

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷

C07C 29/132

C07C 29/74

(45) 공고일자 2001년02월 15일

(11) 등록번호 10-0281491

(24) 등록일자 2000년 11월 18일

(21) 출원번호 10-1994-0000128

(65) 공개번호 특 1995-0017891

(22) 출원일자 1994년01월06일

(43) 공개일자 1995년07월20일

(30) 우선권주장 9324753.4 1993년 12월 02일 영국(GB)

(73) 특허권자 이스트만 케미칼 컴파니 그윈넬 해리 제이

미국 테네시주 37660 킹스포트 노쓰 이스트만 로드 100

(72) 발명자 존스칼렛

영국 카운티 더럼 디엘 16 노스클리프트 스페니머 커크 메링트 브랜드 뷰2
마이클안소니우드

(74) 대리인 영국 클리브랜드 티에스7 치케이— 미들스브로우 넌토프 우트 9

김창세, 장성구

심사관 : 박길채**(54) 하이드록실 화합물의 제조방법****요약**

본 발명은

(a) 총 표면적이 약 $15\text{m}^2/\text{g}$ 이상이며, 공극 체적의 50% 이상이 약 40nm 미만의 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 공극 크기 분포를 가지며, 총 표면적의 50% 이상이 약 7 내지 40nm의 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 표면적 분포를 갖는 과립형 수소화 촉매 충전물을 함유하는 수소화 반응 영역을 제공하는 단계,

(b) 수소 및 수소화가능한 물질을 함유하는 혼합물의 공급물 스트림을 수소화 반응 영역에 공급하는 단계,

(c) 수소화 반응 영역을 수소화가능한 물질의 수소화를 수행할 수 있는 온도 및 압력에서 유지시키는 단계 및

(d) 하이드록실 화합물을 포함하는 생성물 스트림을 수소화 반응 영역으로부터 회수하는 단계를 포함하여, 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 알데히드, 올레핀계 불포화 알데히드 및 이들의 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 수소화가능한 물질을 수소화시켜 알콜 및 디올로부터 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 수소화하여 1,4-사이클로헥산디메탄올을 수득함으로써 예시된다.

대표도**도 1****명세서**

[발명의 명칭]

하이드록실 화합물의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 단일 수소화 반응 영역내에서 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트와 같은 적합한 수소화가능한 물질을 수소화시킴으로써 1,4-사이클로헥산디메탄올과 같은 하이드록실 화합물을 제조하는 실험 장치의 단순화된 순서도이다.

[발명의 상세한 설명]

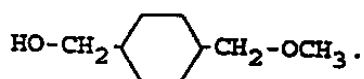
본 발명은 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 알데히드, 올레핀계 불포화 알데히드 및 이들의 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 상응하는 수소화가능한 물질을 수소화시켜 알콜 및 디올로부터 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

카복실산의 모노에스테르를 수소화, 보다 적절하게는 가수소분해시켜 알콜을 제조하는 방법은 공지되어

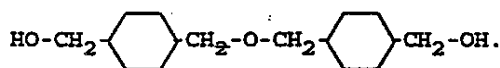
포함된다. 에스테르 부산물, n-부틸 부티레이트를 유용한 생성물, 즉, n-부탄올로 수소화시킬 수 있지만, 디-n-부틸 에테르는 수소화되기가 쉽지 않기 때문에 원하지 않는 부산물이다. 2-에틸헥스-2-엔알을 수소화하는 경우 강력한 부산물은 2-에틸헥실 2-에틸헥사노에이트 및 디-(2-에틸헥실)에테르이며, 이들중 후자가 보다 바람직하지 않는 부산물이다.

부산물 형성은 또한, 1,4-사이클로헥산디메탄올 제조에 있어서 문제점이다. 관찰되는 부산물은 공급 불순물, 재순환 수소 스트림내에 함유된 메탄올, 및 수소 반응 출발물질 및 생성물 자체를 포함하는 반응에 의해 형성된다. 따라서, 예를 들면, GB-A-제988316호(참조예 : GB-A-제988326호의 제2면의 55 내지 79라인)의 교시에 따라서, 수소화 반응을 "비교적 온화한 조건"하에 작동시킴으로써 이와 같은 부산물 형성을 최소화시킬 수 있다. "비교적 온화한 조건"이란 용어는 GB-A-제988316호의 제2면, 26 내지 32 라인에 따르면 200℃ 이상, 바람직하게는 240 내지 300℃의 온도, 및 200 내지 300기압(202.65 내지 303.98bar)을 의미한다. 원치않는 부산물의 문제는 특정 부산물이 그 결과의 표에 포함될 정도로 US-A 제3334149호의 실시예에 언급되어 있다. 그러나, US-A 제3334149호에는 이러한 부산물을 어떻게 최소화시키는지에 대해서는 논의된 바가 없다.

반응식(2)에 따른 사이클로헥산디메탄올을 제조하는 수소화 반응 동안 형성된 주요 부산물중의 하나는 사이클로헥산 디메탄올과 이의 공생성물 메탄올과의 반응 생성물이다. 사이클로헥산디메탄올이 1,4-이성체 이라면 이의 반응 생성물은 모노메틸에테르, 즉 1-하이드록시메틸-4-메톡시메틸-사이클로헥산이고, 그 구조식은 하기와 같다.



1,4-사이클로헥산디메탄올의 제조도중 형성될 수 있는 또다른 부산물은 디-메틸 에테르, 즉 디-(4-하이드록시-메틸사이클로헥실메틸)에테르이고, 그 구조식은 하기와 같다.



최종 정제를 수행하기 위한 증류에 앞서, 추가의 부산물이 1,4-사이클로헥산디메탄올 조생성물중에 소량으로 확인될 수 있다.

수소화 반응 영역내의 부산물의 형성은 유용한 사이클로헥산디메탄올 생성물을 소모시키며 메탄올 소모를 증가시킨다. 최종 사이클로헥산디메탄올 생성물중 부산물의 존재는 이를 제거하기 위한 증류 단계가 필요하다. 고분자량 폴리에스테르 제조에 사용하기 위한 1,4-사이클로헥산디메탄올중 모노-에테르, 1-하이드록시-메틸-4-메톡시메틸사이클로헥산의 존재는 모노 에테르가 열화 폴리에스테르를 형성시킬 수 있는쇄 종결제로서 작용하기 때문에 바람직하게 극복된다.

디알킬 말레에이트의 수소화에 의한 부탄 1,4-디올의 제조에 있어서, 전형적인 부산물에는 감마-부티로락톤, 상응하는 디알킬 숙시네이트 및 테트라하이드로푸란이 포함된다. 디알킬 숙시네이트 및 감마-부티로락톤 둘다를 수소화하여 부탄-1,4-디올을 수득할 수 있지만 테트라하이드로푸란을 부탄-1,4-디올로 용이하게 전환시키기가 불가능하다. 몇몇 경우에 있어서, 테트라하이드로푸란 자체는 유용한 생성물이다. 그러나, 주요 목적이 부탄-1,4-디올의 제조인 경우, 테트라하이드로푸란은 부탄-1,4-디올의 이용가능한 수율을 감소시키지만 하는 바람직하지 못한 부산물로 간주할 수 있다. 반면, 부산물로서 감마-부티로락톤 또는 디알킬 숙시네이트의 제조는 단점으로 되지 않으며, 이는 이들 물질중 하나 또는 둘다가 목적 생성물, 즉 부탄-1,4-디올로 전환시키기 위한 수소화 반응 영역으로 재순환시킬 수 있기 때문이다.

