



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월11일
 (11) 등록번호 10-1357113
 (24) 등록일자 2014년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 37/68 (2006.01) C07C 39/06 (2006.01)
 C07B 61/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0033273
 (22) 출원일자 2012년03월30일
 심사청구일자 2012년03월30일
 (65) 공개번호 10-2013-0110931
 (43) 공개일자 2013년10월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100372806 B1*
 KR1020090020367 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 이정호
 대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 117-402
 신현관
 대전광역시 유성구 대덕대로 549 공동관리아파트
 6-105
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김도현

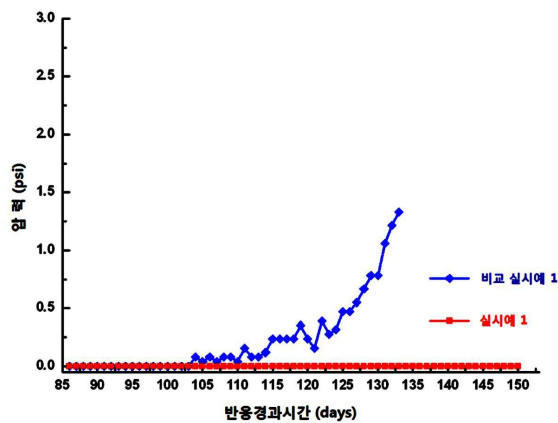
(54) 발명의 명칭 **고정상 촉매상에서 2,6-디메틸페놀을 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 페놀 알킬화 반응에 사용되는 촉매에서, 촉매의 활성 및 선택성과, 촉매의 내구성을 양립할 수 있도록 하는 희석 충전제를 사용하는 페놀의 알킬화 반응용 촉매의 충전 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 촉매의 충전 방법을 이용하여, 페놀의 알킬화 반응 생성물, 특히 2,6-디메틸페놀을 고 선택도로 제조하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김주남

대전광역시 유성구 봉산로 39 송강마을2단지
205-1103

김형록

대전광역시 유성구 가정로 306-6 타운하우스 6-207

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003357220111310030001164510033513201113

부처명 지식경제부

연구사업명 지식경제기술혁신산업

연구과제명 위치선택성 메틸화 반응에 의한 DMP 제조기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

페놀과 메탄올을 반응시키는 것을 포함하는 2,6-디메틸페놀의 제조용 촉매의 충전 방법으로서,
 전체 촉매 충전 구간의 적어도 일부분에 페놀의 알킬화 촉매 및 희석 충전제를 혼합 충전하고, 나머지 촉매 충전 구간에는 페놀의 알킬화 촉매를 충전하며,
 전술한 희석 충전제는 탄성을 갖는 희석 충전제 또는 빈 공간이 큰 희석 충전제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 충전 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 페놀의 알킬화 촉매 및 희석 충전제의 혼합 충전 구간은 전체 촉매 충전 구간의 5~95 부피%를 차지하는 것을 특징으로 하는 충전 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 페놀의 알킬화 촉매 및 희석 충전제의 혼합 충전 구간에서 촉매와 희석 충전제의 비율은 1:0.25~4의 부피 비율로 혼합 충전되는 것을 특징으로 하는 충전 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 촉매는 Fe-V계 촉매 또는 In-Fe-V계 촉매인 것을 특징으로 하는 충전 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 페놀의 알킬화 촉매 및 희석 충전제의 혼합 충전 구간은 촉매와 희석 충전제가 층층이 순차 반복하여 충전되는 것을 특징으로 하는 충전 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 탄성을 갖는 희석 충전제는 철사 또는 메탈 메시로 제조된 것을 특징으로 하는 충전 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 빈 공간이 큰 희석 충전제는 세라믹으로 제조된 것을 특징으로 하는 충전 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 희석 충전제는 스테인레스 스틸 또는 강철로 제조된 것을 특징으로 하는 충전 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 빈 공간이 큰 희석 충전제는 링형, 별형 또는 다각형의 로브 구조 또는 링형 또는 다각형의 나선 구조로 제조된 것을 특징으로 하는 충전 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 페놀의 알킬화(메틸화) 반응에 의해서 o-크레졸 및 2,6-디메틸페놀 등을 제조하는 방법에 관한 것으로, 페놀 알킬화 반응용 촉매의 고정상 촉매상에서 페놀 메틸화 반응을 수행하는데 있어서 상기 촉매 입자를 특수한 형태를 갖는 충전물로 희석 혼합 충전함으로써 상기 페놀의 알킬화 반응용 촉매의 활성, 선택성 및 내구성

