬화 촉매, 예컨대 MCM-22 부류, 제올라이트 베타, MCM-68(미국 특허 번호 6,014,018 참조), 제올라이트 Y, 제올라이트 USY, 및 모데나이트 위에서, 히드로알킬화 반응기와는 별도로 적당한 트랜스알킬화 반응기에서 수행된다. 이 트랜스알킬화 반응은 전형적으로 적어도 부분적인 액체 상 조건 하에서 수행되는데, 그 조건은 약 100°C 내지 약 300°C의 온도, 약 800 kPa 내지 약 3500 kPa의 압력, 총 공급물에 대하여 약 1 hr^{-1} 내지 약 10 hr^{-1} 의 WHSV, 및 약 1:1 내지 약 5:1의 벤젠/디시클로헥실벤젠 중량비를 포함한다.

[0064] 히드로알킬화 반응의 한가지 부산물은 시클로헥산이다. 시클로헥산 및 미반응된 벤젠을 포함하는 C₆-농후 스트림이 증류에 의해 히드로알킬화 반응 유출물로부터 용이하게 제거될 수 있고, 벤젠 및 시클로헥산의 비점에서의 유사성 때문에, C₆-농후 스트림은 단순 증류에 의해 추가 분리하기가 어렵다. 그러나, C₆-농후 스트림의 일부 또는 전부는 히드로알킬화 반응기로 재순환될 수 있어 벤젠 공급물의 일부 뿐만 아니라 상기 언급된 희석물의 일부를 제공하게 된다.

[0065] 일부 경우에서, C₆-농후 스트림의 일부를 탈수소화 반응 구역으로 공급하는 것이 바람직할 수 있고, 그 구역에서 C₆-농후 스트림은 C₆-농후 스트림 부분 내의 적어도 일부의 시클로헥산을 벤젠으로 전환시키기에 충분한 탈수소

화 조건 하에 탈수소화 촉매와 접촉하게 되고, 그 벤젠은 다시 히드로알킬 반응으로 재순환될 수 있다. 탈수소화 촉매는 일반적으로 (a) 지지체, (b) 수소화-탈수소화 성분 및 무기 조촉매를 포함한다. 용이하계는, 지지체 (a)는 실리카, 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 지르코니아 및 탄소 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 실리카를 포함한다. 적합한 수소화-탈수소화 성분(b)은 원소 주기율표의 6족 내지 10족 으로부터 선택된 하나 이상의 금속, 예컨대 백금, 팔라듐 및 이들의 화합물 및 이들의 혼합물들을 포함한다. 전형적으로, 수소화-탈수소화 성분은 촉매의 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재한다. 적합한 무기 조촉매(c)는 원소 주기율표의 1족 으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물, 예컨대 주석 화합물을 포함한다. 전형적으로, 조촉매는 촉매의 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 존재한다. 적당한 탈수소화 조건 은 약 250°C 내지 약 500°C의 온도, 약 대기압 내지 약 500 psig(100 kPa 내지 3550 kPa)의 압력, 약 0.2 hr⁻¹ 내지 50 hr⁻¹의 WHSV, 및 약 0 내지 약 20의 탄화수소 공급물에 대한 수소의 몰비를 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 주기율표의 족에 대한 넘버링 도식은 문헌[Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985)]에 개시되어 있다.

[0066] 히드로알킬화 반응 으로부터 유래된 시클로헥실벤젠 생성물은 하기 보다 상세히 설명된 산화 반응으로 공급될 수 있다.

[0067] **시클로헥실벤젠 산화**

[0068] 시클로헥실벤젠을 페놀 및 시클로헥산으로 전환시키기 위해서, 시클로헥실벤젠은 상응하는 히드록퍼옥사이드 로 초기 산화된다. 이는 시클로헥실벤젠을 산소 함유 기체, 예컨대 공기 및 공기의 다양한 유도 생성물과 접촉 시킴으로써 달성된다. 예를 들면, 압축 및 여과되어 미립자를 제거하는 공기, 압축 및 냉각되어 물을 응축 및 제거하는 공기, 또는 공기의 부화막(membrane enrichment), 공기의 극저온 분리 또는 다른 종래의 수단을 통해 공기 중의 자연적인 대략 21 mol% 이상의 산소가 농후되어 있는 공기를 사용하는 것이 가능하다.

[0069] 그 산화는 촉매의 존재 하에 수행된다. 적당한 산화 촉매는 그러한 목적으로 본원에 참고 인용되어 있는 미국 특허 번호 6,720,462에 기술된 N-히드록시 치환된 환형 이미드를 포함한다. 예를 들면, N-히드록시프탈이미드 (NHPI), 4-아미노-N-히드록시프탈이미드, 3-아미노-N-히드록시프탈이미드, 테트라브로모-N-히드록시프탈이미드, 테트라클로로-N-히드록시프탈이미드, N-히드록시헵트이미드, N-히드록시헵트이미드, N-히드록시트리메틸리트이미드, N-히드록시벤젠-1,2,4-트리카르복스이미드, N,N'-디히드록시(피로멜리트산 디이미드), N,N'-디히드록시(벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 디이미드), N-히드록시말레이미드, 피리딘-2,3-디카르복스이미드, N-히드록시숙신이미드, N-히드록시(타르타르산 이미드), N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복스이미드, 엑소-N-히드록시-7-옥사바이시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-히드록시-시스-시클로헥산-1,2-디카르복스이미드, N-히드록시-시스-4-시클로헥센-1,2 디카르복스이미드, N-히드록시나프탈이미드 나트륨 염 또는 N-히드록시-o-벤젠디설포니미드가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 N-히드록시프탈이미드이다. 또다른 적합한 촉매는 N,N',N''-트리히드록시이소시아누르산이다.

[0070] 이러한 산화 촉매는 단독으로 또는 자유 라디칼 개시제와의 조합으로 사용될 수 있으며, 추가로 액체 상의 균일 촉매로서 사용될 수 있거나 고체 담체 상에 지지되어 불균일 촉매를 제공할 수 있게 된다. 전형적으로, N-히드록시 치환된 환형 이미드 또는 N,N',N''-트리히드록시이소시아누르산은 시클로헥실벤젠의 0.0001 중량% 내지 15 중량%, 예컨대 0.001 중량% 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

[0071] 산화 단계에 적합한 조건은 약 70°C 내지 약 200°C, 예컨대 약 90°C 내지 약 130°C의 온도, 및 약 50 kPa 내지 10,000 kPa의 압력을 포함한다. 산화 동안 형성될 수 있는 산성 부산물과 반응하도록 염기성 완충제가 첨가될 수 있다. 게다가, 수성 상이 도입될 수 있다. 그 반응은 बै치 방식 또는 연속 흐름 방식으로 발생할 수 있다.

[0072] 산화 반응에 사용된 반응기는 시클로헥실벤젠으로의 산소의 도입을 허용하고 산화 반응을 수행하는 산소와 시클로헥실벤젠의 접촉을 효과적으로 추가 제공할 수 있는 반응기의 임의 유형일 수 있다. 예를 들면, 산화 반응기는 산소 함유 스트림을 위한 분배기 유입구를 구비한 단순한 대형 개방 용기를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 산화 반응기는 적당한 냉각 장치를 경유하여 그의 내용물의 일부를 배출 및 펌핑하는 수단을 가질 수 있고 그 냉각된 부분을 그 반응기에 복귀시킴으로써, 산화 반응의 발열성을 제어하게 된다. 대안으로, 간접 냉각, 즉 냉각수에 의한 간접 냉각을 제공하는 냉각 코일은 발생된 열을 제거하도록 산화 반응기 내에서 작동될 수 있다. 다른 실시양태에서, 산화 반응기는 복수의 반응기를 직렬로 포함할 수 있고, 각 반응기는 산화 반응의 일부를 수행하거나, 임의로, 시클로헥실벤젠 또는 산소의 적당한 전환 범위에서 산화 반응을 강화하도록 선택된 상이한 조건에서 작동하거나, 또는 각각의 양자를 수행하게 된다. 산화 반응기는 बै치 방식, 반 बै치 방식 또는

연속 흐름 방식으로 작동될 수 있다.

[0073] 전형적으로, 시클로헥실벤젠 산화 반응의 생성물은 산화 반응 유출물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상, 예컨대 10 중량% 이상, 예를 들면 15 중량% 이상 또는 20 중량% 이상의 시클로헥실-1-페닐-1-히드록시퍼옥사이드를 함유한다. 일반적으로, 산화 반응 유출물은 산화 반응 유출물의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하의 시클로헥실-1-페닐-1-히드록시퍼옥사이드를 함유한다. 그 산화 반응 유출물은 이미드 촉매 및 미반응된 시클로헥실벤젠을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 산화 반응 유출물은 이 산화 반응 유출물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상의 양으로 미반응된 시클로헥실벤젠을 포함할 수 있다.