촉매의 적절한 작용, 예를 들어 공극 확산 계수와 같은 작용을 위한 다수의 물리적 특성은 촉매의 형태에 따라 측정된다. 촉매 펠릿의 형태를 정확하게 기술하는 것이 불가능하지만 비표면적(즉, 허용가능한 총면적), 비공도(즉, 허용가능한 총 공극 체적), 공극 크기 분포(즉, 공극 반경의 함수로서의 공극 체적의 분포), 평균 공극 반경 및 입자 크기 분포를 참조하여 적절하게 정의할 수 있다.

문헌[참조 : "Catalyst Handbook", edited by Martyn V. Twigg, published by Wolfe Publishing Ltd., Second Edition(1989)]에는 공극이 분류, 예를 들면 거대 공극(> 30-35nm), 미세 공극(<2nm) 또는 중간 공극(중간 크기)으로 분류되어 있다. 그러나, 이들 공극 크기의 범위는 임의적이며 기타 편리한 범위를 대신 사용하여 공극 크기 유형을 정의할 수 있다.

촉매의 평균적인 특성을 촉매 펠릿 형태 기술에 사용할 수 있지만, 형태 기술에 사용된 특성중의 하나의 변화가 촉매 성능에 대해 어떠한 영향을 끼칠 것인가에 대해서는 예견할 수 없다. 따라서, 촉매의 평균 특성의 일부 또는 전부가 촉매 성능에 대해, 특히 부산물 형성 속도에 대해 어떠한 영향을 미칠 것인가를 예견할 수는 없다.

따라서, 본 발명의 목적은 상응하는 알데히드, 에스테르 또는 디에스테르를 수소화하여 n-부탄올, 2-에틸헥산을 또는 2-프로필헥탄올과 같은 알콜, 또는 사이클로헥산디메탄올 또는 부탄-1,4-디올과 같은 디올을 제조하기 위한, 공지된 선행 기술분야에 비해 관련된 부산물 생성이 상당히 감소된 방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명에 따르면,

(a) 총 표면적이 약 $15\text{m}^2/\text{g}$ 이상이고 공극 체적의 50% 이상이 약 40nm 미만인 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 공극 크기 분포를 가지며, 총 표면적의 50% 이상이 약 7 내지 40nm인 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 표면적 분포를 갖는 과립형 수소화 촉매 충전물을 함유하는 수소화 반응 영역을 제공하는 단계 ;

(b) 수소 및 수소화가능한 물질을 함유하는 혼합물의 공급물스트림을 수소화 반응 영역에 공급하는 단계 ;

(c) 수소화가능한 물질의 수소화를 수행하기에 용이한 온도 및 압력 조건하에서 수소화 반응 영역을 유지시키는 단계 ; 및

(d) 수소화 반응 영역으로부터 하이드록실 화합물을 포함하는 생성물 스트림을 회수하는 단계들을 포함하여, 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 락톤, 알데히드, 올레핀계 불포화 알데히드 및 이들의 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 수소화가능한 물질을 수소화시켜 알콜 및 디올로부터 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 방법에 사용되는 바람직한 촉매에 있어서, 총 표면적의 50% 미만이 약 3.7 내지 7nm의 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공된다.

본 발명의 방법은 액체 형태로 수소화 반응 영역에 공급되고 있는 공급물 스트림을 사용하는 액상 방법으로서 수행하며, 촉매층이 액상에 의해 필수적으로 완전히 습윤시킬 수 있다. 통상적으로, 이러한 액상 방법은 특히 수소화되는 물질이 에스테르 또는 디에스테르인 경우 비교적 고압을 사용한다.

그러나, 바람직하게는, 본 발명은 촉매층 전체에 걸쳐 촉매 표면에 액상이 거의 존재하지 않거나 전혀 존재하지 않는 기상 방법으로서, 또는 하이드록실 화합물이 수소화가능한 물질보다 덜 휘발성인 경우 부분적 기상 방법으로 작동된다. 어떠한 경우에서든지, 공급물 스트림은 필수적으로 액체 부재 증기 형태로 수소화 반응 영역에 공급된다. 따라서, 공급물 스트림은 이러한 상황하에 혼합물의 이슬점 이상의 유입 온도에서 수소화 반응 영역에 공급된다. 다수의 경우에 있어서, 특히, 하이드록실 화합물이 수소화가능한 물질보다 휘발성이 크거나 이와 비슷한 경우, 당해 방법은 기상 조건이 수소화 반응 영역 전체에 적용되도록 작동될 것이다. 그러나, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 수소화하여 1,4-사이클로헥산디메탄올을 수득하는 경우와 같이 하이드록실 화합물이 수소화가능한 물질보다 휘발성이 적은 경우, 하이드록실 화합물-다량 함유 액체가 특히 공급물 스트림 온도가 이슬점에 근접한 경우 촉매상에서 축합될 가능성이 있다. 이러한 촉매상 하이드록실 화합물-다량 함유 액체의 축합은 본 발명의 방법에 해롭지는 않으며, 이는 하이드록실 화합물-다량 함유 액체에 존재하는 수소화가능한 물질의 수소화 열이 하이드록실 화합물의 열 하강효과에 의해 일소될 수 있기 때문이다. 그러나, 필수적으로 공급물 스트림의 온도가, 기상 공급물 조건이 유리하도록 해야할 경우 촉매층의 유입 말단부에서 이의 이슬점 이상이어야 한다. 본 발명의 방법에 있어서 기상 공급 조건을 사용하는 경우 본 방법의 액상 작동에 비해 일반적으로 낮은 작동 압력은 사용할 수 있다는 장점을 갖는다. 이는 일반적으로 큰 의미를 가지며, 제작비에 관련되어 유리한 효과를 가질 뿐만 아니라 공장의 작동 비용에 대해서도 유리한 효과를 갖는다.

따라서, 본 발명의 방법이 액상 방법으로서 작동될 수 있지만, 기상 공급 조건을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 경우에 있어서, 당해 방법은 공급물 스트림이 단계(b)에서, 혼합물의 이슬점 이상의 온도인 유입 온도에서 공급되도록 조작한다. 단계(d)에서 생성물 스트림은 이의 이슬점 이상의 출구 온도에서 증기 형태로 회수될 수 있다. 또 다르게는, 특히 하이드록실 화합물이 수소화가능한 물질보다 휘발성이 적은 경우, 생성물 스트림은 본 방법의 단계(d)에서 생성물 스트림의 이슬점 미만의 출구 온도에서 액체 및 증기의 혼합물로서 회수할 수 있다.

본 발명은 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 알데히드, 올레핀계 불포화 알데히드 및 이들의 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 수소화가능한 물질을 수소화시킴에 있어서 부산물이 본원에서 사용된 수소화 촉매의 공극 크기 분포에 의해 영향을 받을 수 있다는 놀라운 발견을 기본으로 한다.

수소화가능한 물질이 알킬 또는 디알킬 에스테르(예 : 지방족 모노카복실산의 C₁-C₄ 알킬 에스테르 또는 디카복실산의 C₁-C₄ 디알킬 에스테르)인 경우, 생성물 스트림은 알킬 알콜(예 : 메탄올) 및 에스테르 또는 디에스테르의 산 잔기로부터 유출된 알콜 또는 디올의 혼합물을 함유할 것이다. 이들 하이드록실 물질은 자체내에서 또는 함께 반응하여 각각 에테르 화합물을 제공할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 수소화 가능한 물질이 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트인 경우, 생성물에는 메탄올 및 1,4-사이클로헥산디메탄올이 포함되며 부산물에는 모노에테르, 1-하이드록시메틸-4-메톡시 메틸사이클로헥산 뿐만 아니라 디에테르, 디-(4-하이드록시메틸 사이클로헥실메틸)에테르가 포함된다.