[0001]

을 보다 향상시킬 수 있는 충전 방법 및 상기 충전 방법을 이용한 2,6-디메틸페놀의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 페놀의 위치 선택성 알킬화 반응에 의해서 제조되는 2,6-디메틸페놀(2,6-DMP) 및 *o*-크레졸은 엔지니어링 플라스틱인 폴리페닐렌옥사이드(PPO 또는 PPE)의 모노머로나 산화방지제, 난연제, 농의약 중간체 등 다양하고 유용한 화합물을 제조하는 데 사용된다.
- [0003] 2,6-디메틸페놀을 폴리페닐렌옥사이드의 모노머로 사용하기 위해서는 고순도 제품이 요구되나, 천연 크레졸로부터는 요구 사양을 만족시킬 수가 없기 때문에 상기 화합물은 대부분 합성법으로 제조되고 있다. 이때, 부생되는 메타-크레졸 및 파라-크레졸 (이하 "m,p-크레졸" 이라고 함) 의 끓는점은 202 ℃ 및 203 ℃로 2,6-디메틸페놀의 끓는점인 203 ℃와 거의 동일하고 또한, 공비되기 때문에 단순한 증류조작으로는 정제가 불가능하다. 따라서 고순도의 2,6-디메틸페놀을 제조하기 위해서는 페놀의 메틸화 반응단계에서 m,p-크레졸의 부생량을 최소화시켜야 하며, 이를 위해서는 메틸화 촉매가 고선택적인 반응 특성을 가져야 한다.
- [0004] 또한, 정제공정의 부하를 줄이기 위해서는 2,4-디메틸페놀 (b.p=211~212 ℃)의 부생을 억제시키는 것이 바람직하다.
- [0005] 그 외, 페놀의 메틸화 반응에 있어서 본 발명의 목적화합물인 2,6-디메틸페놀을 대부분 얻기 위해서는, 전환율이 높게 유지되는 반응 조건으로 조업할 필요가 있으며, 이때, 목적화합물인 2,6-디메틸페놀은 축차적으로 과메틸화 반응이 진행되어 2,4,6-트리메틸페놀이나 2,3,6-트리메틸페놀(이하 "트리메틸페놀=TMP" 이라고 함) 등이 생기므로, 2,6-디메틸페놀을 고선택적으로 얻기 위해서는 과메틸화 반응을 억제시킬 수 있는 촉매가 더욱 효과적이다.
- [0006] 한편, 2,6-디메틸페놀에 함유된 불순물은 2,6-디메틸페놀을 단량체로서 사용하여 중합된 폴리페닐렌옥사이드의 품질을 떨어뜨리거나, 중합촉매의 활성을 감소시키는 문제를 일으킨다. 일본공개특허 제1999-286542호에서는 2,6-디메틸페놀을 단량체로 사용하여 폴리페닐렌옥사이드를 제조하는 공정에서 2,6-디메틸페놀 중의 다른 알킬페놀(*o*-크레졸, *o*-에틸페놀, *m*-크레졸, *p*-크레졸, 2,4,6-트리메틸페놀 등)의 함유량을 0.3 중량% 미만으로 조절함으로써 중합 촉매의 활성이 향상되고, 이에 따라 중합체 중의 촉매 잔류분의 제거를 위한 용매 사용의 최소화, 촉매제거 설비의 소형화 및 제거 공정의 간략화로부터 중합물의 회수 비용이 감소되므로 중합공정의 생산성 효율화를 실현할 수 있다고 제안하고 있다.