[0074] 산화 반응 유출물의 적어도 일부는 분해 반응으로 처리되어 시클로헥실-1-페닐-1-히드록시퍼옥사이드를 페놀 및 시클로헥산으로 전환하게 된다. 분해는 산화 반응 유출물 상에서 수행될 수 있는데, 그 유출물은 임의의 선행 분리 또는 처리를 수행하거나 수행하지 않는다. 예를 들면, 산화 반응 유출물의 전부 또는 분획은 고 진공 증류로 처리될 수 있어 미반응된 시클로헥실벤젠이 농후한 생성물을 발생시키게 되고 소정의 시클로헥실-1-페닐-1-히드로퍼옥사이드가 농축되어 있고 분해 반응으로 처리되는 잔류물을 잔류시키게 된다. 그러나, 일반적으로, 시클로헥실-1-페닐-1-히드로퍼옥사이드의 그러한 농축은 필요하지도 않고 바람직하지도 않다. 부가적으로 또는 대안적으로, 산화 유출물의 전부 또는 분획, 또는 진공 증류 잔류물의 전부 또는 분획은 냉각될 수 있어 미반응된 이미드 산화 촉매의 결정화를 야기하게 되고, 이어서 그 결정화를 수행하는데 사용된 열 교환기 표면으로부터 여과에 의해 또는 스크래핑에 의해 분리될 수 있다. 이미드 산화 촉매로부터 감소되거나 그 촉매로부터 제거되는 결과로 생성된 산화 조성물의 적어도 일부는 분해 반응으로 처리될 수 있다.

[0075] 또다른 예로서, 산화 유출물의 전부 또는 분획은 수 세척, 이어서 흡착제, 예컨대 3A 분자체를 통한 통과로 처리될 수 있어, 물과 다른 흡착성 화합물을 분리하고, 분해 반응으로 처리될 수 있는 감소된 물 또는 이미드 성분을 지닌 산화 조성물을 제공하게 된다. 유사하게, 산화 유출물의 전부 또는 분획은 화학적으로 또는 물리적으로 기초한 흡착, 예컨대 탄산나트륨의 층 위로의 통과를 수행할 수 있어 이미드 산화 촉매(예를 들면, NHPI) 또는 다른 흡착성 성분을 제거하게 되며, 그리고 분해 반응으로 처리될 수 있는 산화 촉매 또는 다른 흡착성 성분 함량에서의 감소된 산화 조성물을 제공하게 된다. 또다른 가능한 분리는 산화 유출물의 전부 또는 분획을 염기 함유 액체, 예컨대 알칼리 금속 탄산염 또는 탄산수소염의 수용액과 접촉시켜, 이미드 산화 촉매의 염을 포함하는 수성 상, 및 이미드 산화 촉매가 감소된 유기 상을 형성하게 된다. 염기성 물질 처리에 의한 분리의 예는 국제 출원 공개 번호 WO 2009/025939에 개시되어 있다.

[0076] **히드로퍼옥사이드 분해**

[0077] 페놀 및 시클로헥산으로의 시클로헥실벤젠의 전환에서 최종 반응 단계는 산화 단계에서 생성된 시클로헥실-1-페닐-1-히드록시퍼옥사이드의 산 촉매 분해를 수반한다.

[0078] 일반적으로, 분해 반응에 사용된 산 촉매는 분해 반응 혼합물 중에 적어도 부분적으로 용해성이고, 185°C 이상의 온도에서 안정하며, 그리고 시클로헥실벤젠의 것보다 더 낮은 휘발성(보다 높은 정상 비점)을 갖는다. 전형적으로, 산 촉매는 분해 반응 생성물 중에 적어도 부분으로 용해성이기도 하다. 적당한 산 촉매는 브뢴스테드 산, 루이스 산, 설펡산, 과염소산, 인산, 염산, p-톨루엔 설펡산, 염화알루미늄, 발연 황산(oleim), 삼산화황, 염화제2철, 삼플루오르화붕소, 이산화황, 및 삼산화황을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 황산이 바람직한 산 촉매이다.

[0079] 다양한 실시양태에서, 분해 반응 혼합물은 분해 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 50 wppm(weight-parts-per-million) 이상 내지 5000 wppm 이하의 산 촉매, 또는 100 wppm 이상 내지 3000 wppm 이하의 산 촉매, 또는 150 wppm 이상 내지 2000 wppm 이하의 산 촉매, 또는 300 wppm 내지 1500 wppm 이하의 산 촉매를 함유한다.

[0080] 하나의 실시양태에서, 분해 반응 혼합물은 극성 용매, 예컨대 6개 미만의 탄소를 함유하는 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및/또는 에틸렌 글리콜; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴 및/또는 프로피오니트릴; 니트로메탄; 및 6개 이하의 탄소 원자를 함유하는 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸에틸 케톤, 2- 또는 3-펜탄온, 시클로헥산온, 및 메틸시클로펜탄온을 함유한다. 바람직한 극성 용매는 아세톤이다. 일반적으로, 극성 용매는 혼합물내 극성 용매 대 시클로헥실벤젠 히드로퍼옥사이드의 중량비가 약 1:100 내지 약 100:1, 예컨대 약 1:20 내지 약 10:1의 범위에 있고, 혼합물은 약 10 중량% 내지 약 40 중량%의 시클로헥실벤젠 히드로퍼옥사이드를 포함한다. 극성 용매의 첨가는 분해 반응에서 시클로헥실벤젠 히드로퍼옥사이드의 전환도를 증가시킬 뿐만 아니라

페놀 및 시클로헥산올로의 전환의 선택성을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 그 메카니즘이 충분히 이해되지는 않지만, 극성 용매는 원하지 않은 생성물, 예컨대 헥사노페논 및 페닐시클로헥산올로의 시클로헥실벤젠 히드로 퍼옥사이드의 자유 라디칼 유도된 전환을 감소시키는 것으로 생각된다.

[0081] 다양한 실시양태에서, 분해 반응 혼합물은 이 분해 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상의 양으로 시클로헥실벤젠을 포함한다.

[0082] 적당한 분해 조건은 분해 반응 혼합물이 분해 반응 동안 완전 또는 주로 액체 상으로 존재하도록 50°C 이상 내지 200°C 이하, 또는 55°C 이상 내지 120°C 이하의 온도, 및 1 psig 이상 내지 370 psig 이하(7 kPa 이상의 게이지 내지 2,550 kPa 이하의 게이지), 또는 14.5 psig 이상 내지 145 psig 이하(100 kPa 이상의 게이지 내지 1,000 kPa 이하의 게이지)의 압력을 포함한다.

[0083] 분해 반응을 수행하는데 사용된 반응기는 해당 기술 분야의 당업자에게 공지된 반응기의 임의 유형일 수 있다. 예를 들면, 분해 반응기는 거의-연속적 교반형 탱크 반응기 모드로 작동하는 단순 대형 개방 용기일 수 있거나, 또는 거의-플러그 흐름 반응기 모드로 작동하는 단순 개방 길이 파이프일 수 있다. 다른 실시양태에서, 분해 반응기는 복수의 반응기를 직렬로 포함하고, 각 반응기는 전환 반응의 일부를 수행하고, 임의로, 적당한 전환 범위에서 분해 반응을 강화시키도록 선택된 상이한 조건에서 그리고 상이한 모드로 작동한다. 하나의 실시양태에서, 분해 반응기는 접촉 증류 유닛이다.

[0084] 다양한 실시양태에서, 분해 반응기는 냉각 장치를 통해 내용물의 일부를 수송하고 그 냉각된 부분을 분해 반응기에 복귀시키도록 작동 가능함으로써, 분해 반응의 발열성을 제어하게 된다. 대안으로, 그 반응기는 단열적으로 작동될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 분해 반응기(들) 내에서 작동하는 냉각 코일이 발생된 임의 열을 제거한다.

[0085] 시클로헥실-1-페닐-1-히드로퍼옥사이드의 분해 반응의 주생성물은 페놀 및 시클로헥산올이고, 이들 각각은 일반적으로 분해 반응 생성물의 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 55 중량%를 포함하고, 그러한 중량%는 미반응된 시클로헥실벤젠 및 산 촉매를 배제한 분해 반응 생성물의 중량을 기준으로 한다.

[0086] 분해 반응 생성물은 또한 전형적으로 미반응된 산 촉매를 함유하고 이로써 분해 반응 생성물의 적어도 일부는 정상적으로 염기성 물질에 의해 중화되어 생성물내 산의 수치를 제거 또는 감소시키게 된다.

[0087] 적당한 염기성 물질은 알칼리 금속 수산화물 및 산화물, 알칼리 토금속 수산화물 및 산화물, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 산화칼슘 및 수산화바륨을 포함한다. 탄산나트륨 및 탄산칼륨이 또한, 임의로 상승된 온도에서, 사용될 수도 있다.

[0088] 다양한 실시양태에서, 염기성 물질은 가성 교환 수지(예를 들면, 설펜산 이온 교환 수지); 암모니아 또는 수산화암모늄; 염기성 점토, 예컨대 석회석, 돌로마이트, 마그네사이트, 세이올라이트 및 올리빈(olivine); 활성탄 및/또는 함침된 활성탄; 음이온성 교환 수지, 예컨대 스티렌-디비닐 벤젠 중합체 골격 및 $-N(CH_3)_2$, $-NRH$ 또는 $-NR_2$ (여기서, R은 수소이거나 1개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기임)으로부터 선택된 아민 작용성 구조를 갖는 약 염기성 이온 교환 수지; 에틸렌디아민에 의해 작용화된 아민 폴리실록산; 마이크로소공 또는 메조소공 금속 산화물 상에 그래프트화된 유기 염기성 물질; 다른 유기-무기 고체, 예컨대 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 칼슘, 바륨, 스트론튬 및 라듐의 군으로부터 선택된 금속에 의해 교환된 제올라이트; 리튬, 칼륨, 나트륨, 루비듐, 및 세슘으로부터 선택된 금속에 의해 처리된 원소 주기율표의 III족의 산화물; 지지되거나 고체인 알칼리, 알칼리 토금속 또는 유기금속; 마그네슘 염과 용해성 실리케이트의 상호작용으로부터 일반적으로 유도된 마그네슘 실리케이트; 염기성 가수분해에 의한 염, 예컨대 아세트산나트륨, 중탄산나트륨, 석탄산나트륨(sodium phenate) 및 탄산나트륨; 및 아민(들), 예컨대 일차, 이차 또는 삼차 지방족 아민 또는 방향족 아민, 예를 들면 아닐린, n-부틸 아민, 헤테로시클릭 아민, 예컨대 피리딘, 피페리딘, 피페라진, 트리-에틸 아민, 지방족 또는 방향족 디아민 및 알칸올아민 중 하나 이상을 포함한다. 특히, 약간 유기산에 의한 염의 형태로 존재하는 아민이 사용될 수 있다. 용이하게는, 염기성 물질은 디아민, 예컨대 2-메틸헨타메틸렌디아민 또는 헥사메틸렌디아민이고, 이것은 상표 등록명 DYTEK™ A 및 DYTEK™ HMD 하에 Invista S.a' r.l. Corporation으로부터 상업적으로 이용가능하다.