본 발명의 목적을 위해서, 공극 크기 범위의 다양성 면에서, 공극 크기 분포를 정의하는 것이 편리하다. 각각의 범위가 다소 임의적이긴 하지만, 특징화하는 것이 유효하다. 본 발명의 목적을 위해, 공극 크기 분포는 하기와 같이 정의한다.

공극 크기 범위	명칭
약 40 내지 약 7500nm	초거대 범위
약 7 내지 약 40nm	거대범위
약 3.7 내지 약 7nm	중간범위
약 3.7nm 미만	미소범위

공극 크기 범위를 한정하는 값은 nm로 주어지며, 각 공극의 공칭 직경으로 언급된다. 실제로, 촉매 전체에 걸쳐 공극의 횡단면은 불규칙하며, 일반적으로 이들 길이 전체에 걸쳐 공극의 횡단면은 균일하다.

일반적으로, 촉매가 다량의 소공극을 함유하는 것이 통상적으로 바람직한 것으로 간주되며, 이는 촉매의 총 표면적을 증가시킬 것이다. 그러나, 본 발명을 유도해낸 연구 과정동안 사이클로헥산디메탄올 또는 부탄-1,4-디올과 같은 디올의 제조 방법이 있어서, 중간 범위(즉, 약 3.7 내지 약 7nm)의 공극에 의해 제공된 과대한 촉매 공극 체적은 원하지 않는 부산물을 상당히 증가시킬 수 있다는 사실을 밝혀내었다. 또한, 공극체적의 50% 이상이 중간 범위의 공극에 의해 제공된 촉매를 선택함으로써 부산물은 감소시킬 수 있음

이 밝혀졌다. 바람직한 촉매는 공극 체적의 약 70% 이상, 약 85% 이하가 약 7 내지 약 40nm의 직경을 갖는 공극에 의해 제공된다. 화학적 특성은 동일하며, 물리적 특성은 공극 크기 분포만이 상이하다는 점만이 다른 두 촉매는 상당한 생성 혼합물을 제공하며 거대 공극 범위(즉, 약 7 내지 약 40nm)의 공극이 다량인 촉매는 일반적으로 보다 유리한 효과를 나타낸다.

촉매 샘플의 총 표면적은 전형적으로는 m^2/g 으로 나타내며, 널리 공지된 BET 방정식[참조 : ASTM Test Method Designation D 4567-86, "Standard Test Method for Single-Point Determination of Surface Area of Catalysts Using Nitrogen Adsorption by Continuous Flow Method"]과 유사한 방법으로 측정할 수 있다. 당해 방법에는 촉매 샘플을 불활성 기체유동물내에서 표면으로부터 흡착된 증기를 제거함으로써 탈기시킨 후, 샘플을 액체 질소속에 액침시켜 질소를 헬륨중 고정된 질소 농도의 유동 혼합물로부터 흡착시킴을 포함한다. 흡착이 완결되면, 샘플은 실온으로 가온하여 탈착시켜 유동 혼합물중 질소 농도를 증가시킨다. 탈착된 질소 기체의 양은 열전도율의 변화를 감지함으로써 측정된다. 그러나, 바람직하게는, 총 표면적은 문헌에 따른 방법[참조 : ASTM Test Method Designation D 3683 - 92, "Standard Test Method for Surface Area of Catalysts"]으로 측정한다. 이 문헌에는 각종 저압 레벨에서 촉매 샘플에 의해 흡착된 질소 기체의 체적을 측정함으로써 촉매의 표면적을 측정하는 방법에 대해 기술하고 있다. 시험 장치내에서, 고정된 체적의 질소에 촉매 표면적을 도입시킴으로써 야기되는 압력차를 측정하고, 이를 사용하여 BET 표면적을 계산한다. 4개 이상의 데이터 포인트를 사용한다.

문헌[참조 : ASTM Test Method Designation D 4284 - 92, "Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry"]에 따른 방법에 의하면 촉매 샘플의 공극 체적 분포를 측정할 수 있는 방법이 제공된다. 전형적으로는, 공극 체적 분포는 mm^3/g 로 표시된다. 이 시험에 있어서, 비습윤 액체 수은을 촉매 공극에 도입시키고 다양한 압력에서 공극내로 도입시킨 수은의 용량을 측정함으로써 밀어 넣은 공극의 체적을 측정한다.

촉매의 총 표면적에 대해 수득된 값 및 공극 체적 분포 측정 값으로부터 각종 크기 분포의 공극에 의해 제공된 표면적을 계산할 수 있다.

촉매의 산도는 종종 부산물 형성에 영향을 미칠 수 있기 때문에 중요하다. 촉매의 산도 측정에 적합한 방법은 ASTM 시험법 번호 제D 4824-88호에 주어진다. 당해 방법은 촉매 샘플을 진공하에 가열하여 촉매 표면으로부터 흡착된 증기를 제거하여 탈기한 후 탈기된 촉매를 평형 유량계 중에서 과량의 기체 암모니아에 노출시키는 방법을 사용한다. 과량의 암모니아는 이를 액체 질소로 냉각시킨 트랩내로 동결시킴으로써 제거한다. 노출전 암모니아 체적과 트랩내에서 회수된 체적의 차이를 측정하여 화학적으로 흡수된 암모니아의 양을 계산하여 촉매 표면의 산도를 계산한다. 전형적으로, 산도는 $mmol/g$ 으로 표시한다.

바람직한 촉매의 총 표면적은 약 $20m^2/g$ 이상, 보다 바람직하게는 약 $25m^2/g$ 이상이다. 특히 바람직하게는, 촉매의 총 표면적은 약 $35m^2/g$ 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 $40m^2/g$ 이상, 약 $55m^2/g$ 이하이거나 그 이상이다. 전형적인 촉매의 총 표면적은 약 $30m^2/g$ 이상이다. 또한 바람직하게는 촉매 총 표면적의 약 60% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 70% 이상, 약 85% 이하 또는 그 이상이 거대 범위, 즉, 약 7 내지 약 40nm의 공극에 의해 제공되고 촉매 총 표면적의 약 15% 내지 약 40% 이하, 특히 약 25% 이하가 중간범위, 즉 약 3.7 내지 약 7nm인 공극에 의해 제공된다.

촉매의 산도는 바람직하게는 가능한 한 낮다. 전형적으로는, 약 $0.40mmol/g$ 미만, 예를 들면, 약 $0.20mmol/g$ 미만, 보다 바람직하게는 약 $0.15mmol/g$ 미만, 약 $0.05 mmol/g$ 미만이다.