- [0007] 또한, WO 2003/01450에서는 더욱 제한적으로 2,6-디메틸페놀의 중합 활성 개선과 중합체인 폴리페닐렌옥사이드의 고분자량화 달성 및 품질(특히 색조)개선을 위해서는 상기 불순물 중 특히, *m*-크레졸의 함유량이 2,6-디메틸페놀의 중량 기준 15 내지 700 ppm, 보다 바람직하게는 15100 ppm인 조성물을 제안하고 있으며, 이 조성물 범위의 2,6-디메틸페놀을 사용했을 때, 2,6-디메틸페놀의 중합 활성이 현저히 개선되고, 중합물인 폴리페닐렌옥사이드의 색조 개선효과가 뚜렷함을 예시하고 있다.
- [0008] 즉, 이와 같은 사실은 페놀의 메틸화 반응 생성물을 증류 조작에 의해 정제할 시, 100 ppm 이하의 *m*-크레졸 함유 2,6-디메틸페놀 조성물을 얻기 위해서는 메틸화 촉매 공정에서 *m*-크레졸의 선택도가 2,6-디메틸페놀 대비 0.01 중량% 이하로 생성되는 고선택성 촉매가 요구됨을 의미한다.
- [0009] 한편, 본 발명자들은 페놀과 메탄올을 반응시켜 2,6-디메틸페놀을 제조하는 촉매를 연구하던 중, 철과 바나듐을 주성분으로 하는 촉매를 고정상 반응용 공업 촉매로 활용되는데 있어서 치명적인 약점이 있다는 것을 발견하였다. 즉, 반응물인 페놀이나 생성물인 알킬페놀(*o*-크레졸과 2,6-디메틸페놀, 트리메틸 페놀류 등)류는 열적으로 매우 안정한 폴리(알킬)페놀류의 중합체 생성이 가능하며, 반응 중 촉매 상에서 생성된 이와 같은 고분자 물질들은 탄화되어 코크나 타르를 형성시키기 때문에 촉매의 비활성화가 매우 빠르게 진행된다. 또한, 상기 반응에서는 특이하게도 촉매 상에 생성된 코크가 단순히 촉매 활성을 떨어뜨릴 뿐만 아니라, 촉매 입자를 팽창 (swelling)시켜 장시간 운전 시에는 코크로 덮힌 팽창된 촉매입자에 의해 반응기가 막힐 수 있기 때문에 고정상 (fixed bed) 반응 형태로 장기간 조업하는데 한계가 있었다.
- [0010] 이에, 상기 문제점을 개선하기 위하여 본 발명자들은 입자 간에 응집력이 약한 결정성의 철-바나듐 화합물(iron vanadate)로 구성된 촉매 성분에 무기물의 바인더(binder) 성분을 적정량 혼합하고, 또한 수소화 능력을 갖는 코발트 또는 니켈 성분 중 적어도 하나 이상의 성분으로 개량한 조성을 갖는 촉매에서 촉매 입자를 중공형 실린더 (hollow cylinder) 형태로 성형하고, 또한 반응을 환원 분위기, 특히, 수소가 함유된 기체 흐름 하의 환원

