

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 39/04 C07C 37/86	(45) 공고일자 1999년01월 15일 (11) 등록번호 특0161038 (24) 등록일자 1998년08월21일
(21) 출원번호 특1993-006840	(65) 공개번호 특1994-005535
(22) 출원일자 1993년04월23일	(43) 공개일자 1994년03월21일
(30) 우선권주장 5042551 1992년04월23일 러시아(RV)	
(73) 특허권자	제네랄 일렉트릭 캄파니 아더 엠. 킹 미합중국 뉴욕 12345 쉐넥터디 리버 로드 1
(72) 발명자	아카디 사무일로비치 디크만 러시아공화국 194064 세인트 페터스버그 42층 피알 라예브스코고 12 보리스 이사코비치 고로비츠 러시아공화국 195027 세인트 페터스버그 209층 볼스헤오틴스키 피알 1/1 아나톨리 막시모비치 소모브 러시아공화국 193168 세인트 페터스버그 169층 세인트 포드보이스코고 17/1 스베틀라나 알락세예브나 타라빈코 러시아공화국 192102 세인트 페터스버그 55층 빅카라스타카야 세인트 11 세르게이 알렉산드로비치 폴리야코브 러시아공화국 193012 세인트 페터스버그 148층 북코브스코이 오보로히 269 알렉산드르 스타니슬라보우치 말리노브스키 러시아공화국 446200 노보쿠이비스 헤브스크 38층 세인트 우스펜스코고 1 유리 이바노비치 페트로브 러시아공화국 446200 노보쿠이비스 헤브스크 27층 세인트 코뮤니스티제스카 야 40 아나톨리 드미트리예비치 소로킨 러시아공화국 446210 노보쿠이비스 헤브스크 27층 세인트 포베디 90 레온티 므카일비치 크라스노브 러시아공화국 446203 노보쿠이비스 헤브스크 10층 세인트 가나리나 8
(74) 대리인	김창세, 김영, 장성구

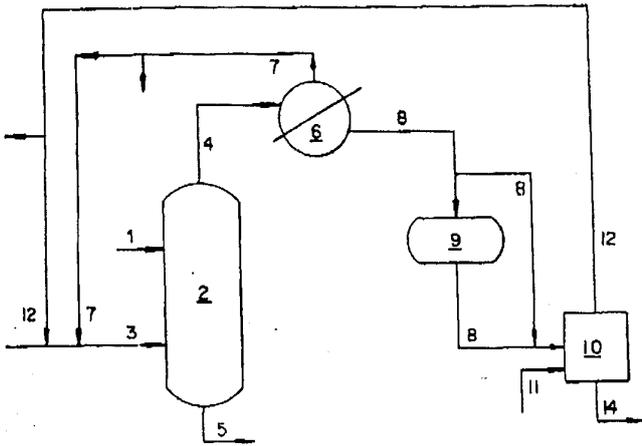
심사관 : 박우근

(54) 페놀 타르로부터의 페놀 추출방법

요약

본 발명은 아민 수용액을 제조하고, 페놀 타르를 아민 수용액과 접촉시켜 수용액중의 아미노페네이트를 형성시키며, 아미노페네이트의 수용액을 가열하여 아미노페네이트를 아민 및 페놀로 분해시킴을 포함하는, 큐멘으로부터 페놀을 제조하기 위한 공정의 페놀 타르 부산물로부터 페놀을 추출하는 방법에 관한 것으로서 시약 및 물의 소모량을 크게 감소시키며 에멀전이 형성되지 않으며 장치의 부식을 최소화하는 장점을 갖는다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

페놀 타르로부터의 페놀 추출방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 공정의 간단한 공정 흐름도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 석유화학 기술분야, 즉 큐멘 방법에 의해 페놀 및 아세톤을 제조하는 분야에 관한 것이다.

큐멘으로부터 페놀 및 아세톤을 제조하는 공정에서, 고비점 부산물이 형성되며, 이 부산물은 보통 페놀 타르라 불리운다. 페놀 타르는 다수의 성분들을 함유한다. 페놀(PNL), 아세토페논(AP), 디메틸페닐카비놀(DMPC), α -메틸스티렌의 이량체, 큐밀페놀(CP), 밝혀지지 않은 생성물 및 소량의 염(Na_2SO_4)(표1 참조).