또한, 본 발명은

(a) 총 표면적이 약 $20m^2/g$ 이상이며, 공극 체적의 50% 이상이 약 40nm 미만의 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 공극 크기 분포를 가지며, 총 표면적의 50% 이상이 약 7 내지 약 40nm인 크기 범위의 공극에 의해 제공되는 표면적 분포를 갖는 과립형 수소화 촉매 충전물을 함유하는 수소화 반응 영역을 제공하는 단계 ;

(b) 수소 및 디알킬 사이클로헥산디카복실레이트를 함유하는 혼합물의 공급물 스트림을 수소화 반응 영역에 공급하는 단계 ;

(c) 수소화 반응 영역의 온도는 약 150 내지 약 $350^{\circ}C$ 로, 압력은 약 150psia(약, 10.34bar) 내지 약 2000psia(약 137.90bar)로 유지시키는 단계 ; 및

(d) 수소화 반응 영역으로부터 사이클로헥산디메탄올을 포함하는 생성물 스트림을 회수하는 단계들을 포함하는, 사이클로헥산 디메탄올의 제조방법을 제공한다. 이러한 방법에 있어서, 사이클로헥산디메탄올이 1,4-사이클로헥산디메탄올이고, 디알킬 사이클로헥산디카복실레이트가 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트이며 수소화 반응 영역의 온도는 약 200 내지 약 $260^{\circ}C$ 로, 압력은 약 450psia(약 31.03bar) 내지 약 1000psia(약 68.95bar)로 유지시키며, 촉매는 환원 형태의 CuO/ZnO , 구리 크로마이트 및 망간 촉진된 구리 촉매로부터 선택되는 것이 바람직하다.

바람직한 방법에 있어서 디알킬 사이클로헥산디카복실레이트는 디-(C_1-C_4 알킬) 사이클로헥산디카복실레이트, 예를 들어 디메틸, 디에틸, 디-n- 또는 -이소-프로필, 또는 디-n-, -이소- 또는 2급-부틸 사이클로헥산디카복실레이트이며 더욱 바람직하게는 디메틸 사이클로헥산디카복실레이트이다.

한편 본 방법이 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 수소화에 사용되어 1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조함에 유리하다 해도, 본 발명의 방법은 특정의 또는 모든 디메틸

1,2-사이클로헥산디카복실레이트, 디메틸 1,3-사이클로헥산디카복실레이트 또는 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 및 이들 둘 이상의 혼합물의 수소화에 동등하게 잘 적용시킬 수 있음은 당해 분야의 숙련자들에게는 이해될 것이다. 또한, 부탄 1,4-디올 제조를 위해, C_4 디카복실산(예 : 말레산, 푸마르산, 숙신산)의 디알킬 에스테르, 바람직하게는 디-(C_1-C_4 -알킬)에스테르 또는 이들 둘 이상의 혼합물(예 : 디메

틸 또는 디에틸 말레에이트)을 수소화하는 방법에 적용시킬 수도 있다. 예를 들면 탄소수 4 내지 약 16의 락톤(예 : 감마-부티로락톤 또는 엡실론-카프로락톤)을 본 발명의 교시에 따라 상응하는 디올(예 : 부탄 1,4-디올 또는 헥산-1,6-디올)로 수소화할 수 있다. 또한 본 발명의 방법은 예를 들어 탄소수 약 30 이하의 알데히드를 수소화함으로써 알코올의 도입이 양호하게 수행되도록 할 수 있다. 이러한 반응의 예는 n-부틸알데히드의 n-부탄올로의 수소화, 2-메틸프로판알의 2-메틸프로판올로의 수소화, n-발데르 알데히드의 n-펜탄올로의 수소화, 2-에틸헥센-2-알의 2-에틸헥산올로의 수소화, 2-프로필헥센-2-엔알의 2-프로필헥탄올로의 수소화 및 4-메톡시카르보닐사이클로헥산카복살데히드의 1,4-사이클로헥산 디메탄올로의 수소화이다. 유사하게, 모노카복실산의 모노 에스테르(예 : C_1 - C_{22} 알킬 카복실산의 메틸 또는 에틸 에스테르)의 알코올의 수소화에 있어서의 잇점이 예기될 수 있다. 이러한 반응의 예에는 C_8 - C_{18} 포화 및 불포화 지방산 및 이들의 혼합물의 메틸 에스테르의 수소화가 포함된다. 디올을 제공하는 기타 수소화 반응에는 글루타르산, 피멜산 및 아젤라산의 디-(C_1 - C_4 -알킬) 에스테르의 수소화가 포함된다.

본 발명의 방법은 일반적으로 약 110°C 이상, 약 350°C 이하의 공급 온도에서 작동된다. 공급물 온도는 약 150 내지 약 300°C, 가장 바람직하게는 약 200 내지 약 260°C 범위가 바람직하다.

공급 압력은 통상적으로 약 150psia(약 10.34bar) 내지 약 2000psia(약 137.90bar)의 범위이내이다. 그러나, 공급 압력이 약 450psia(약 31.03bar) 내지 약 1000psia(약 68.95bar)인 것이 바람직하다.

기상 공급 조건하에 작동되는 경우, 기상 공급물 스트림이 이의 이슬점 이상이어서 수소화가능한 물질이 각각의 촉매층 또는 이의 유입 말단부에서 증기상으로 존재하도록 해야 한다. 이것은 기상 공급 혼합물의 조성을 조절함으로써, 선택된 작동 조건하에 각각의 촉매층 또는 이의 유입 말단부에서의 혼합물 온도가 작동압에서 항상 이의 이슬점 이상이 되도록해야 함을 의미한다. 용어 "이슬점"은 기체 및 증기 혼합물이 안개 또는 액체 막으로 침착되는 온도를 의미한다. 이 이슬점 액체는 일반적으로 통상의 증기/액체 범주를 만족시키는 농도로, 기상외에 용해된 기체의 농축 가능한 성분 모두를 함유할 것이다. 전형적으로 수소화 반응 영역으로의 증기 공급물 혼합물의 유입 온도는 작동압에서의 이슬점보다 약 5°C 내지 약 10°C 또는 그 이상 높다.

본 발명의 공정에 사용하기 위한 증기 혼합물을 형성시키는 편리한 방법은 액체의 수소화가능한 물질 또는 이의 용액을 가열된 수소-함유 기체의 스트림내로 분무시킴으로써 포화되거나 부분적으로 포화된 증기 혼합물을 형성시키는 것이다. 한편, 이와 같은 증기 혼합물은 가열된 수소-함유 기체를 액체의 수소화가능한 물질 또는 이의 용액을 통해 버블링(bubbling)시킴으로써 수득할 수 있다. 포화된 증기 혼합물이 형성될 경우 이것은 촉매와 접촉시키기전에 추가로 가열시키거나 보다 가열된 기체로 희석시켜서 부분적으로 포화된 증기 혼합물로 제조할 수 있다.

작동 압력하에 각각의 촉매층 또는 이의 유입 말단부에서 증기 공급물 스트림을 이의 이슬점 이상으로 유지하기 위해서는 수소-함유 기체 ; 수소화가능한 물질의 몰비가 약 10:1 내지 약 8000:1, 바람직하게는 약 200:1 내지 약 1000:1 범위인 것이 바람직하다. 그러나 하이드록실 화합물이 수소화가능한 물질보다 휘발성이 상당히 적을 경우, 각각의 촉매층 또는 이의 모든 부위와 접촉하는 증기 혼합물은 이의 이슬점보다 훨씬 높은 온도가 되도록 함으로써 하이드록실 화합물-다량 함유 액체의 촉합을 방지할 필요는 없다. 예를 들면 1,4-사이클로헥산디메탄올은 에스테르 촉합 물질인, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복살레이트보다 덜 휘발성이며, 이러한 경우에 있어서, 본 방법은 공급물 스트림이 완전히 기상일지라도, 1,4-사이클로헥산디메탄올-다량 함유 액체의 몇몇은 촉매상에서 촉매층을 통과할 때 촉합되도록 작동될 수 있다.