[0089] 적당한 고체 염기성 물질은 염기성 금속 산화물 부류; 금속 산화물 상의 알칼리; 금속 산화물 상의 알칼리토; 알칼리 및 알칼리토 제올라이트; 전이 금속, 희토 및 고 원자가 산화물; 히드로탈사이트, 하소 처리된 히드로탈

사이트 및 스피넬, 특히 리튬, 칼륨, 나트륨, 루비듐, 세슘, 및 이들의 조합으로부터 선택된 알칼리 금속에 의해 처리된 히드로탈사이트; 페로브스카이트; 및 베타-알루미나를 포함한다.

[0090] 하나의 실시양태에서, 염기성 물질은 미국 특허 번호 6,201,157에 기술된 장애형 아민들 중 하나 이상이다. 염기성 물질은 무수 상태로 첨가될 수 있거나, 또는 전술한 염기성 물질, 특히 금속 수산화물 및 염기성 가수분해에 의한 염 중 임의 것의 수용액일 수 있는 것으로 이해된다.

[0091] 용이하게는, 논의되어 있는 바와 같이 본 발명에서 중화 반응에 사용된 액체 염기성 물질, 예컨대 아민 또는 디아민은, 시클로헥실벤젠의 것보다 위에 있는 정상 비점 온도를 지녀서, 그것이 그러한 액체 염기성 물질을 함유할 수 있는 처리된 분해 반응 생성물의 적어도 일부에 대하여 수행될 수 있는 후속 분별 조작에서 기저부 생성물 내에 유지되는 경향이 있을 정도로, 비교적 낮은 휘발성을 갖는다.

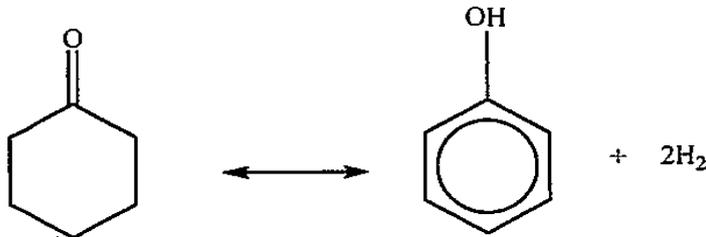
[0092] 중화 반응이 수행되는 조건은 사용된 산 촉매 및 염기성 물질에 따라 달라진다. 적당한 중화 조건은 30°C 이상, 또는 40°C 이상, 또는 50°C 이상, 또는 60°C 이상, 또는 70°C 이상, 또는 80°C 이상, 또는 90°C 이상의 온도를 포함한다. 다른 적당한 중화 조건은 200°C 이하, 또는 190°C 이하, 또는 180°C 이하, 또는 170°C 이하, 또는 160°C 이하, 또는 150°C 이하, 또는 140°C 이하, 또는 130°C 이하, 또는 120°C 이하, 또는 110°C 이하, 또는 100°C 이하의 온도를 포함한다. 다양한 실시양태에서, 중화 조건은 분해 반응 조건으로부터 감소된 온도를 포함할 수 있고, 예를 들면 그 온도는 분해 반응의 온도보다 1°C, 또는 5°C, 또는 10°C, 또는 15°C, 또는 20°C, 또는 30°C, 또는 40°C 더 낮을 수 있다.

[0093] 적당한 중화 조건은, 처리된 분해 반응 혼합물이 중화 반응 동안 액체 상으로 완전히 또는 주로 존재하도록, 약 1 psig 내지 약 500 psig(5 kPa 게이지 내지 3450 kPa 게이지), 또는 약 10 psig 내지 200 psig(70 kPa 게이지 내지 1380 kPa 게이지)의 압력을 포함할 수 있다.

[0094] 중화 후, 중화된 산 생성물은 페놀과 시클로헥산온의 미정제 혼합물을 잔류시키면서 분해 생성물로부터 제거될 수 있는데, 이후 처리되어 시클로헥산온의 적어도 일부를 추가의 페놀로 전환하게 된다.

[0095] **시클로헥산온 탈수소화**

[0096] 벤젠 출발 물질로부터 페놀의 생성을 최대화하기 위해서, 분해 유출물내 시클로헥산온의 적어도 일부는 다음의 반응에 따라 탈수소화 처리된다:



[0097] 상기 기술된 바와 같이, 시클로헥산온 및 페놀은 28 중량% 시클로헥산온 및 72 중량% 페놀로 이루어진 공비 혼합물을, 시클로헥실벤젠 히드로퍼옥사이드 분해 단계로부터 유출물을 단순 증류에 의해 분리하는 임의의 시도가 결과적으로 그러한 공비 혼합물을 생성하도록, 생성한다. 더구나, 분리의 효율이 적어도 부분적인 진공 하에 증류를 수행함으로써 강화될 수 있지만, 페놀/시클로헥산온 분리는 공정을 비싸게 유지한다. 따라서, 하나의 실시양태에서, 탈수소화 단계로의 공급물은 분해 유출물과 동일한 조성을 가짐으로써, 초기 값비싼 분리 단계에 대한 필요성을 피하게 한다. 시클로헥산온 탈수소화의 효율에 따라, 최종 생성물은 실질적으로 모든 페놀을 함유할 수 있고, 이로써 분해 유출물로부터 페놀을 분리하는 문제를 적어도 감소시키게 된다.

[0099] 또다른 실시양태에서, 분해 유출물은 하나 이상의 분리 공정으로 처리되어 탈수소화 전에 유출물의 하나 이상의 성분을 회수 또는 제거하게 된다. 특히, 분해 유출물은, 전형적으로 상기 탈수소화 반응에 공급된 유출물 스트림이 50 중량% 미만, 예를 들면 30 중량% 미만, 예컨대 1 중량% 미만의 페놀을 함유하도록, 용이하게는 적어도 제1 분리 단계로 처리되어 유출물로부터 페놀의 일부 또는 전부를 회수하게 된다. 페놀의 분리는 용이하게는 진공 및/또는 추출 증류에 의해 수행된다. 추가의 증류 단계는, (101 kPa에서 측정된 바와 같은) 155°C 아래에서 비등하는 성분, 예컨대 벤젠 및 시클로헥센, 및/또는 (101 kPa에서 측정된 바와 같이) 185°C 위에서 비등하는 성분, 예컨대 2-페닐 페놀 및 디페닐 에테르를, 탈수소화 반응에 유출물 스트림을 공급하기 전에, 제거하는 데

사용될 수 있다.