[표 1]

페놀 타르의 평균 조성

성분	함량(중량%)
PNL	10.11
AP	16.35
DMPC	8.23
이량체	31.99
CP	24.13
밝혀지지 않은 총 생성물	8.11
염	1.08

60,000미터톤 이상의 페놀 타르가 매년 세계적 규모의 큐멘 방법 공장에서 생산된다고 한다. 페놀 타르는 화학공급 스트림으로 유용하다고 밝혀지지 않았으며, 주로 연료유로 사용된다. 게다가, 환경 정화의 관점에서 페놀 타르를 연료유로 사용하는 것은 제한되며, 결과적으로 상업적 가치가 없다.

페놀 타르 소각중의 어려움은 주로 타르중에 페놀이 존재하기 때문이다. 또한, 페놀 타르는 8중량% 이하의 페놀을 함유하며, 이는 큐멘 방법에서 페놀 손실을 증가시키며, 따라서 큐멘의 소모를 증가시켜 페놀을 제조한다.

타르를 증류시키는 것은 상업적 용도에 필요한 순도의 페놀을 생성하지 않는다. 따라서, 페놀을 페놀 타르로부터 효율적으로 추출할 수 있는 경우 가치있는 페놀을 회수할 수 있으며, 큐멘 손실은 감소하고, 폐기처분되는 폐기물은 최소로 될 것이다.

석탄의 건식 증류로부터 수득된 생성물의 경질 유성 분획물로부터 페놀을 추출하는 공지된 방법이 있다. 이 방법은 메탄올의 수용액으로 또는 단지 물만으로 페놀을 추출한다. 이 방법의 단점은 추출 장치의 크기가 크고, 공정의 조건을 쉽게 조절할 필요가 있으며, 온도가 160℃이고, 압력이 2MPa이며, 고순도의 페놀을 회수하기가 불가능하다는 것이다.

유기 혼합물로부터 페놀을 추출하는 또다른 공지된 방법은 알칼리 용액으로 먼저 처리한 후 산으로 처리하고, 이어서 경사분리에 의해 추출함을 이용한다. 이 방법의 단점은 주로 다량의 폐수 및 장치의 고부식성이다.

아세트페논에 비해 비교적 적은 양의 페놀을 갖는 페놀 타르로부터 정류에 의해 순수한 페놀을 분리하는 것은 페놀-아세트페논 혼합물의 경우 최대의 비점을 갖는 공비혼합물이 존재하기 때문에 제한된다. 페놀, 특히 파라큐밀페놀을 페놀타르로부터 추출하는 또다른 공지된 방법은 알칼리 수용액으로 타르를 처리한 후 강한 무기산의 용액으로 수층을 처리하여 수층을 중화시키고, 이어서 층들을 분리하는 것이다. 이 방법의 단점은 화학적으로 오염된 폐수의 양이 많고 장치가 부식된다는 것이다.

본 발명은, 페놀이 없는 페놀 타르를 수득하고, 폐수의 양을 감소시키며, 큐멘의 소모량을 감소시키고, 페놀 타르내에 염이 축적되는 것을 피할 수 있는 액-액 추출법을 이용하여 페놀 타르로부터 순수 페놀을 분리하는 것이다.

상기 언급한 결과는 하기 방법에 의해 이룩된다.

본 발명의 페놀 타르 가공 방법은 타르와의 접촉시 아미노페네이트를 형성하는 아민 수용액과 페놀 타르를 상호작용시키고, 아미노페네이트의 열분해에 의해 페놀을 유리시키며, 페놀을 수용액으로부터 추출한 후 페놀을 추출제로부터 분리함을 포함한다.

공정의 제1단계는 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 내지 5 중량%의 수용성 아민의 수용액으로 페놀 타르를 처리하는 것이다. 이러한 전형적인 수용성 아민은 일반식 NR_3 (여기에서, 각각의 R은 독립적으로 알킬 또는 수소이고, 바람직하게는 C_1-C_3 알킬 또는 수소이고, 가장 바람직하게는 수소이다)를 갖는다. 본 발명에 유용한 아민의 예는 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 메틸에틸아민이다. 형성된 페네이트는 수상으로 이동한다. 이 방법에 의해 정제된 페놀타르를 가공하여 순수 아세트페논을 추출하고, 접촉 분해 또는 소각시킬 수 있다.