분위기에서 진행했을 때, 촉매 활성 및 장기 반응 안정성이 현격히 개선되는 것을 발견하고 상기 기술에 대해 특허를 출원한 바 있다 (한국등록특허 제891090호).

- [0011] 또한, 상기 특허의 촉매 성분 조성에 실리코카바이드, 실리코나이트라이드 등의 위스커(whisker)를 추가하고, 성분을 개량하여 반응 시 코크 생성에 의한 성형체 촉매 입자의 팽창을 억제시킨, 보다 공업적인 활용성을 높인 페놀의 알킬화 반응에 의한 o-크레졸과 2,6-자이레놀(=2,6-디메틸페놀)을 제조하는 방법에 대한 특허를 출원한 바 있다(한국등록특허 제964800호).
- [0012] 또한, 본 발명자들은 페놀의 알킬화 반응용 촉매로서 수소화 능력을 갖는 성분을 포함한 금속 성분으로 개량된 인듐-철-바나듐 산화물계 촉매를 개발한 바 있고 (한국특허등록 제1067656호), 상기 촉매는 온화한 반응 조건하에서도 활성, 선택성뿐만 아니라 장기 반응 안정성이 우수하여 다양한 형태의 알킬화 촉매공정에 이용될 수 있으며, 특히, 고정상 반응용 촉매로서 공업적으로 활용될 수 있음을 확인하였다.
- [0013] 또한, 촉매 성분 조성에 알칼리토금속의 실리케이트, 알루미늄에이트 또는 알루미늄실리케이트를 추가하고, 성분을 개량한 촉매 및 이를 이용한 페놀의 메틸화 반응에 의한 2,6-디메틸페놀의 제조 방법에 관한 특허를 출원한 바 있다 (한국등록특허 제1070169호).
- [0014] 그러나 상기 촉매들 역시 연속된 운전에서 촉매 활성이 반응 경과시간에 따라 감소하게 되며, 특히 반응물의 공급 조건이 $LHSV=1.0hr^{-1}$ 이상에서, 2,6-디메틸페놀의 생성 수율을 90% 이상 유지하는 2,6-디메틸페놀 부(rich)생산 알킬화 반응 공정 조건에서 운전할 때, 촉매의 내구성 및 반응기 막힘(plugging) 문제로 인해 수개월의 연속 운전 후에는 촉매를 재생할 필요가 있었다.
- [0015] 촉매가 비활성화되는 주된 원인은 상술한 바와 같이 반응물과 생성물이 페놀 또는 알킬페놀류인 본 반응에서는 상기 물질에 의해 열안정성이 매우 뛰어난 폴리페놀류가 촉매상에서 만들어지고, 이것의 카본화에 의해 촉매가 코킹되기 때문이다.
- [0016] 이 때, 코킹 속도는 반응 조건이나 촉매 자체의 성능에 좌우되며, 코킹 자체는 피할 수 없는 문제이지만 장기간 연속 조업을 불가능하게 하는 것은 상기 원인에 의해서 촉매 입자의 내외부에 발생된 코크나 타르가 촉매 입자를 팽창(swelling) 시키거나 촉매 입자를 응집시켜 반응 가스 및 생성물 가스의 이상 흐름을 발생시키게 되고, 이것이 더욱 더 진행되게 되면 촉매 입자의 깨짐 현상 및 막힘 현상까지 발생하게 된다는 점이다.
- [0017] 따라서, 촉매 활성 및 선택도를 훼손하지 않으면서도, 촉매 팽창 및 응집에 의한 촉매 깨짐 현상이나 반응 가스의 이상 흐름 및 반응기 막힘 현상 등이 발생하지 않는 보다 장기 반응 안정성이 개선된 2,6-디메틸페놀을 제조하는 기술이 필요하며, 이와 같은 점에서 개선의 여지가 있다.
- [0018] 따라서, 공업용 촉매로서 활용성을 높이기 위해서는 페놀의 알킬화 반응용 촉매의 촉매 활성 및 선택성을 유지하면서도 장기간의 연속 운전이 가능하도록 촉매의 장기 반응 안정성을 보다 높이는 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 본 발명의 목적은 고정상 촉매 상에서 페놀 알킬화 반응에 의해 2,6-디메틸페놀을 제조하는데 있어서, 촉매의 활성 및 선택성과, 촉매의 장기 반응 안정성을 증진시킬 수 있도록 하는 특수한 형태의 희석 충전제를 사용하는 페놀의 알킬화 반응용 촉매의 충전 방법을 제공하는 데 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 목적은 상기 촉매의 충전 방법을 이용하여 페놀의 알킬화 반응 생성물, 특히 2,6-디메틸페놀을 고 선택도로 장기간 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0021] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 페놀의 알킬화 반응용 촉매에 탄성을 가진 특수한 형태의 희석 충전제를 혼합하여 반응기 내에 전부 또는 적어도 일부에 충전시키는 것을 특징으로 하는 고정상 촉매 반응

에 의한 2,6-디메틸페놀의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 페놀의 알킬화 반응용 촉매에 탄성을 가진 특수한 형태의 희석 충전제를 혼합 충전하여 사용함으로써 촉매 활성 및 선택도를 훼손하지 않으면서도, 촉매 팽창 및 응집에 의한 촉매 깨짐 현상이나 반응 가스의 이상 흐름 및 반응기 막힘 현상 등이 발생하지 않는 보다 장기 반응 안정성이 개선된 페놀의 알킬화 반응 생성물, 특히 2,6-디메틸페놀의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 우수한 장기 반응 안정성을 갖는 페놀의 알킬화 반응용 촉매 반응계를 제공한다.