- [0100] 시클로hex산은 탈수소화 반응에서 사용된 촉매는 (i) 지지체, (ii) 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 이의 화합물을 포함하는 탈수소화 성분, 및 (iii) 주석 또는 주석 화합물을 포함한다.
- [0101] 그 주석 또는 주석 화합물은 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 주석 약 0.01 중량% 이상 내지 약 0.25 중량%, 또는 약 0.02 중량% 내지 약 0.25 중량%, 또는 약 0.03 중량% 내지 약 0.25 중량%, 또는 약 0.04 중량% 내지 약 0.20 중량%, 또는 약 0.05 중량% 내지 약 0.20 중량%, 또는 약 0.05 중량% 내지 약 0.15 중량%, 0.07 중량% 내지 약 0.1 중량%의 양으로 존재할 수 있고, 여기서 임의 하한에서 임의 상한에 이르는 범위가 고려된다. 다른 실시양태에서, 주석 또는 주석 화합물은 원소 주기율표의 14족으로부터 선택된 또다른 금속 성분에 의해 치환될 수 있다.
- [0102] 다양한 실시양태에서, 촉매 조성물은 2 중량% 미만의 니켈, 또는 < 1 중량%의 니켈, 또는 < 0.5 중량%의 니켈, 또는 0.1 중량% 미만의 니켈, 또는 0 중량%의 니켈을 포함한다. 다양한 실시양태에서, 촉매 조성물은 2 중량% 미만의 코발트, 또는 < 1 중량%의 코발트, 또는 < 0.5 중량%의 코발트, 또는 0.1 중량% 미만의 코발트, 또는 0 중량%의 코발트를 포함한다. 다양한 실시양태에서, 촉매 조성물을 루테튬, 로듐, 납 및/또는 게르마늄, 및/또는 임의 다른 활성 원소 성분을 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않는다.
- [0103] 다양한 실시양태에서, 촉매내 주석 성분에 대한 탈수소화 성분의 비율(예를 들면, Pt/Sn 비율)은 0.5 초과, 또는 1 초과, 또는 1.5 초과, 또는 2.5 초과, 또는 2.7 초과, 또는 3 초과이고, 그 비율은 2.5 초과 내지 400, 또는 2.7 내지 200, 또는 3 내지 100가 바람직하다.
- [0104] 촉매 조성물내 주석은 순수한 원소 금속일 수 없지만, 예를 들어 적어도 부분적으로 또다른 형태, 예컨대 염, 산화물, 염화물, 수소화물, 황화물, 탄산염 등으로 존재할 수 있는 것으로 이해된다. 본 출원의 목적상, 촉매 조성물내 주석 또는 주석 화합물의 중량%는 촉매 조성물을 형성하는데 사용된 주석의 양에 기초하여 계산된다. 예시 목적으로, 98 g의 이산화규소 상에 지지되어 있는 1.9 g의 염화주석 염(주석 1 g) 및 22.29 g의 테트라아민 백금 히드록사이드 용액(4.486 중량% Pt)으로 제조된 촉매 조성물은 이 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량%의 주석 및 1 중량%의 Pt을 함유한다.
- [0105] 더구나, 다양한 성분의 중량%를 측정할 목적으로, 탈수소화 성분 및/또는 주석 또는 주석 화합물을 지지하는 지지체의 그 부분만이 고려되어야 한다.
- [0106] 촉매 지지체는 전형적으로 실리카, 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 탄소(예를 들면, 탄소 나노튜브)로 형성된다. 하나의 실시양태에서, 지지체는 MCM-41, MCM-48 및 MCM-50으로부터 선택된 결정질 메조소공 실리케이트 물질을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 실리카 지지체는 약 10 m²/g 내지 약 1000 m²/g, 예컨대 약 20 m²/g 내지 약 500 m²/g의 범위에 있는 ASTM D3663에 의해 측정된 바와 같은 표면적, 약 0.2 cc/g 내지 약 3.0 cc/g의 범위에 있는 소공 부피, 및 약 10 Å 내지 약 2000 Å, 예컨대 약 20 Å 내지 약 500 Å의 범위에 있는 중앙 소공 직경을 갖는다. 그러한 소공 부피 및 중앙 소공 직경 값은 ASTM D4284에서 기술된 바와 같이 MIP(mercury intrusion porosimetry)에 의해 측정된다. 지지체는 결합체를 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다. 적합한 실리카 지지체는, 예를 들면 출원일이 2007년 1월 12일이고 발명의 명칭이 "실리카 담체"이며 그런 목적으로 본원에 참고 인용되어 있는 PCT 공개 번호 WO/2007084440 A1에 기술되어 있다.
- [0107] 일반적으로, 탈수소화 성분은 원소 주기율표의 6족 내지 10족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 성분, 예컨대 백금(Pt) 및/또는 팔라듐(Pd)을 포함한다. 전형적으로, 탈수소화 성분은 촉매의 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재한다. 하나의 실시양태에서, 탈수소화 성분은 촉매의 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 촉매의 약 0.2 중량% 내지 약 4 중량%, 또는 촉매의 약 0.3 중량% 내지 약 3 중량%, 또는 촉매의 약 0.4 중량% 내지 2 중량%의 양으로 존재한다.
- [0108] 하나의 실시양태에서, 촉매는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 화합물로부터 선택된 금속 성분, 특히 칼륨 또는 칼륨 화합물을 포함하는 무기 염기 성분을 추가로 함유한다. 전형적으로, 무기 염기 성분은 촉매의 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 예컨대 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 예를 들면 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%의 양으로 존재한다.
- [0109] 탈수소화 촉매는 전형적으로 지지체를, 액체 담체, 예컨대 수 중에 탈수소화 성분 또는 이의 전구체, 주석 성분 또는 이의 전구체, 및/또는 임의 무기 염기 성분 또는 이의 전구체를 포함하는 하나 이상의 액체 조성물로 순차

적으로 또는 동시에 처리, 예컨대 함침 처리함으로써 제조된다. 각각의 액체 담체에 유기 분산제가 첨가될 수 있어서 지지체에 대한 금속 성분(들)의 균일한 도포에 도움을 주게 된다. 적당한 유기 분산제는 아미노알콜, 아미노산, 예컨대 아르기닌을 포함한다. 일반적으로, 유기 분산제는 액체 조성물 중에 그 액체 조성물의 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 존재한다.

[0110] 하나의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 탈수소화 성분보다 먼저 지지체에 도포되는 주석 성분에 의한 순차적 함침에 의해 제조된다.

[0111] 액체 조성물에 의한 처리 후, 지지체는, 일반적으로 약 0.5 내지 약 50 hr의 시간 동안 약 100°C 내지 약 700°C의 온도에서, 하나 이상의 단계로 가열되어, (a) 액체 담체의 제거, (b) 촉매 활성 형태의 금속 성분의 전환, 및 (c) 유기 분산제의 분해 중 하나 이상을 수행하게 된다. 그 가열은 산화 분위기, 예컨대 공기 중에, 또는 감압 분위기 조건, 예컨대 수소 하에서 수행될 수 있다. 탈수소화 성분을 함유하는 액체 조성물에 의한 처리 후, 지지체는 일반적으로 약 200°C 내지 약 500°C, 예컨대 약 300°C 내지 약 450°C의 온도에서 약 1 내지 약 10 hr의 시간 동안 가열된다.

[0112] 하나의 실시양태에서, 탈수소화 촉매는 약 30% 초과, 예컨대 약 40% 초과, 예를 들면 약 50% 초과, 약 60% 초과, 약 70% 초과, 또는 약 80% 초과, 산소 화학수착 값(oxygen chemisorption value)을 갖는다. 본원에 사용된 바와 같이, 특정 촉매의 산소 화학수착 값은 촉매 상의 금속 분산의 측정치이고, [촉매에 의해 함유된 탈수소화 금속의 몰수에 대한 촉매에 의해 수착된 원자 산소의 몰수의 비율] * 100%로서 정의된다. 본원에서 언급된 산소 화학수착 값은 다음의 기법을 이용하여 측정된다. 산소 화학수착 측정치는 Micromeritics ASAP 2010을 사용하여 얻어진다. 대략 0.3 내지 0.5 g의 촉매를 Micromeritics 장치에 배치한다. 유동 헬륨 하에, 그 촉매를 주위 온도(즉, 18°C)에서 250°C로 분 당 10°C의 속도로 램핑하고 5 분 동안 유지한다. 5 분 후, 샘플을 진공 하에 250°C에서 30 분 동안 배치한다. 진공 30 분 후, 샘플을 분당 20°C로 하여 35°C로 냉각하고 5 분 동안 유지한다. 산소 및 수소 등온선은 0.50 내지 760 mmHg에서 35°C하에 증분으로 수집한다. 이 곡선의 직선 부분을 제로 압력에 대하여 외삽 처리하여 전체(즉, 합한) 흡착 흡수량을 생성한다.

[0113] 탈수소화 단계에 적합한 조건은 약 250°C 내지 약 500°C의 온도 및/또는 약 0.01 atm 내지 약 20 atm(1 kPa 내지 2000 kPa)의 압력, 예컨대 약 300°C 내지 약 450°C의 온도 및 약 1 atm 내지 약 3 atm (100 kPa 내지 300 kPa)의 압력을 포함한다. 촉매 안정성을 개선시키고 탈수소화 반응에서 발생된 수소의 추출에 도움을 주기 위해서, 수소는 탈수소화 반응에, 전형적으로 탈수소화 공급물내 수소 대 시클로헥산온의 몰비가 약 0:1 내지 약 4:1이 되도록, 동시 공급될 수 있다.

[0114] 탈수소화 공정에 사용된 반응기 구성은 일반적으로 탈수소화 촉매를 함유하는 하나 이상의 고정층 반응기를 포함한다. 바람직하게는 단계들 간의 열 교환기를 지닌 복수 단열 층에 의해, 흡열성 반응열을 제공할 수 있다. 반응 스트림의 온도는 각 촉매 층을 지나 강하하고, 이어서 열 교환기에 의해 상승된다. 바람직하게는 3 내지 5 개의 층이 사용되는데, 온도는 각 층을 지나 약 30°C 내지 약 100°C가 강하된다. 바람직하게는, 그 직렬의 마지막 층은 그 직렬의 제1 층보다 더 높은 배출 온도에서 작동된다.

[0115] 시클로헥산온 탈수소화 반응으로부터 유래된 유출물은 주로 페놀 및 수소로 구성되어 있다. 이 원하는 페놀은 반응 유출물로부터 분별에 의해 제거되어, 적당한 정제 후에는 벤젠 히드로알킬화 단계로 재순환될 수 있는 수소 스트림을 잔류시키게 된다.

[0116] 본 발명의 탈수소화 공정을 이용함으로써, 시클로헥실벤젠 히드رو퍼옥사이드 분해 유출물내 실질적으로 모든 시클로헥산온이 페놀로 전환될 수 있다. 그러나, 실제, 시장 조건에 따라, 시클로헥산온 생성물에 대한 상당한 수요가 있을 수 있다. 이는 반응(2)의 가역적 성질, 즉 페놀의 적어도 일부를 수소화하여 다시 시클로헥산온을 생성하는 것에 의존하여 본 공정을 이용하면 용이하게 충족될 수 있다. 이는 예를 들면 페놀을 수소화 촉매, 예컨대 백금 또는 팔라듐의 존재 하에서, 그리고 약 20°C 내지 약 250°C의 온도, 약 101 kPa 내지 약 10000 kPa의 압력 및 약 1:1 내지 약 100:1의 수소 대 페놀의 몰비를 포함하는 조건 하에 페놀을 수소와 접촉시킴으로써 용이하게 달성될 수 있다.