상기 공정중에 사용된 수소-함유 기체는 새로운 조성 기체 또는 조성 기체와 재순환 기체와의 혼합물을 포함할 수 있다. 조성 기체는 약 70몰% 이상의 수소, CO 및 CO₂와 같이 임의의 소량 성분, 및 아르곤, 질소 또는 메탄과 같은 불활성 기체의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는 조성 기체는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 97몰%이상의 수소를 함유한다. 조성 기체는 편리한 방법, 예를 들면 천연 기체의 부분적 산화 또는 스팀 재형성에 이어 수 기체 전환반응, 및 CO₂ 흡수, 이어서 가능하게는 일부 잔류량 이상의 탄소 산화물을 메탄화함으로써도 수득할 수 있다. 압력 스윙 흡수(pressure swing absorption)는 고 순도의 수소 조성 기체가 필요한 경우에 사용될 수 있다. 기체 재순환이 본 공정에 이용된다면 재순환 기체는 일반적으로 수소화 반응 영역으로부터 생성물 회수 단계의 하부 스트림중 완전히 농축되지 않은 수소화 반응 생성물 하나 이상을 소량으로 함유할 것이다. 예를 들어, 기체 재순환을 사용하는 디알킬(예 : 디메틸) 사이클로헥산디카복살레이트의 수소화에 있어서, 기체 재순환 스트림은 일반적으로 소량의 알칸올(예 : 메탄올)을 함유할 수 있다.

본 발명의 공정을 기상의 공급물 스트림을 사용하여 작동시킨다해도, 수소화 반응 영역에 대해서 수소화가능한 물질의 공급속도를 공간 속도로서 나타내고 공간 속도를 시간 기준 액공간 속도(liquid hourly space velocity)로 나타내는 것이 편리하다. 따라서 수소화 촉매의 체적에 유입되는 수소화가능한 물질의 액체 공급 속도에 대한, 증기화 영역에 유입되는 수소화 가능한 물질의 액체 공급 속도의 비율면에서 공급 속도를 나타내는 것이 편리하다. 즉 수소화 촉매를 통과하는 수소화 가능한 물질의 동등한 액체 시간당 공간 속도는 약 0.05 내지 약 4.0h⁻¹인 것이 바람직하다. 다시 말해서, 매시간 촉매의 단위 체적당 수소화가능한 물질의 약 0.05 내지 약 4.0 단위 체적에 상응하는 속도(즉, 약 0.05 내지 약 4.0m³h⁻¹/촉매 m³)로 액체 수소화가능한 물질을 증기상 영역에 공급하는 것이 바람직하다. 시간기준 액공간 속도가 약 0.1 내지 약 1.0h⁻¹인 것이 더욱 바람직하다. 수소화가능한 물질이 주변 온도에서 고체인 경우, 이를 가열하여 충분히 용융시키거나 적합한 불활성 용매에서 용해시킬 필요가 있으며, 여기서 후자의 경우에 있어서 시간 기준 액공간 속도를 측정하고자 하는 경우 용매는 무시한다.

수소화 반응 영역을 통과하는 증기 공급물 스트림의 이동 속도가 증기화 영역으로 유입되는 수소화가능한 물질의 공급 속도 및 수소-함유 기체 ; 수소화가능한 물질의 몰비에 의존할 것이라는 사실은 당해 분야의 숙련가에게 명백할 것이다.

디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 공급물을 사용하는 경우 현저한 양의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 함유하는 공급 원료를 사용할 수 있다. 공급물 에스테르 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트는 고순도의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트, 공업용의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트, 시스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 또는 트랜스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트로서 시판된다. 본 발명의 방법을 위한 바람직한 공급 원료는 고순도의 공업용 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트이며 시스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 및 트랜스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트는 이들 공업 등급을 수득하기 위한 추가의 정제 단계를 필요로 한다.

본 발명의 방법중에 사용된 과립형 촉매는 에스테르, 락톤 또는 알데히드의 상응하는 알콜(들) 또는 디올(들)로의 수소화 또는 가수소분해를 촉매할 수 있는 촉매이면 무엇이든 가능하다. 이것은 특정의 적합한 유형, 즉 펠릿, 환 또는 새들로 성형될 수 있다.

대표적인 에스테르 수소화 촉매는 구리-함유 촉매 및 제 VIII족 금속-함유 촉매를 사용한다. 적합한 구리-함유 촉매의 예에는 촉진제가 있거나 없는 알루미늄 산화 구리/산화 아연 촉매, 촉진제가 있거나 없는 망간 촉진된 구리 촉매, 및 환원된 구리 크로마이트 촉매가 포함되는 반면, 적합한 제 VIII족 금속-함유 촉매에는 백금 촉매 및 팔라듐 촉매가 포함된다. 적합한 산화 구리/산화 아연 촉매 전구체에는 Cu : Zn 중량비가 약 0.4 : 1 내지 약 2 : 1 범위인 CuO/ZnO 혼합물들이 포함된다. 이의 예에는 DRD 92/71로 나타내어지는 촉매 전구체가 있다. 촉진된 산화 구리/산화 아연 전구체에는 Cu : Zn 중량비가 약 0.4 : 1 내지 약 2 : 1 범위이고 바륨, 망간 또는 바륨과 망간의 혼합물 약 0.1 내지 약 15중량%로 촉진되는 CuO/ZnO 혼합물이 포함된다. 이와 같이 촉진된 CuO/ZnO 혼합물에는 DRD 92/92의 상표명하에 시판되는 Mn-촉진된 CuO/ZnO 전구체가 포함된다. 적합한 구리 크로마이트 촉매 전구체에는 Cu : Cr 중량비가 약 0.1 : 1 내지 약 4 : 1, 바람직하게는 약 0.5 : 1 내지 약 4 : 1인 것이 포함된다. 이러한 형태의 촉매 전구체는 상표명 DRD 89/21 또는 상표명 PG 85/1 하에 시판되는 전구체이다. 촉진된 구리 크로마이트 전구체에는 Cu : Cr 중량비가 약 0.1 : 1 내지 약 4 : 1, 바람직하게는 약 0.5 : 1 내지 약 4 : 1의 범위이고, 바륨, 망간 또는 바륨과 망간의 혼합물 약 0.1 내지 약 15중량%로 촉진되는 구리 크로마이트 전구체가 포함된다. 망간 촉진된 구리 촉매 전구체의 Cu : Mn 중량비는 통상적으로 약 2 : 1 내지 약 10 : 1이며 알루미늄 지지체를 포함할 수 있고, 이 경우 Cu : Al 중량비는 통상적으로 약 2 : 1 내지 약 4 : 1이다. 이의 예에는 촉매 전구체 DRD 92/89가 있다.

상술한 촉매 모두는 일반 상표명 DRD 또는 PG하에 시판되며 데이비 리서치 앤드 디벨롭먼트 리미티드 (Davy Research and Development Limited, P.O. Box 37, Bowesfield Lane, Stockton-on-Tees, Cleveland TS18 3HA, England)로부터 입수가 가능하다.

사용에 고려될 수 있는 다른 촉매에는 피. 에스. 베너 및 비. 엘. 구스타프슨[참조 : P. S. Wehner 및 B. L. Gustafson; Journal of Catalysis 136, 420-426 (1992)]에 의해 언급된 형태의 Pd/ZnO 촉매, US-A-제 4837368호 및 US-A-제 5185476호에 기술된 형태의 지지된 팔라듐/아연 촉매, 및 US-A-제 4929777호에 기술된 형태의 화학적으로 혼합된 구리-티타늄 산화물이 포함된다.