[0023] 본 발명자들은 촉매를 상기한 탄성을 가진 특수한 형태의 희석 충전제와 혼합하여, 반응기의 적어도 일부에 충전 방법이 기존의 촉매만을 충전하는 방법과 비교하여 우수한 촉매 활성 및 선택도를 나타내며, 장기 반응 안정성 측면에서 훨씬 우수한 성능이 발현됨을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따라 촉매 및 희석 충전제가 충전된 고정상 촉매 상에서 페놀 알킬화 반응에 의해 2,6-디메틸페놀을 제조하는 경우, 페놀의 알킬화 반응에 있어서 기존 촉매와 비교하여 우수한 활성(전환율) 및 2,6-디메틸페놀에 대한 선택도를 나타내며, 장기 반응 안정성 측면에서도 훨씬 우수한 성능을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1 은 본 발명의 실시예 1 및 비교실시에 1에 따라 2,6-디메틸페놀을 제조하는 과정에서 측정된 반응 경과시간에 따른 압력 강하를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0027] 본 발명에 있어서 페놀의 알킬화 촉매는 고정상 반응 형태로 페놀의 알킬화 반응을 수행할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 페놀의 알킬화 촉매는, 다원금속성분 촉매, 예컨대 철-바나듐계, 인듐-철-바나듐계 등과 같은 페놀 알킬화 촉매일 수 있다.

[0028] 하나의 실시태양으로서, 본 발명에서 사용되는 페놀의 알킬화 반응용 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가진 Fe-V계 촉매이다.

[0029] [화학식 1]



[0031] 상기 화학식 1에 있어서, Fe 및 V 등의 촉매 성분은 산화물 상태로 존재하고, a는 V의 조성 1을 기준으로 Fe 성분의 원자비를 나타내고, x는 바나듐 성분의 조성 1을 기준으로 a의 값 및 Fe, V 성분의 산화상태에 따라서 정해지는 수이다.

[0032] 또 다른 실시태양으로서, 본 발명에서 사용되는 페놀의 알킬화 반응용 촉매는 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 가진 In-Fe-V계 촉매이다.

[0033] [화학식 2]



[0035] 상기 화학식 2에 있어서, In, Fe 및 V의 촉매 성분은 산화물 상태로 존재하고, a 및 b는 V의 조성 1을 기준으로 In 및 Fe 각 성분의 원자비를 나타내고, x는 바나듐 성분의 조성 1을 기준으로 a, b의 값 및 In, Fe, V 성분의 산화상태에 따라서 정해지는 수이다.

[0036] 또 다른 실시태양으로서, 상기 화학식 1로 표시되는 조성을 가진 촉매 및 상기 화학식 2로 표시되는 조성을 가진 촉매는, 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn), 비스무스(Bi) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 성분을 촉매 성분 M1으로서 추가로 포함할 수 있다.