공정의 제2단계에서 아미노페네이트는 열분해시킨다. 형성된 아민은 재순환시키고, 페놀을 함유한 수용액은 통상의 방법으로 추출한다. 적합한 추출제에는 에테르, 탄화수소 및 큐멘이 있다. 추출후 30 내지 98

부피%, 바람직하게는 50 내지 95 부피%의 수용액은 수용성 아민과 접촉하여 적당한 아민 수용액을 형성하고, 생성 용액은 추가의 페놀 타르와 접촉하도록 재순환시킨다.

본 발명의 방법의 뚜렷한 특징은 알칼리 시약이 페놀 타르/아민 수용액의 부피비 1:1 내지 8, 바람직하게는 1:1.5 내지 4의 아민 용액이고, 페놀이 아미노페네이트의 열분해에 의해 수득되며, 페놀이 추출된 후 30 내지 98 부피%의 물이 재순환되어 페놀 타르 추출 공정의 제1단계로 돌아가는 것이다.

제안된 본 발명에 따라 본 발명의 방법을 실현시키기 위해 수용성 아민 1 내지 10%의 수용액을 사용한다. 아민 농도를 1% 미만으로 낮추면 반응 부피가 증가하고 농도가 10%이상 증가하면 수상과 유기상 사이의 분리가 어렵게 된다.

재순환이 98%를 초과하여 증가함에 따라 염이 추출되는 정도는 감소한다. 재순환이 30%미만으로 감소하면 공정중에 포함된 물의 양은 증가한다.

공지 방법에 대한 본 발명의 방법의 잇점은 다음과 같다.

1. 본 발명의 방법은 시약의 소모량을 크게 감소시킨다(최소 소모량은 기술적 손실에 의해서만 측정된다).
2. 본 발명의 방법에 의해 수행된 공정에서 폐수의 양은 감소한다.
3. 산이 존재하지 않기 때문에, 장치의 부식은 최소화된다.
4. 공정의 단계시 예열전은 형성되지 않는다.

제1도는 본 발명의 공정의 예시 태양 흐름도를 나타낸다. 본 발명에서 페놀 타르 스트림(1)은 추출기(2)의 상부로 들어가며, 추출기(2)는 전형적으로 역류종류 칼럼이며, 적당한 팩킹 또는 트레이 및 다운커머(downcomer)를 함유할 수 있다. 다른 적합한 용기를 사용하여 추출할 수 있는데, 그 이유는 추출기의 장치가 본 발명에 중요하지 않기 때문이다. 수성 아민 스트림(3)은 추출기(2)의 하부로 들어간다. 페놀 타르는 수성 아민 스트림으로부터의 아민에 의해 처리되어 아미노페네이트를 형성한다. 처리단계는 이미 본 발명의 공정의 제1단계로 참조되었다. 아미노페네이트 스트림(4)은 추출기(2)의 상부에서 배출되고, 페놀이 제거된 타르 스트림(5)은 추출기(2)의 저부에서 배출되며, 효율적으로 폐기물로 처분되며, 중질 타르에 적합한 용도로 사용되거나, 또는 추출되어 함유된 아세트페놀을 제거한다.

아미노페네이트 스트림(4)은 열분해 용기(6)로 들어간다. 이 용기는 아미노페네이트의 온도를 아미노페네이트의 분해 온도보다 높게 상승시켜 수용성 아민 및 페놀을 제조하기에 적합한 임의의 형태를 가질 수 있다. 이 분해는 촉매가 없는 공지된 화학 반응이지만, 선행 분야에 교시된 바와 같이 저온에서 아미노페네이트의 분해를 촉진하기 위해 적합한 촉매를 사용할 수도 있다. 아민 스트림(7)은 용기의 상부에서 배출되며, 다른 공정에서 원료물질로, 또는 바람직하게는 수성 아민스트림(3)을 구성하는데 사용할 수 있다. 잔류하는 불순한 페놀/물 스트림(8)은 분해기(6)에서 배출되고, 보유텁크(9)로 들어가거나 보유텁크(9)의 측관으로 들어가며, 페놀 추출기(10)로 직접 들어간다. 페놀 추출기(10)에서 페놀을 물로부터 추출하기 위해 임의의 적합한 용매를 사용할 수도 있는 적합한 용매의 스트림(11)은 페놀 추출기(10)로 들어간다. 바람직한 용매는 디이소프로필에테르, 큐멘 뿐 아니라 다른 공지된 탄화수소 또는 페놀용 에테르 용매이다. 용매의 선택은 주로 본 발명의 공정에서 경제적 이용성에 의존할 것이다. 물 스트림(12)은 페놀 추출기(10)로부터 회수되며, 수용성 수성 아민 스트림(3)을 구성하기 위해 되돌아가서 다른 용도로 쓰이거나 폐기물로 처분된다. 페놀/용매 스트림(14)은 용매로부터 페놀을 분리하기 위해 또는 원료 물질로 사용하기 위해 페놀 추출기(10)에서 배출된다. 용매가 페놀로부터 분리된 경우, 용매는 용매 스트림(11)으로 재순환될 수 있다. 아미노페네이트의 분해 및 불순한 페놀/물 스트림으로부터의 페놀의 추출은 본 발명의 공정의 제2단계로 이미 참조되었다.