본 발명의 공정중에 사용하기 위해 흥미있는 또다른 촉매에는 문헌[참조 : A. E1 Mansour, J. P. Candy, J. P. Bournonville, O. A. Ferrehi, 및 J. M. Basset, Angew Chem. 101, 360 (1989)]에 보고된 로듐/주석 촉매가 포함된다.

특정의 인지된 지지 매체도 본 발명의 공정중에 사용된 촉매에 대한 물리적 지지체를 제공하는데 사용될 수 있다. 이 지지체는 산화 아연, 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카, 실리콘 카바이드, 지르코니아, 티타니아, 또는 모든 적합한 이의 혼합물과 같은 물질로서 제공될 수 있다.

본 발명의 방법에 사용하기에 특히 바람직한 촉매는 구리 함유 촉매 특히, 상술한 환원형의 구리 크로마이트, 촉진된 구리 크로마이트 및 망간 촉진된 구리 촉매 전구체가 있다.

알데히드(예 : n-부티르알데히드 또는 2-에틸헥스-2-엔알)를 상응하는 알콜(예 : n-부탄올 또는 2-에틸헥산올)로 수소화시키는 경우, 적합한 알데히드 수소화 촉매, 예를 들면 환원된 CuO/ZnO 혼합물, 환원된 구리 크로마이트, 환원 촉진된 구리 크로마이트 또는 환원 촉진된 구리 촉매를 사용할 수 있다.

본 발명의 방법은 단일 촉매층을 사용하여 수행할 수 있지만, 연속적으로 연결시킨 둘 이상의 수소화 반응기를 포함하는 수소화 반응 영역을 사용하는 것도 고려된다.

당해 또는 각 수소화 반응 영역은 등온조건 또는 등온에 가까운 조건하에 관내에는 촉매가 존재하고 통내에는 냉각제가 존재할 수 있거나, 그 반대인 통관형(shell-and-tube) 반응기를 포함할 수도 있다. 그러나, 일반적으로 단열 반응기를 사용하는 편이 통관형 반응기에 비해 건설 및 설치 비용이 저렴하므로 바람직할 것이다. 이와 같은 단열 반응기는 단일 수소화 촉매 충전물을 함유할 수도 있고 둘 이상의 촉매 층이나 상이한 수소화 촉매 층을 함유할 수도 있다. 경우에 따라, 외부 또는 내부의 층 상호간 열교환기를 사용하여 단열 수소화 반응기로 유입되는 하나 이상의 촉매 하부스트림 층의 유입 온도를 조절할 수 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명된다. 실시예에 사용된 촉매 A 및 B의 조성 및 물리적 특성은 표 1에 기재되어 있다.

[표 1]

촉매		조성 wt%			산도 mmol/g	표면적 m ² /g	밀도 g/cm ³	공극 체적 mm ³ /g (t)			표면적 분포 m ² /g (t)		
		Cu	Mn	Al				초거대	거대	중간	초거대	거대	중간
A	DRD 92/89 유형 A	41.1	6.2	20.4	0.11	47	1.452	3.6 (1.72)	186 (89.04)	19.3 (9.24)	0.131 (0.28)	38.24 (81.41)	8.6 (18.31)
B	DRD 92/89 유형 B	42.3	6.8	19.7	0.10	50	1.452	17.0 (8.57)	115.7 (58.35)	65.6 (33.08)	0.70 (1.4)	14.96 (29.92)	34.34 (68.68)

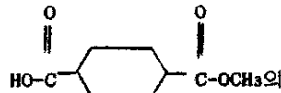
주 1-

1. 초거대 = 40 nm 내지 500 nm
2. 거대 = 7 nm 내지 40 nm
3. 중간 = 3.7 nm 내지 7 nm

[실시에 1 및 2]

고순도의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 수소화반응은 제1도에 나타낸 실험기구를 사용하여 조사한다.

고순도 공급물의 조성물은 트랜스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 36.16중량%, 시스-디메틸 1,4-



사이클로헥산디카복실레이트 63.26중량%, 일반식 디카복실레이트 0.17% 및 물 0.07중량%와 잔여량의 불순물이다.

상업적인 설비에서, 수소 기체는 수소화 생성물로부터 분리되며, 유리하게는 수소화 반응 영역을 통해 재순환된다. 수소 재순환 스트림은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 수소화 반응에 의해 생성된 다량의 메탄올 증기를 함유한다. 따라서, 상업적인 설비에서 수소화 반응 영역에 공급된 증기 혼합물은 수소 및 불포화 유기 화합물 이외에도 메탄올을 함유하는 것이 일반적이다. 이하 기술된 실험기구가 상업적인 조작시 수득될 유사한 결과를 정확하게 예견하도록 하기 위해, 증기화 장치에 공급된 액체 공급물은 상업적인 설비에서 재순환 수소 스트림에 함유된 메탄올의 양에 상응하는 다량의 액체 메탄올에 의해 보충된다. 수소가 이하 기술된 실험장치에서 재순환됨에도 불구하고, 재순환 수소 스트림 내에 함유된 메탄올의 양은 상응하는 상업적 재순환 스트림에 함유되는 양에 비해 비례적으로 적다. 이러한 차이는, 실험기구 내의 재순환 기체가 실질적으로 상업적인 설비 내에서 바람직하게 냉각되는 온도 이하로 냉각되기 때문에 발생된다. 그러므로 보다 많은 메탄올이 실험적인 재순환 수소 스트림으로부터 녹아아웃(knocked out)된다. 실험기구와 상업적인 설비의 이러한 불일치로 인해 실험기구의 장치, 특히 분석장치에 정교함이 요구된다. 당해 실시예 및 모든 후속 실시예에서, 메탄올은 당해 기구가 상업적인 조건하에 작동되는 경우 실험적인 재순환 스트림에 존재하는 메탄올의 비례량으로부터 실험적인 재순환 수소 스트림에 실제로 존재하는 메탄올의 양을 뺀 값과 실질적으로 같은 양으로 실험적인 액체 공급물에 첨가한다. 실시예에서, 전환율 및 시간당 공간 속도와 같은 모든 매개 변수는 메탄올이 없는 상태를 기준으로 하여 계산한다.