- [0037] 또 다른 실시태양으로서, 상기 화학식 1로 표시되는 조성을 가진 촉매 및 상기 화학식 2로 표시되는 조성을 가진 촉매는, 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn), 비스무스(Bi) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 성분을 촉매 성분 M1으로서 추가로 포함하고, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 나트륨, 포타슘 등의 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 중에서 선정된 하나 이상의 성분을 촉매 성분 M2로서 추가로 포함할 수 있다.
- [0038] 또 다른 실시태양으로서, 상기 본 발명에서 사용될 수 있는 페놀의 알킬 전환용 촉매는 Fe-V, In-Fe-V, Fe-V-M1, In-Fe-V-M1, Fe-V-M1-M2, In-Fe-V-M1-M2 등의 촉매 조성분에, 알칼리토금속의 실리케이트, 알루미늄에이트 또는 알루미늄실리케이트 화합물 중에서 선정된 하나 이상의 성분을 추가로 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 사용되는 페놀의 알킬화 촉매로는 상기 예시적으로 나타난 철-바나듐계, 인듐-철-바나듐계 등의 촉매 이외에도 종래 기술에서 공지된 Cr/MgO 촉매, 인듐-티타늄계 촉매 등을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0040] 상기 예시적으로 기재된 촉매 하에서 페놀과 메탄올을 반응시키는데 있어서, 스팀 및 환원 분위기, 특히, 스팀 및 수소를 함유하는 환원분위기 하에서 알킬화 반응을 수행하게 되며, 이때, 상술한 바와 같이 운전경과 시간에 따라, 코크나 타르 생성에 의해 점차적으로 촉매 활성이 감소하고, 또한, 촉매 입자 팽창이나 입자간 응집 때문에 촉매층 상하간 압력 강하 현상이 커지게 되어, 촉매 입자의 형상 변화나 깨짐 현상도 발생할 수 있으며, 더욱 더 진행하면 반응기의 막힘 현상이 일어나게 된다. 이러한 막힘 현상은 촉매층 전구간에서 일어나는 것이 아니며, 극히 일부 구간에서 발생한다.
- [0041] 본 발명은 이러한 현상을 지연시키거나 배제시키기 위해 페놀의 알킬화 반응용 반응기에 전부 또는 적어도 일부에 탄성을 가진 특수한 형태의 회석 충전체를 촉매와 함께 충전함으로써, 촉매의 코킹에 따른 반응기 막힘 문제를 해소할 수 있으며, 이에 따라 촉매의 장기 반응 안정성을 연장시킬 수 있는 촉매의 충전 방법 및 이를 이용한 페놀의 알킬화 생성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0042] 본 발명에서 용어 '회석 충전체'는 고정상 촉매상에 촉매와 함께 혼합 충전되어 촉매의 코크 생성 및 촉매 입자 팽창에 따른 반응기 막힘 현상을 완화하기 위하여 사용될 수 있는 충전물을 의미한다.
- [0043] 본 발명에서 사용되는 회석 충전체는 촉매의 코크 생성 및 촉매 입자 팽창에 따른 반응기 막힘 현상을 완화하기 위하여 사용될 수 있는 충전물이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 세라믹으로 만들어진 빈 공간이 큰 링형, 별형이거나, 삼각형, 사각형, 오각형 또는 육각형 등 다각형의 로브(lobe) 타입의 회석 충전체를 사용할 수 있고, 탄성을 가진 회석 충전체를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0044] 또한, 상기 회석 충전체는 페놀의 알킬화 반응에 영향을 주지 않는 재질로 이루어진 것이며, 바람직하게는 SUS나 강철 재질일 수 있다. 또한, 상기 회석체는 철사나 메탈 메쉬로 만들어진 탄성 성질을 가질 수 있는 구조라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 링형이거나 삼각형, 사각형, 오각형 또는 육각형 등의 다각형 모양의 나선 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 사용될 수 있는 회석 충전체로서 삼각형 나선(Triangular spiral) 타입, θ 링(Dixon 타입) 등과 같은 충전체는 상업적으로 구할 수 있고, 크기는 1.75 mm×1.75 mm에서 20 mm×20 mm로 다양한 크기의 것을 사용할 수 있으나, 촉매 입자 크기와 차이가 크지 않는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 2 mm×2 mm ~ 10 mm×10 mm 정도의 크기를 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이 때, 충전체의 크기가 지름과 길이가 상술한 바와 같을 필요는 없으며, 지름이 크거나 또는 길이가 긴 것이어도 좋고, 크기에 따라서 회석 충전체의 벌크 밀도는 0.20 ~ 0.67 g/cm³로 다양하며, 바람직하게는 촉매에 따라 적절한 것을 사용하면 된다.
- [0045] 이와 같이 철사나 메탈 메쉬로 만들어진 탄성을 갖는 회석 충전체는 세라믹으로 만들어진 충전체에 비해 촉매 입자 팽창에 의해 촉매 입자의 형상 변화를 완화시킬 수 있게 하며, 또한 충전체 자체가 가스 흐름면에서 사방으로 유통될 수 있으므로 촉매 입자간 응집으로 생기는 반응 가스의 이상 흐름이나 막힘 현상 문제를 완화시키거나 배제시킬 수 있게 한다. 또한 상기의 회석 충전체는 발열 반응인 페놀 알킬화 반응에서 반응열을 제어하는 역할을 수행하며, 이에 따라 부반응인 메탄올의 분해 반응을 감소시킨다.
- [0046] 상술한 바에 따른 본 발명에 사용된 회석 충전체의 역할로 인해 페놀 전환율과 2,6-디메틸페놀의 선택성이 촉매만을 충전하여 반응시킨 경우에 비해 높게 유지되며, 또한, 장기 반응 안정성이 오랜 시간 동안 유지된다.
- [0047] 본 발명에서 회석 충전체는 반응기 전체 구간에 충전될 수 있으며, 바람직하게는 혼합 충전 구간은 전체 촉매 충전 구간의 5 ~ 95 부피%로 충전될 수 있다. 더욱, 바람직하게는 전체 촉매 충전 구간의 10 ~ 50 부피%로 충전될 수 있다. 회석 충전체 혼합 충전 구간이 전체 촉매 충전 구간의 5 부피% 미만일 경우에는 촉매의 코크