[0117] **시클로헥산온 및 페놀의 용도**

[0118] 본원에 개시된 공정을 통해 생성된 시클로헥산온은, 예를 들면 공업용 용매로서, 산화 반응에서의 그리고 아디프산, 시클로헥산온 수지, 시클로헥산온 옥심, 카프로락탐 및 나일론, 예컨대 나일론 6 및 나일론 6,6의 제조에서의 활성화제로서 사용될 수 있다.

[0119] 본원에 개시된 공정을 통해 생성된 페놀은, 예를 들면 페놀 수지, 비스페놀 A, ε-카프로락탐, 아디프산 및/또

는 가소제를 제조하는데 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0120] 이하 본 발명은 다음의 비제한적인 실시예 및 첨부된 도면을 참조하여 보다 구체적으로 기술될 것이다.
- [0121] **실시예 1(비교예): 실리카 지지체 상에 1% Pt, 0.50% K를 포함하는 촉매의 제조**
- [0122] 초기 함침법(incipient wetness impregnation)을 이용하여 1/20 in(0.13 cm) 실리카 압출물을 탄산칼륨으로서 0.50 중량% K로 함침시키고, 121°C에서 건조시켰다. 건조 후, 0.50 중량% 칼륨 함유 실리카 압출물을 공기 중에 538°C에서 하소 처리하였다. 이어서, 초기 함침법을 이용하여 그 하소 처리된 0.50% K 함유 실리카 압출물을 테트라아민 백금 히드록사이드로서 1% Pt로 함침시키고, 121°C에서 건조시켰다. 건조 후, 1% Pt, 0.50% K 함유 실리카 압출물을 공기 중에 350°C에서 하소 처리하였다.
- [0123] **실시예 2: 0.1%Sn/1%Pt//SiO₂ 촉매의 제조**
- [0124] 실리카 압출물을 테트라아민 Pt 니트레이트의 수용액으로 초기 함침시킴으로써 촉매를 제조하였다. 공기 중에 121°C에서 건조시킨 후, 결과로 생성된 백금 함유 압출물을 염화주석의 수용액으로 함침시키고, 이어서 공기 중에 121°C에서 건조시켰다. 결과로 생성된 생성물의 일부를 보유하고(하소 미처리된 촉매 2A) 및 일부를 후속 촉매 시험에 사용하기 전에 공기 중에 350°C에서 3 hr 동안 하소 처리하였다(하소 처리된 촉매 2B). 촉매들의 조성물을 하기 표 1에 요약하였다.
- [0125] **실시예 3 내지 실시예 8: 1%Pt/x%Sn/SiO₂ 촉매의 제조**
- [0126] 초기 함침법을 이용하여 1 중량% 백금 및 다양한 양의 주석, 즉 0.05 중량%(실시예 3), 0.1 중량%(실시예 4), 0.15 중량%(실시예 5), 0.25 중량%(실시예 6), 0.5 중량%(실시예 7) 및 1 중량%(실시예 8)의 주석을 함유하는 5개 추가 촉매를 제조하였다. 각각의 경우, 1/20 in 사엽(quadru-lobe) 실리카 압출물을 염화주석의 수용액으로 초기 함침시키고, 이어서 공기 중에 121°C에서 건조시켰다. 이어서, 결과로 생성된 주석 함유 압출물을 테트라아민 Pt 니트레이트의 수용액으로 함침시키고, 공기 중에 121°C에서 건조시켰다. 결과로 생성된 생성물 각각을 후속 촉매 시험에 사용하기 전에 공기 중에 350°C에서 3 hr 동안 하소 처리하였다. 촉매들의 조성물을 하기 표 1에 요약하였다.
- [0127] **실시예 9: 1%Pt/1%Sn/0.5%K /SiO₂ 촉매의 제조**
- [0128] 칼륨, 주석 및 백금 함유 1/20" 사엽 실리카 압출물을 초기 함침법으로 제조하였다. 초기에, 그 실리카 압출물을 탄산칼륨의 수용액으로 함침시키고, 이어서 공기 중에 121°C에서 건조시키고, 다시 공기 중에 538°C에서 3 hr 동안 하소 처리하였다. 이어서, 그 칼륨 함유 압출물을 염화주석의 수용액으로 함침시키고, 이어서 공기 중에 121°C에서 건조시켰다. 이어서, 그 결과로 생성되는 칼륨 및 주석 함유 압출물을 테트라아민 Pt 니트레이트의 수용액으로 함침시키고, 이어서 다시 공기 중에 121°C에서 건조시켰다. 결과로 생성된 생성물 각각을 2개의 부분: 후속 촉매 시험에서 하소 처리 없이 사용되는 제1 부분(A로 표시됨)과 후속 촉매 시험에서 사용되기 전에 공기 중에 350°C에서 3 hr 동안 하소 처리되는 제2 부분(B로 표시됨)으로 분할하였다. 촉매들의 조성물을 하기 표 1에 요약하였다.
- [0129] **실시예 10: 화학수착 시험**
- [0130] 실시예 1 내지 실시예 9의 하소 처리된 샘플 및 하소 미처리된 샘플 각각의 수소 및 산소 화학수착을 다음의 화학수착 절차를 이용하여 Micromeritics ASAP2010 기기 상에서 측정하였다.

과제	단계	기체	온도 (°C)	속도 (°C/분)	시간 (분)
1	유동	헬륨	200	10	30
2	유동	수소	250	10	30
3	유동	헬륨	250	10	5
4	진공 처리		250	0	60
5	진공 처리		35	20	5
6	누출 시험		35	0	
7	등온	수소 또는 산소	35	0	

[0131]

[0132] 화학수착 결과들을 표 1에 요약하였다.

[0133] **실시에 11: 벤젠 수소화 시험**

[0134] 실시예 1 내지 실시예 9의 촉매 중 특정 촉매는 다음의 절차를 이용하여 그의 벤젠 수소화 활성(100℃에서 1차 속도 상수)을 측정함으로써 추가 특성화하였다.

- [0135] 1. 정화 - 헬륨 흐름 200 sccm으로 개시, 정화 시간 5 분.
- [0136] 2. 건조 - 5℃/분으로 110℃까지 램핑, 유지 시간 60 분.
- [0137] 3. 환원 - 350℃(Pd의 경우) 250℃(Pt의 경우), H₂ 흐름 200 sccm으로 환원, 유지 시간 1 hr.
- [0138] 4. 반응 온도 범위는 50℃, 75℃, 100℃, 125℃이고, 100℃에서 1차 속도 상수는 표 1에서 BHA로서 기록된다.

표 1

실시예	Pt, 중량%	Sn, 중량%	K, 중량%	H ₂ 분산	O ₂ 분산	BHA
2A	1	0.10	0	24%	26%	330
2B	1	0.10	0	35%	29%	170
3	1	0.05	0	54%	36%	200
4	1	0.10	0	34%	25%	150
5	1	0.15	0	9%	29%	85
6	1	0.25	0	5%	21%	21
7	1	0.5	0	4%	20%	16
8	1	1	0	1%	16%	2
9A	1	1	0.5	1%	16%	21
9B	1	1	0.5	1%	6%	2

[0140] **실시에 12: 시클로헥산온(CHO) 탈수소화 시험**

[0141] 이러한 실험에서 사용된 반응기는 22 in(56 cm) 길이, 0.5 in(1.3 cm) 외경 및 0.035 in(0.09 cm) 벽 두께의 치수를 지닌 316 스테인레스강 튜브로 구성되었다. 8.75 in(22 cm) 길이 및 0.375 in(0.95 cm) 외경을 지닌 316 스테인레스강 튜브의 피스, 및 유사한 길이의 0.25 in(0.64 cm) 튜브의 피스는 퍼니스의 등은 구역에서 촉매를 위치화하고 지지하는 스페이서(다른 것 내부의 하나)로서 반응기의 기저부에 사용하였다. 유리 울로 된 0.25 in(0.64 cm) 플러그를 스페이서의 정상부에 위치시켜 촉매를 적소에 유지하였다. 0.125 in(0.32 cm) 스테인레스강 보호관(thermo-well)을 촉매 층 내에 배치하고, 그 보호관은 이동가능한 열전쌍을 사용하여 촉매 층 전반적인 온도를 모니터링하기에 충분히 길었다.

[0142] 각각의 촉매 샘플을 펠릿으로 압착하고, 이어서 분쇄하여 20-40 US 체 메쉬로 선별하였다. 전형적으로, 5.0 g, 부피 12.5 cc의 촉매를 20-40 메쉬로 예비 선별하여 표준 로딩(loading)으로서 사용하였다. 이어서, 촉매를 정상부로부터 반응기 내로 적재하였다. 촉매 층은 전형적으로 길이가 15 cm이었다. 유리 울로 된 0.25 in(0.64 cm) 플러그를 촉매 층의 정상부에 배치하여 촉매로부터 석영 칩을 분리하였다. 반응기의 정상부에서 나머지 비어 있는 공간을 석영 칩으로 충전하였다. 반응기를 퍼니스에 설치하는데, 그 촉매 층은 예비 표시된 등은 영역인 퍼니스의 중간부에 존재하도록 하였다. 이어서, 반응기를 가압하고, 누출을 전형적으로 300 psig(2170 kPa)에서 시험하였다.