당해 실험기구는 제1도에서 나타내었다. 메탄올 중의 고순도 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 약 70중량% 용액을 저장기(100)로부터 밸브(101), 라인(102) 및 밸브(103)를 통해 액체 공급 펌프(104)로 공급한다. 뷰렛(105)은 완충 공급물을 제공하는 반면, 뷰렛(106)은 밸브(101)을 조절하는 액체 농도 조절기(도시되지 않음)에 고정되어, 액체 공급물이 일정 헤드하에서 저장기(100)로부터 액체 공급 펌프(104)로 공급되도록 한다. 액체 공급물은 비복귀 밸브(107) 및 분리 밸브(108)를 통해 라인(109)으로 펌핑되며, 여기서 가열된 액체는 6mm x 6mm 유리 환(112) 위의 절연된 증류화장치 용기(111)의 상단부로 유입되기 전에 전열 테이프(110)에 의해 가열될 수 있다. 스텐레스 스틸 데미스터 패드(113)를 증기화 장치 용기(111)의 최상단에 고정시킨다. 가열 수소-함유 기체의 스트림을 라인(114) 내의 증기화장치(111)의 최하단에 공급한다. 배출 밸브(116)로 고정시킨 액체 배출 라인(115)은 증기화장치 용기(111)의 기저로부터 특징의 증기화되지 않은 액체 공급물(예: "무거운 물질들")을 배출시킬 수 있다. 증기화장치 용기(111)에 공급한 액체 공급물의 증기화는 가열 테이프(117)에 의해 보조된다. 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 및 수소를 포함하는 포화 증기 혼합물은 증기화장치 용기(111)의 최상단으로부터 라인(118) 내에서 회수한다. 증기 혼합물은, 알루미늄나 수소화 촉매(121)상 망간 촉진된 구리 펠릿층 300ml(428.1g)을 함유하는 수소화 반응기(120)의 최상단에 유입시키기 전에 온도를 당해 혼합물의 이슬점보다 높은 온도로 상승시키기 위해 테이프(119)를 가열시킴으로써 가열한다. 당해 촉매는 표(1)의 촉매 A이다. 유리 환은 촉매층(121)의 위와 아래에 반응기(120)내에 충전시킨다. 증기 혼합물은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트가 단열조건하에 1,4-사이클로헥산디메탄올로 전환되는 촉매층(121)을 통해 아래쪽으로 통과한다. 적합하게 위치한 열전대(도시되지 않음)의 조절하에 반응기(120) 주변을 둘러싼 전열 테이프(도시되지 않음) 및 단열 반응기(120)에 의해 단열상태가 유지된다. 전체 반응은 촉매층 온도가 약 1 내지 2°C 정도 증가하는 일반적인 약한 발열성이다. 수소화 반응 생성 혼합물은 라인(122) 내의 수소화 반응기(120)에 존재하며, 동시에 수소화 반응 생성 혼합물을 냉각시키며 라인(124)로부터의 수소 함유 기체의 공급물을 가열하는 열교환기(123)를 통과한다. 라인(122) 내의 1,4-사이클로헥산디메탄올 덩어리의 응축은 열교환기(123)에서 발생한다. 라인(124) 내의 기체는 라인(125)로 부터의 수소 함유 기체와, 임의로 라인(126)에서 공급된 질소, 아르곤 또는 메탄과 같은 불활성 기체 또는 불활성 기체의 혼합물을 포함한다. 라인(125) 내의 기체는 라인(127)에서 공급된 구성분 수소 및 라인(128)에서 공급된 재순환 수소를

포함한다. 라인(127) 내의 구성분 수소는 고순도 수소 실린더(도시되지 않음)로부터 압력조절장치(131 내지 136) 및 질량 유동 조절장치(137)를 통해 라인(129) 및 (130)의 한 스트림이나 두 스트림 모두에서 라인(125)로 공급될 수 있다.

열교환기(123)으로부터 가열된 수소 함유 기체는 라인(114)를 통과하며, 증기화장치 용기(111)에 공급하기 위한 전열 데이프(138)에 의해 추가로 가열된다.

열교환기(123)로부터 냉각된 수소화반응 생성물은 라인(139)를 통해 통과하여 냉각기(140)에서 주변온도에 근사한 온도로 추가로 냉각시킨다. 냉각기(140)로부터 액체/증기 혼합물은 라인(141)에서 제1 녹아웃 지점(142)을 통과하는데, 이 지점에서 액체 수소화 반응 생성물은 밸브(143), 라인(144) 및 조절 밸브(145)에 의해 생산라인(146)으로 최종 공급하기 위해 수거한다. 수소와 응축되지 않은 메탄올을 포함하는 증기 혼합물은 라인(147)에서 녹아웃 지점(142)의 최상단에 존재하며 냉각기(148)에서 10℃의 온도로 추가 냉각된다. 냉각기(148)로부터 추가로 냉각된 액체/증기 혼합물은 라인(149)를 통해, 응축된 메탄올이 밸브(151) 및 라인(152)를 통해 생산라인(146)으로 최종 공급시키기 위해 수거되는 제2 녹아웃 지점(150)으로 공급한다. 녹아웃 지점(150)으로부터 기체와 응축되지 않은 물질은 라인(153)을 통해 흡입 지점(154)를 통과해서 라인(155)로 공급된 다음 밸브(156)를 통해 기체 재순환 압축기(157)로 공급된다. 기체는 밸브(158)와 라인(128, 125, 124 및 114)를 통해 증기화장치(111)로 재순환된다. 기체 순환시 질소와 같은 불활성 기체의 응축을 조절하기 위해, 퍼지 기체 스트림은 밸브(160)의 조절하에 라인(159) 내의 시스템으로부터 방출될 수 있다.

참조 번호(161)는 측관 밸브를 나타낸다.

장치의 처음 작동시, 촉매 충전물을 반응기(120)에 채운 다음 질소로 퍼징한다. 이어서, EP-A 제0301853 호의 교시에 따라 촉매 충전물을 환원시킨다.

이어서, 메탄올로 적절하게 희석시킨 고순도 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 시간 기준 액공간 속도 0.42h^{-1} 에 상응하는 속도 126ml/h 에서 증기화장치(111)로 펌핑시킨다. 라인(118)내의 증기 혼합물에서 수소-함유 기체:디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 몰비는 703:1이다. 반응기(120)는 220℃의 온도와 900psia(62.05bar)의 압력하에서 유지시킨다. 그러므로, 수소화 반응 영역은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트와 휘발성이 보다 적은 1,4-사이클로헥산디메탄올 생성물의 응축을 둘 다 방지하는 조건하에 작동된다. 수소화 반응 영역의 전체적인 온도는 작동 압력하에서 이슬점 이상이다.

라인(146)의 액체는, DB 왁스의 $0.25\mu\text{m}$ 필름으로 내부가 피복된 15m 길이, 0.32mm 내부 직경의 용융된 실리콘 컬럼을 사용하며 헬륨 유속이 2ml/min 이고 기체 공급 분리비가 100 : 1이며 화염 이온화 검출기가 장착된, 모세관 기체 크로마토 그래피에 의해 주기적으로 분석한다. 당해 장치는 피크 적분기를 갖는 차트 기록기에 고정시켜, 공지된 조성물인 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 시판 샘플을 사용하여 측정한다. 배출 기체는 또한 동일한 기술을 사용하여 샘플링하고 기체 크로마토 그래피에 의해 분석한다. 피크의 동일성은 문제의 물질중의 확실한 시험편들을 관찰하여 보존시간을 비교하고 질량 분광계에 의해 확인한다. 반응 혼합물 중에서 검출된 화합물 중에는 1,4-사이클로헥산디메탄올, 디메틸, 1,4-사이클로헥산디카복실레이트, 4-메톡시메틸사이클로헥산메탄올, 디-(4-메톡시메틸사이클로헥실메틸)에테르 및 메탄올이 포함된다. 수득된 결과로 미루어 볼때, 실시예 1에서 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트는 99.90% 이상이 전환되어 1,4-사이클로헥산디메탄올에 대한 선택도가 99.13%이고 잔여량으로 소량의 부산물이 수득됨을 알 수 있다. 실시예 2에서 1,4-디메틸 사이클로헥산디카복실레이트의 전환율은 99.92%이고, 1,4-사이클로헥산디메탄올에 대한 선택도는 99.46%이다. 저장기(100)로부터 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 공급 용액에 존재하는 메탄올의 허용치를 적절하게 조절한 후, 수소화 반응의 화학양론에 따라 전환된 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 각 1몰당 메탄올 2몰이 검출된다. 당해 결과는 후속 실시예 3 내지 8의 결과와 함께 아래의 표 2에 나열하였다.