생성 및 촉매 입자 팽창에 따른 반응기 막힘 현상의 완화 효과를 충분히 얻을 수 없고, 희석 충전제 충전 구간이 전체 촉매 충전 구간의 95 부피% 초과일 경우에는 충분한 촉매 활성점을 제공할 수 없어 전환율이 감소할 수 있다. 또한, 본 발명에서의 촉매 충전 방법에 있어서 촉매 충전 구간은 촉매 입자 팽창이나 막힘 현상이 발생하는 일부 구간이고, 이 구간에 희석 충전제와 혼합 충전하여 이를 방지할 수 있다. 반응물이 투입되는 반응기 상단에 촉매와 희석 충전제 비율을 1:0.25~4의 부피 비율, 바람직하게는 1:1, 2:8, 3:7, 4:6, 6:4, 7:3, 8:2 부피 비율 등이 적당하며, 더욱 바람직하게는 1.2 : 1 부피 비율로 골고루 혼합시키고, 나머지 하단 부분은 촉매만을 충전하여 반응시키는 것이다.

[0048] 특히, 혼합 충전할 시에 통상의 혼합 방법이 있겠지만 촉매가 상기에서 언급한 입자 팽창에 의한 깨짐 현상이나 반응기 막힘 현상을 방지하고자 희석 충전제와 골고루 혼합하여 충전하는 것이 중요하다. 촉매와 희석 충전제의 혼합 방법으로 반응기에 촉매를 충전하기 전에 촉매와 희석 충전제를 미리 혼합하여 반응기 투입 시에 촉매와 희석 충전제가 적절히 혼합하는 방법, 반응기 투입 시에 촉매와 희석 충전제를 동시에 투입하여 혼합하는 방법 등이 있으며, 바람직하게는 촉매와 희석 충전제를 층층이 번갈아가면서 반응기에 충전하는 혼합 방법이 될 수 있다.

[0049] 본 발명에서 폐놀의 알킬화 반응에 사용되는 촉매의 제조 방법, 반응 조건 등의 구체적인 내용은 한국등록특허 제1070169호의 내용을 참조한다.

[0050] 이하, 본 발명은 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0051] [실시예 1]

[0052] 촉매: $[In_{(0.13)}Fe_{(0.83)}Co_{(0.05)}Cr_{(0.05)}V_2O_x](95) Alborex(5)$

[0053] 상기 조성의 증공형 성형 촉매는 (OD×ID×H = 8 mm×3 mm×3.8 mm) 비표면적(BET)이 46.8 m²/g이다. 충전에 사용한 촉매양은 총 264 cc 이다. 희석 충전제는 삼각형 모양으로 스프링 형태이며 탄성의 성질을 갖고, 크기는 4 mm×4 mm이다. 희석 충전제는 반응기 상단에만 충전하였고, 이 때, 반응기 상단에 상기 조성 촉매와 희석 충전제를 1.2 : 1 부피 비율로 혼합하였다. 균일하게 혼합하기 위해서 층층이 촉매와 희석 충전제를 달리 하며 충전하였고, 반응기 하단에는 상기 조성의 촉매만을 204 cc 충전하였다.

[0054] 1"×120 cm 크기의 벤치 규모(Bench Scale) 관형 반응기에서, 반응 온도 332~355 °C, 반응 압력 상압, LHSV = 1.0 hr⁻¹ (폐놀:메탄올:물 = 1:5:1 m/m/m)의 조건에서 연속 운전을 실시하였고, 반응물은 반응기 상단을 통해 투입하였다. 반응 온도 및 반응 경과시간에 따른 폐놀 전환율과 2,6-디메틸페놀 및 o-크레졸의 선택도를 측정하여 표 1에 나타내었고, 반응 경과시간에 따른 압력 강하를 측정하여 도 1에 나타내었다.

[0055] [비교실시예 1]

[0056] 희석 충전제를 제외하고 상기 실시예 1에 사용한 상기 조성의 촉매만을 동일한 양(264 cc)으로 1"×120 cm 크기의 벤치 규모 관형 반응기에 충전하여, 상기 실시예 1에서와 동일한 반응 조건에서 연속 운전을 실시하였고, 반응 온도 및 반응 경과시간에 따른 폐놀 전환율과 2,6-디메틸페놀 및 o-크레졸의 선택도를 측정하여 표 1에 나타내었고, 반응 경과시간에 따른 압력 강하를 측정하여 도 1에 나타내었다.