[0143] 각각의 촉매 샘플을 100 cc/분에서 H₂ 흐름으로 375℃ 내지 460℃의 가열에 의해 현장에서 예비 조건화하고 2 hr 동안 유지하였다. 500 cc ISCO 주사기 펌프를 사용하여 시클로헥산온을 반응기에 도입하였다. 이 공급물은 가열된 라인을 통해 반응기에 유입하기 전에 기화기를 통해 펌핑하였다. Brooks 질량 유동 제어기를 사용하여 수소 유량을 설정하였다. Grove "Mity Mite" 역압 제어기를 사용하여 반응기 압력을 전형적으로 100 psig(790 kPa)로 제어하였다. GC 분석을 위하여 공급물 조성을 확인하였다. 이어서, 그 공급물을 375℃ 내지 460℃, 바람직하게는 460℃의 반응 온도, 2-15 WHSV 및 100 psig(790 kPa)의 압력에서 유지된 촉매 층을 통해 펌핑하였다. 반응기로부터 배출되는 생성물은 직렬의 2개의 수집 포트로 전송되는 가열된 라인을 통해 유동하였다. 비음측성 기체 생성물을 라인 HP 5890 GC로 전송하였다. 제1 포트를 60℃로 가열하고, 제2 포트는 급냉된 냉각계를 사용

하여 약 10°C로 가열하였다. 물질 잔량을 12 내지 24 hr 간격으로 취하였다. 샘플을 취하고 분석을 위해 50% 에탄올로 희석하였다. FID 검출기를 구비하고 Agilent technologies GC 컬럼 30 m x 0.32 mm x 0.25 마이크론 필름 두께를 지닌 Hewlett Packard 6890 기체 크로마토그래프를 탄화수소 생성물의 분석을 위해 사용하였다. 비응축성 기체 생성물 분석물을 J 앤 W Scientific 컬럼 60 m x 0.25 mm ID x 1.0 마이크론 필름을 지닌 HP 5980 기체 크로마토그래프를 통해 온라인으로 취하였다. HP 6890GC 분석 램프 프로그램은 0 분 동안 40°C; 5°C/분으로 150°C까지 상승, 0 분 유지; 10°C/분으로 260°C 까지 상승, 28 분 유지; 총 분석 시간 60 분으로 설정하며; 그리고 HP 5890 GC 램프는 -30°C에서 5 분 동안; 5°C/분으로 80°C까지 상승, 2 분 동안 ; 5°C/분으로 200°C까지 0 분 동안; 15°C/분으로 240°C까지 상승, 최종 전체 분석 시간 60 분까지 유지로 설정하였다.

[0144] 실시예 1 내지 실시예 9의 촉매의 시클로헥산은 시험의 결과를 첨부 도면에 요약하였다.

[0145] 도 1은 0.5 중량% K의 존재의 유무 하에, 하소 처리된 1 중량%Pt/SiO₂ 촉매 중의 1 중량% Sn의 존재(실시예 9B 및 8 각각)가 Sn를 사용하지 않은 비교예 1의 촉매와 비교하여 보다 낮은 촉매 활성 및 보다 높은 촉매 불활성화를 결과로 생성하였다는 것을 보여준다. 이는 시클로헥산은(CHO)의 전환을 참조하여 예시된다. 그러나, 펜탄 형성에서의 현저한 감소가 관찰되었다(도 2). 실시예 2A 및 실시예 2B에서 0.10 중량% Sn을 하소 처리의 유무 하에 Pt/지지체에 첨가했을 때, 데이터는 그러한 접근이 촉매 활성을 개선시키고 보다 높은 시클로헥산은 전환을 달성하였다는 점을 보여준다. 실시예 2B의 하소 처리된 샘플은 실시예 2A의 하소 미처리된 샘플 및 비교예 1의 K/Pt 촉매보다 더 우수한 안정성을 나타내었다(도 3). 또한, 실시예 2B의 하소 처리된 샘플은 실시예 2A의 하소 미처리된 샘플보다 더 우수한 페놀에 대한 선택성을 나타내었고(도 4), 하지만 그의 펜탄 선택성은 비교예 1의 Pt/K 촉매보다 더 높았다(도 5).

[0146] 데이터는 Pt 및 Sn의 첨가 순서가 촉매 활성 및 안정성에 영향을 미치지 않았다는 것을 보여주고, 여기서 양자의 촉매는 유사한 시클로헥산은 전환 및 유사한 촉매 불활성화를 나타낸다. 따라서, 실시예 2B의 하소 처리된 0.1%Sn/1%Pt/SiO₂ 촉매 및 실시예 8의 하소 처리된 1%Pt/0.1%Sn/SiO₂ 촉매는 비교예 1의 Pt/K 촉매와 비교될 때 촉매 활성 및 안정성에서의 유사한 개선을 나타내었다(도 6). 그러나, 예기치 못할 정도로, Sn 첨가 순서는 펜탄 형성에 현저하게 영향을 미친다. 따라서, 도 7에 도시되어 있는 바와 같이, 실시예 8에서 처럼 Sn을 먼저 첨가하고 Pt를 나중에 첨가했을 때, 촉매는 감소된 펜탄 생성을 나타내었고, 펜틸벤젠은 지지체에 Pt를 먼저 첨가하고 나중에 Sn을 첨가한 경우인 실시예 2B의 촉매와 비교할 때 GC 검출 한계 이하였다. 유사하게, 도 8은 보다 우수한 페놀 선택성이 실시예 2B의 촉매(Pt가 먼저 첨가된 경우)와 비교할 때 실시예 8의 촉매(Sn이 먼저 첨가된 경우)에 의해 관찰되었다는 점을 보여준다.

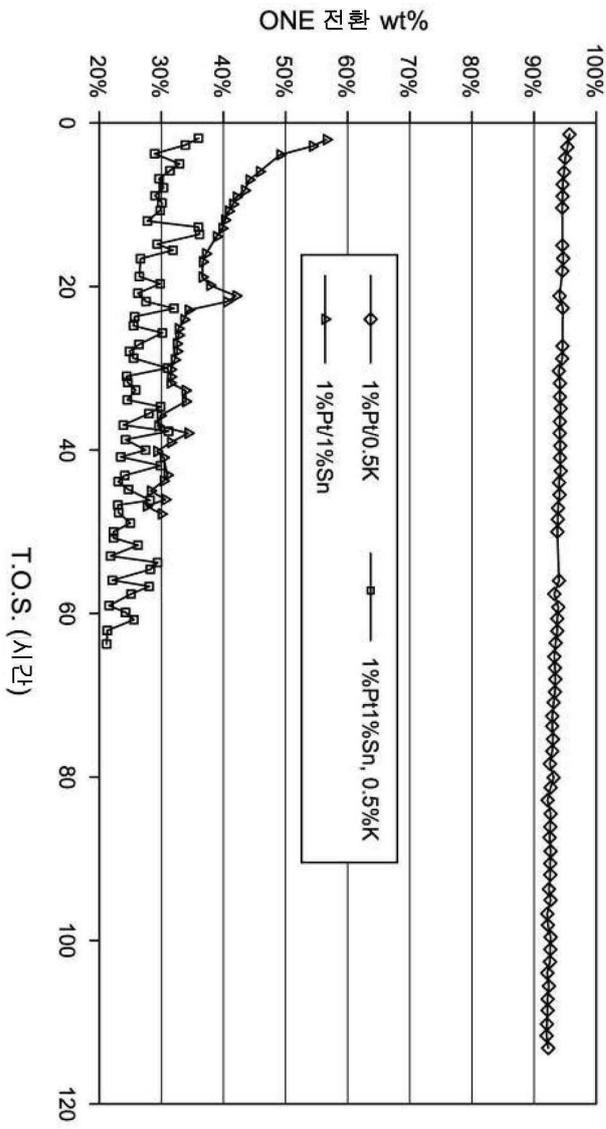
[0147] 도 9는 0.15 중량%의 과량인 양으로 Sn을 첨가하는 것이 촉매 안정성 및 활성에 유해한 영향을 미친다는 것을 입증해 보여준다. 0.05 중량% 및 0.1 중량% Sn 촉매 둘 다는 유사한 촉매 불활성화를 나타내었다.

[0148] 도 10은 < 0.25 중량% Sn을 함유하는 촉매가 유사한 페놀 선택성을 나타낸다는 것을 입증해 보여주고, 반면에 도 11은 Sn 함량을 증가시키는 것이 펜탄 형성에 대한 촉매의 선택성을 저하시킨다는 것을 입증해 보여준다. 펜틸벤젠 선택성은 GC 검출 한계 이하로 지속되었다.

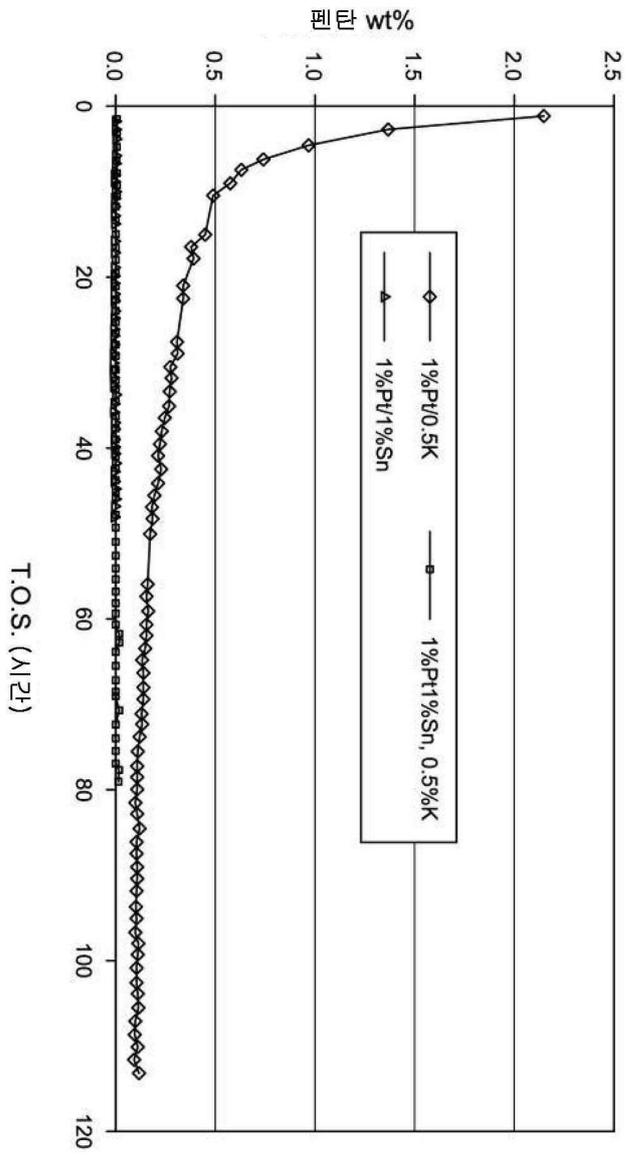
[0149] 본 발명이 구체적인 실시양태들을 참조하여 기술되고 예시되어 있지만, 해당 기술 분야의 당업자는 본 발명이 본원에 반드시 예시되어 있지 않은 변형예에 적합하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 이러한 이유로, 본 발명의 실제 영역을 결정하기 위해서는 단지 첨부된 특허청구범위만을 참조해야 한다.