본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 더 예시된다.

[실시예 1]

30g의 페놀 타르를 45ml의 3% 암모니아 용액(페놀 타르/물의 비 = 1:1.5)과 혼합한다. 1시간 동안 교반한다. 교반 후 혼합물을 분리깔대기에 45분동안 정치시킨다. 이 시간후에, 유기층을 3개의 물층으로부터 분리한다. 이러한 조작을 2회 더 수행한다. 세척한 후 물층을 혼합하고, 암모늄 페네이트를 페놀 및 암모니아로 분해하기 위해 환류시 환저 플라스크에서 4시간동안 비등시킨다. 분해 후 수득한 암모니아를 더 세척하기 위해 사용한다. 냉각 후 물층으로부터 디이소프로필에테르를 사용하여 페놀을 추출하고, 증류에 의해 추출 시약으로부터 페놀을 분리한다. 페놀 추출로부터 수득한 물의 50%를 페놀타르로부터 페놀 추출을 위해 다시 사용한다. 실험결과는 표2에 제시되어 있다.

[실시예 2]

페놀 타르/물의 비가 1:4이고 페놀 추출후 수득한 물의 95%를 재순환시키는 것을 제외하고, 실시예1에 기술된 바와 동일한 방법으로 실험한다. 이 실험의 결과는 표2에 제시되어 있다.

본 발명의 공정은 페놀 타르에 함유된 페놀의 95% 이하를 분리시키며, 염 함량을 거의 3배로 낮추어 잔류하는 페놀 타르의 질을 개선시킨다.

본 발명의 뚜렷한 특징은 페놀 타르/물 암모니아 용액의 비가 1/1 내지 1/8, 바람직하게는 1/1.5 내지 1/5.4라는 것이다. 이 비가 증가하면 반응부피는 증가하며, 추출된 페놀의 양은 감소한다. 이 비가 1미만으로 감소하면 물과 유기상의 분리가 불량해지며, 메릴전이 형성될 가능성이 있다.

이 방법의 또다른 뚜렷한 특징은 페놀이 추출되는 제2단계에서 수득된 물의 50 내지 95%가 암모니아에 의해 미리 포화된 후 제1단계로 재순환되어 페놀타르와 접촉한다는 것이다.

[표 2]

페놀 타르로부터 페놀이 추출되는 실험 결과

실험번호	1	2
페놀 타르로부터 페놀의 추출 (상대%)	95.0	95.4
세척후 페놀 타르중의 염 함량 (중량%)	0.004	0.003
암모늄 페네이트의 분해 후 디이소 프로필에테르를 사용한 페놀 추출 (상대%)	95.0	94.8

(57) 청구의 범위**청구항 1**

(a) 일반식 NR^3 (여기에서, R은 각각 독립적으로 알킬 또는 수소이다)의 아민의 수용액을 제조하고, (b) 페놀 타르를 아민 수용액과 접촉시켜 수용액중의 아미노페네이트를 형성시키며, (c) 아미노페네이트의 수용액을 가열하여 아미노페네이트를 아민 및 페놀로 분해시킴을 포함하는, 큐멘으로부터 페놀을 제조하기 위한 공정의 페놀타르 부산물로부터 페놀을 추출하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 아민을 물에 용해시켜 아민 수용액을 제조하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 페놀을 물로부터 분리하고, 이렇게 수득한 물을 사용하여 아민 수용액을 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 아민 수용액중의 페놀 타르 대 아민의 부피비가 약 1 대 1 내지 약 1 대 8인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 아민 수용액이 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 아민을 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 페놀을 물로부터 분리하고, 물의 일부분을 아민으로 포화시키며, 페놀 타르를 아민 수용액과 접촉시키는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 물의 일부분이 페놀이 분리된 물의 약 30% 내지 약 98%인 방법.

도면

도면1