[0057] [표 1]

촉매	반응온도 (°C)	반응 경과 시간 (days)	페놀 전환율 (%)	선택도 (%)	
				2,6-디메틸페놀	o-크레졸
실시예 1	340	50	99.95	95.58	0.71
	346	100	99.94	95.57	1.31
	350	130	99.93	95.50	1.80
	350	150	99.94	95.58	1.44
비교실시예 1	340	50	99.91	94.52	1.18
	348	100	99.86	94.69	2.03
	350	130	99.82	94.48	2.29
	350	147	99.85	94.71	2.16

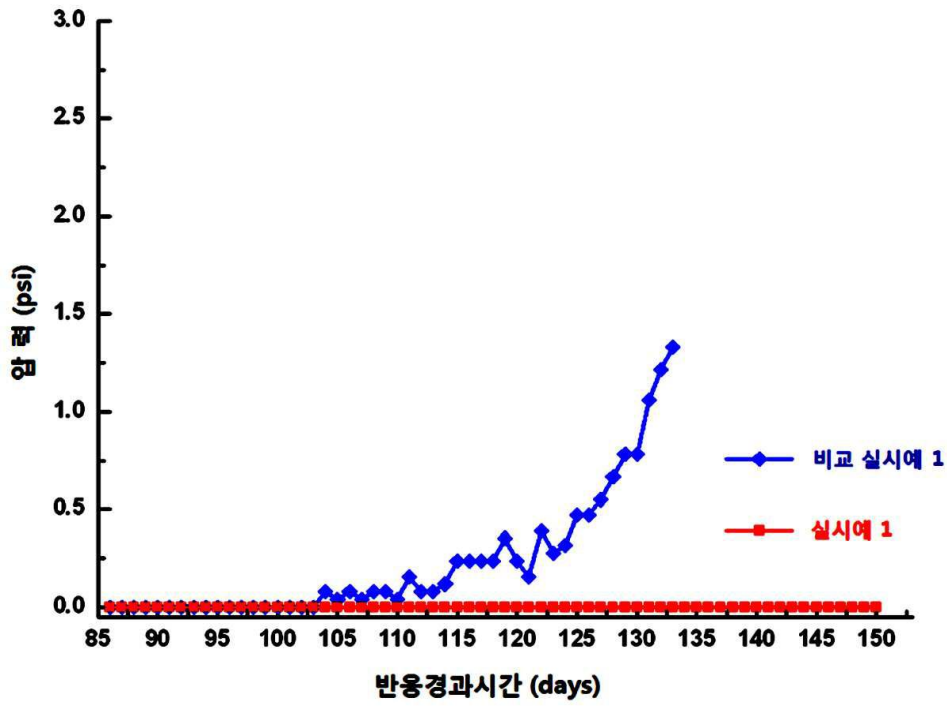
[0058]

[0059] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 충전 방법을 사용하여 실시예 1과 같이 2,6-디메틸페놀을 제조하는 경우, 촉매만을 충전하여 2,6-디메틸페놀을 제조하는 비교실시예 1에 비해 훨씬 우수한 페놀 전환율 및 2,6-디메틸페놀에 대한 우수한 선택도를 나타냈으며, 반응 시간이 경과 후에도 상기 전환율 및 선택도가 유지되었으며, 장기간 사용하더라도 반응기 막힘 현상이 발생하지 않아 내구성 역시 뛰어남이 확인되었다.

[0060] 또한, 상기 도 1을 참조하면, 비교실시예 1에서는 102일 이후에 압력 강하가 발생되고, 130일째에 압력 강하가 급격히 일어나는 것과 달리 본 발명에 따른 실시예 1에서는 150일 이후에도 압력 강하가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이로부터 본 발명에 따라 촉매 및 회석 충전제를 충전하여 2,6-디메틸페놀을 제조하는 경우 반응성 측면에서 우수한 장기 반응 안정성을 향상시키고, 이에 따라 촉매의 활성 및 수명적인 측면에서 좋은 효과를 나타냄을 알 수 있다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1항

【변경전】

회석 충전제빈 공간이

【변경후】

회석 충전제 또는 빈 공간이