도면

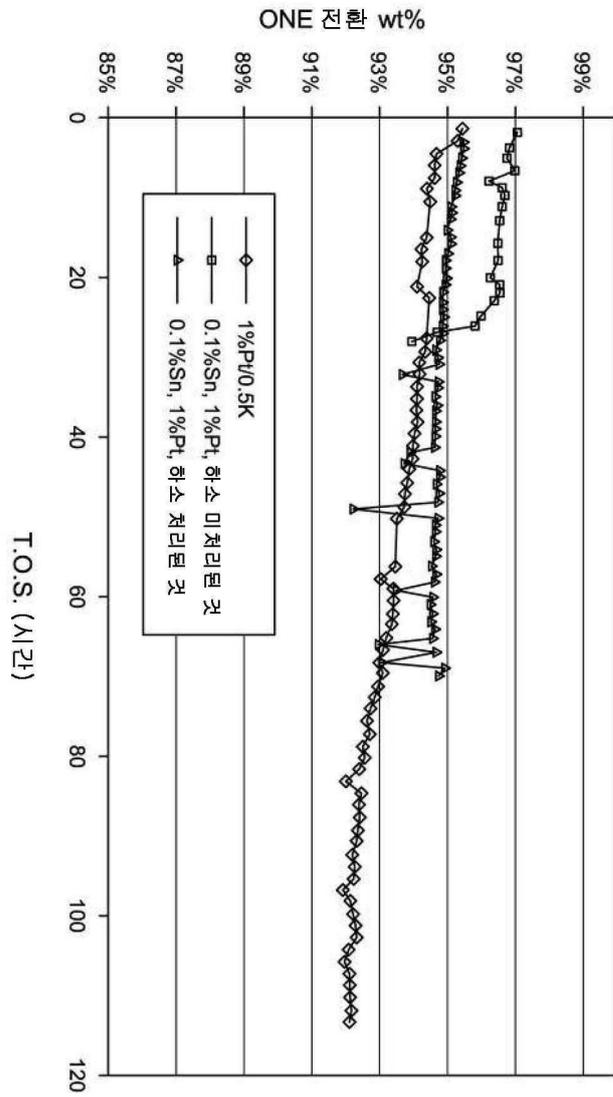
도면1



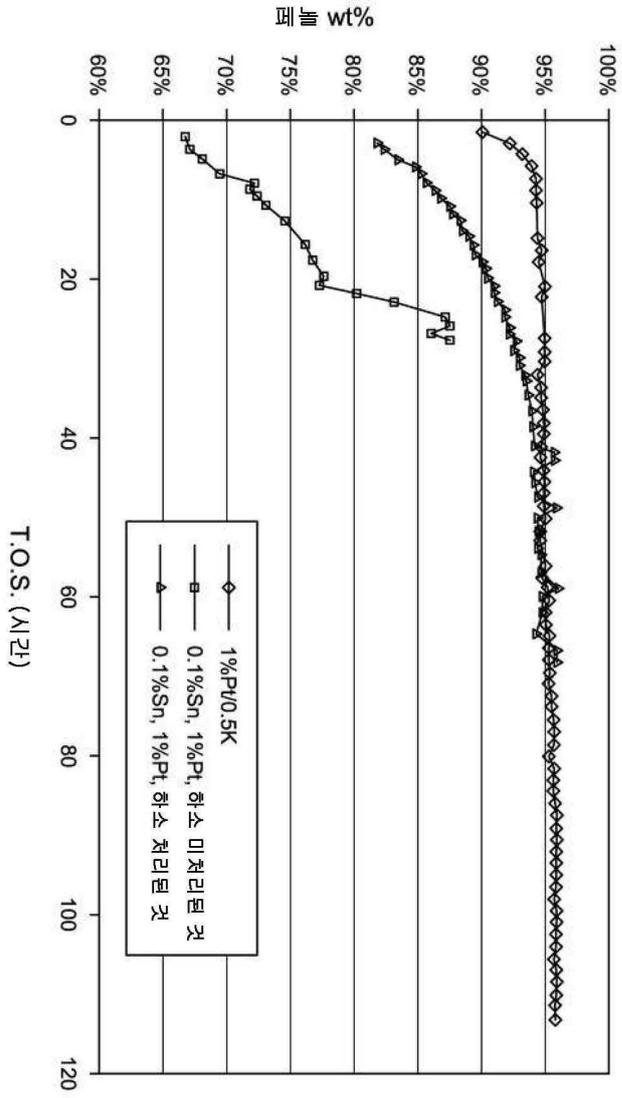
도면2



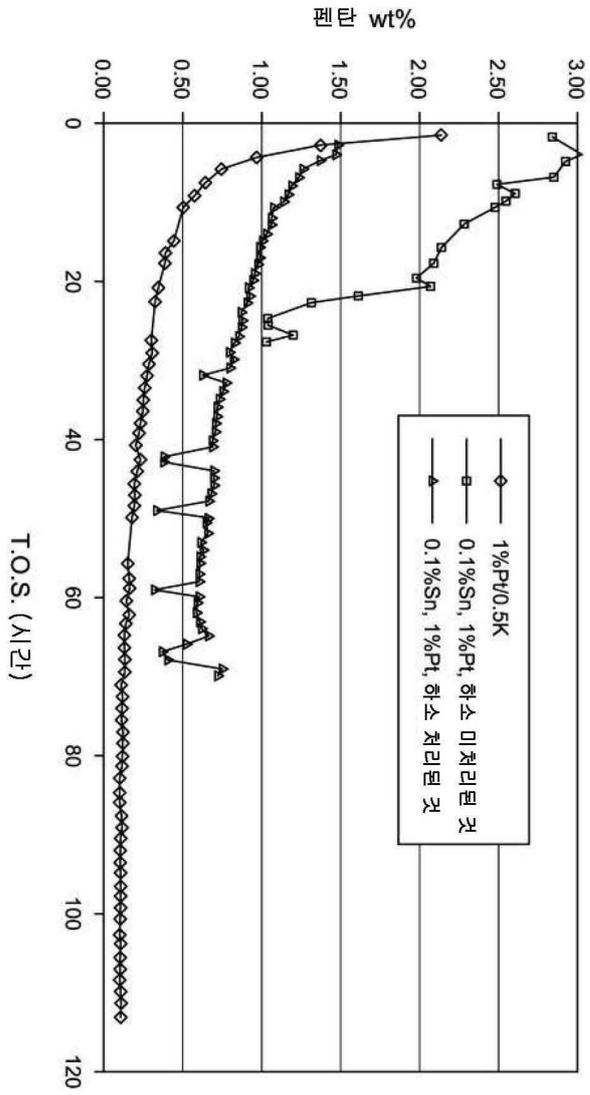
도면3



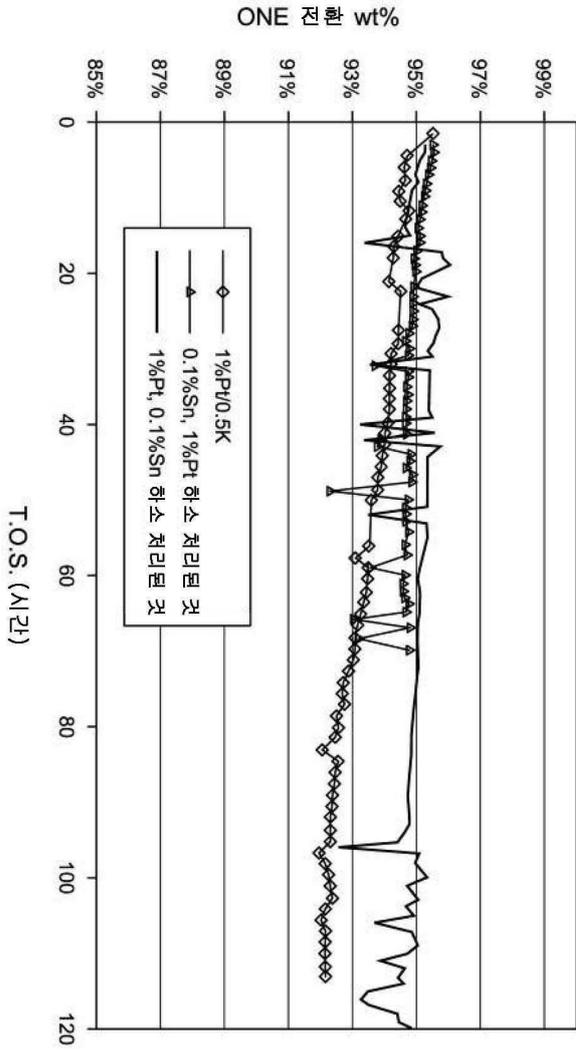
도면4



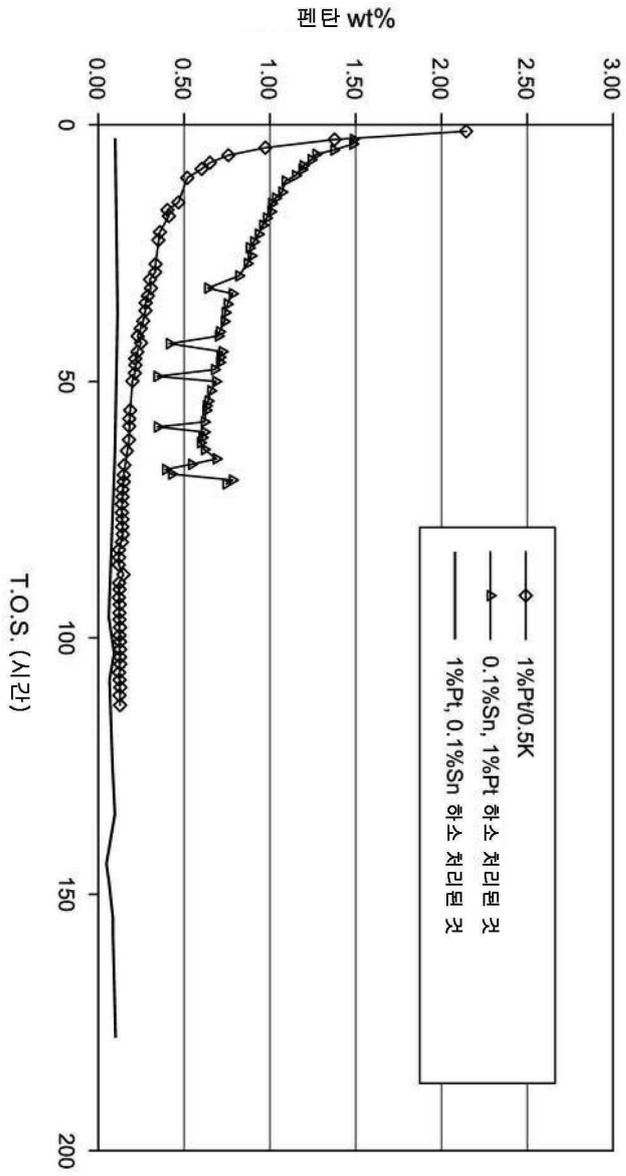
도면5



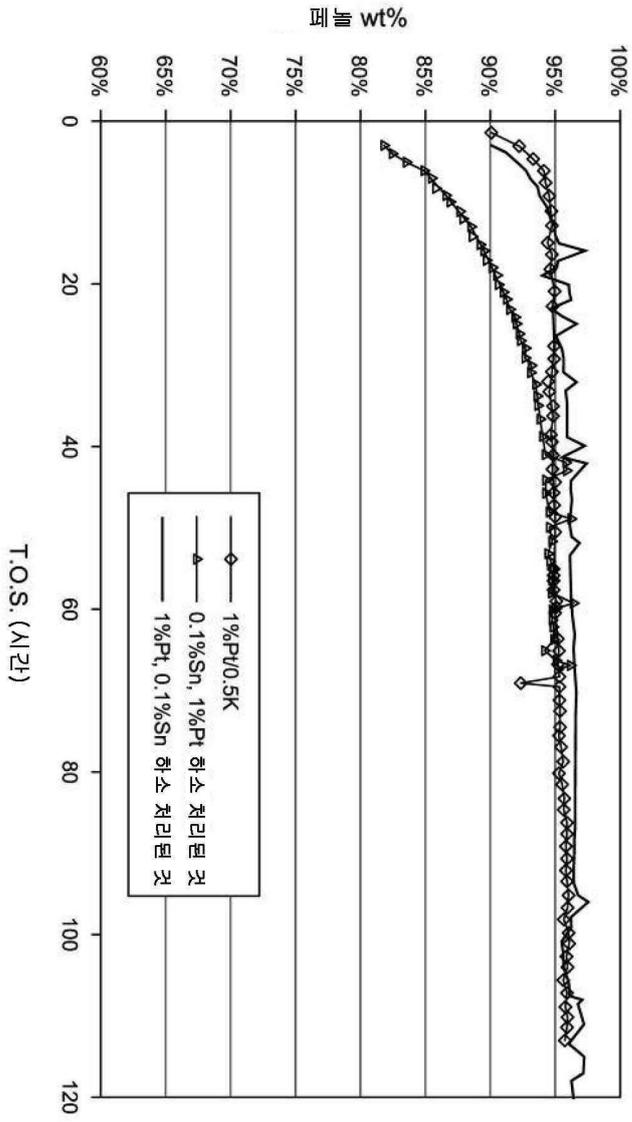
도면6



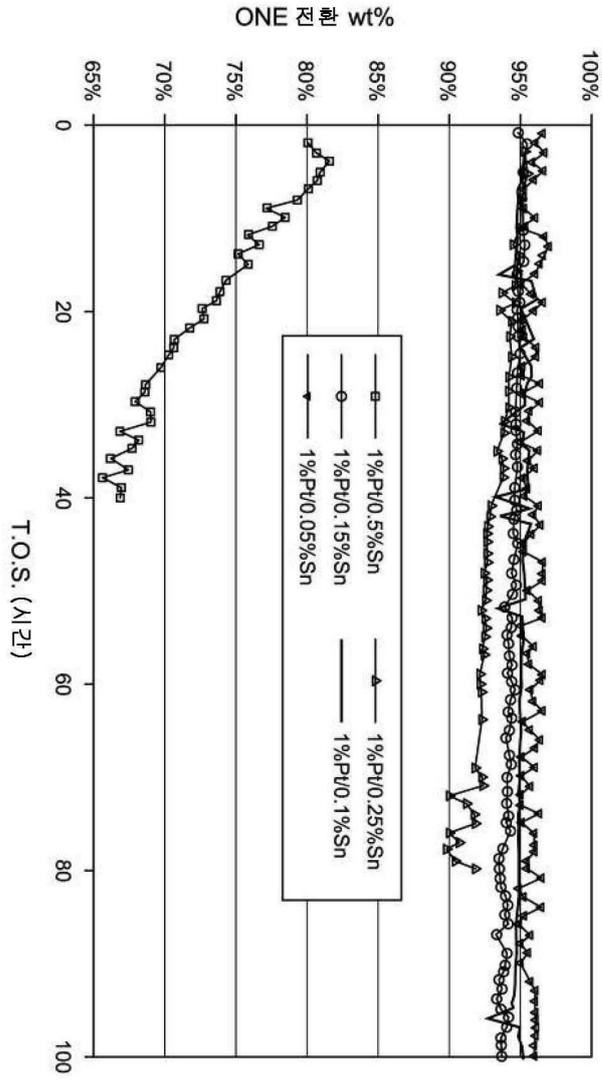
도면7



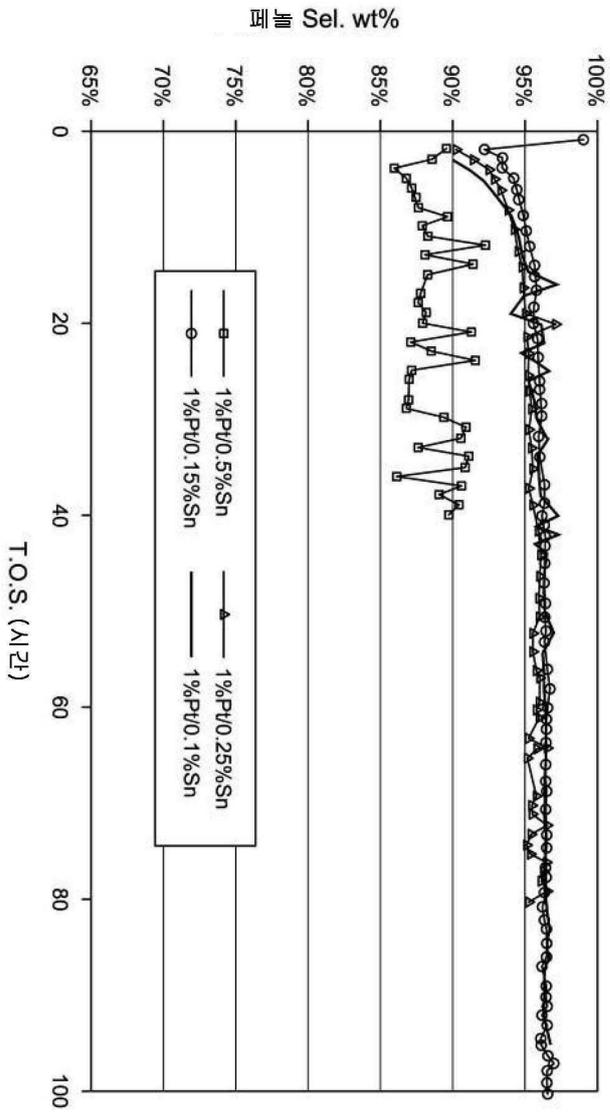
도면8



도면9



도면10



도면11