[표 2]

실시에 번호	압력 psia (bar)	온도 °C	기체 몰비 :DMCD	LHSV h^{-1}	DMCD 전환율 mol%	선택도 mol%			
						CHDM	BYPR	METH	DETH
1	900 (62.05)	220	703	0.42	99.90	99.13	0.57	0.11	0.19
2	900 (62.05)	220	696	0.40	99.92	99.46	0.35	0.09	0.10
3	901 (62.12)	219	726	0.49	99.66	99.46	0.37	0.07	0.10
4	900 (62.05)	220	704	0.51	99.49	99.54	0.30	0.08	0.08
5	900 (62.05)	220	685	0.62	98.73	99.43	0.36	0.06	0.15
6	900 (62.05)	220	683	0.62	99.80	99.48	0.31	0.07	0.14
7	899 (61.98)	220	676	0.41	99.69	96.99	0.89	1.45	0.67
8	899 (61.98)	220	382	0.43	99.79	98.11	1.09	0.67	0.13

표 2에 대한 주석 :

DMCD = 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트

LHSV = 시간 기준 맥 공간속도

CHDM = 사이클로헥산디메탄올

BYPR = 소량의 부산물

METH = 4-메톡시메틸 사이클로헥산메탄올

DETH = 디-(4-하이드록시메틸사이클로헥실메틸)에테르

기체 = 수소를 98%v/v 이상 함유하는 수소 함유 기체

[실시에 3 내지 6]

실시에 1 및 2에서 수소화 반응 영역에 공급된 고순도 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 공업용 공급물로 대체한다. 공업용 공급물의 조성물은 트랜스-디메틸, 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 33.95중량%, 시스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 61.60중량%, 메틸 수소 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 1.59중량%, 물 0.07중량%, 및 디-4-하이드록시 메틸사이클로헥실 메틸 에테르를 포함하는 교비점 불순물 2.79중량% 이다. 공급물은 실시에 1 및 2에서 기술한 바와 같이 메탄올이 보충된다. 상세한 결과는 표 2에 나타내었다. 이들 각 실시에에서, 촉매와 접촉하는 증기 혼합물은 이의 이슬점 이상이다.

[실시에 7 및 8(비교실시에)]

실시에 1 내지 6에서 사용된, 본 발명의 영역내의 공극 크기 분포를 갖는 구리/망간/알루미나 촉매 충전물을 촉매 A, 즉 DRD 92/89 유형 A와 동일한 화학적 조성을 갖는 촉매인 표 1의 촉매 B, 즉 DRD 92/89 유형 B 300ml로 대체시킨다. 당해 촉매(즉, 촉매 B)는 실시에 1에서 기술된 방법과 유사한 과정에 의해 활성화되며, 공업용 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트는 시간 기준 액 공간속도 0.41h^{-1} 에 상응하는 속도 123ml/h 에서 증기화장치(111)에 공급된다. 수소화 반응 영역에 도달한 증기 혼합물의 수소-함유 기체 : 에스테르 몰비는 676 : 1이고 수소화 반응 영역은 유입 온도 220°C 에서 900psia (62.05bar)로 유지되는데, 이 온도는 당해 압력하에서 반응 혼합물의 이슬점보다 높은 온도이다.

실시에 7에서 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 전환율은 99.69%이나, 1,4-사이클로헥산디메탄올에 대한 선택도는 단지 96.99%이다. 상세한 결과는 표 2와 같다. 1.45몰%의 메톡시메틸 사이클로헥산메탄올 및 0.67몰%의 디-(4-하이드록시메틸사이클로헥실메틸)에테르와 함께 상당량에 부산물 생성이 관찰된다. 촉매 B를 사용하여 수득한 이들 수치는 촉매 A를 사용하여 유사한 조건하에서 관찰된, 4-메톡시메틸 사이클로헥산메탄올 및 디-(4-하이드록시메틸사이클로헥실메틸)에테르에 대한 선택도 값(즉, 0.06 내지 0.11몰% 및 0.08 내지 0.19몰%)보다 훨씬 낮아 바람직하지 못하다. 따라서, 촉매 B는 촉매 A와 공칭 유사한 조성을 갖지만, 촉매 A에 비해 약 20배 이상의 바람직하지 못한 부산물 4-메톡시메틸 사이클로헥산메탄올 및 약 8배 이상의 동등하게 바람직하지 못한 부산물 디-(4-하이드록시메틸 사이클로헥실메틸)에테르를 제공한다.

실시에 8에서는, 낮은 수소-함유 기체 : 에스테르 몰비를 사용하나, 1,4-사이클로헥산디메탄올에 대한 선택도가 낮고, 바람직하지 못한 4-메톡시메틸 사이클로헥산메탄올 및 디-(4-하이드록시메틸사이클로헥실메틸)에테르의 수율이 촉매 A에 비해 촉매 B에서 더 높다.

[실시에 9 및 10]

디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 대신에 각각 디메틸 1,2-사이클로헥산디카복실레이트 및 디메틸 1,3-사이클로헥산디카복실레이트를 사용하면서 실시에 1의 과정을 반복한다. 유사한 결과가 수득된다.

[실시에 11]

제1도에 도시한 유형의 실험 기구에 촉매 A 250ml (377.5g)를 충전시킨다. 실시에 1 및 2에 기술된 방법에 따라 이를 조심스럽게 환원시킨다. 저장기(100)로부터 디메틸 말레에이트를 도입시킨다. 반응기(120)의 초기 출구 온도는 180°C 이며 압력은 900psia(62.05bar)이다. 수소화 반응기로 유입되는 증기 공급물 혼합물의 수소-함유 기체 : 디메틸 말레에이트 몰비는 480 : 1이다. 디메틸 말레에이트 공급 속도는 시간 기준 액공급 속도 0.40h^{-1} 에 상응한다. 기체 크로마토그램에서 디메틸 말레에이트는 검출되지 않으며, 이는 디메틸 말레에이트가 디메틸숙시네이트로 신속하고 완전하게 수소화됨을 의미한다. 디메틸숙시네이트의 생성물로의 전환율은 99.0몰%인 것으로 관찰된다. 메탄올, 테트라하이드로푸란, n-부탄올, 감마-부티로락톤, 디메틸숙시네이트, 부탄-1,4-디올 및 물을 포함하여, 생성물 중에서 테트라하이드로푸란에 대한 초기 시행시 선택도는 2.74몰%이며, 이들 수치는 500 시간후 0.5몰%로 강해진다.

[실시에 12(비교 실시에)]

실시에 11의 촉매 충전물을 유사한 촉매 B의 충전물로 대체시키고 유사한 환원 방법을 사용하는 경우, 디메틸숙시네이트(디메틸말레에이트의 주요 수소화 반응 생성물)의 전환율은 96.0 내지 98.0몰%인 반면, 테트라하이드로푸란에 대한 선택도는 시행 초기 단계에서는 30몰%이며, 500 시간이 경과하는 동안 10몰%로 강해진다.

[실시에 13]

실시에 11 및 12의 방법을 반복 사용하여 디메틸 말레에이트 대신에 하기 디에스테르중 하나를 사용한다.

- (i) 디메틸 푸마레이트 ;
- (ii) 디메틸 말레에이트 ;
- (iii) 디메틸 숙시네이트 ;
- (iv) 디메틸 숙시네이트 ;
- (v) 디메틸 글루타레이트 ;
- (vi) 디메틸 아디페이트 ;

(vii) 디메틸 피멜레이트 ; 또는

(viii) 디메틸 아젤레이트.

실시에 11 및 12에 보고된 바와 유사한 결과가 관찰된다.

[실시에 14]

촉매 A를 사용하여 하기 알데히드를 수소화한다.

(i) n-부티르알데히드 ;

(ii) n-발레르알데히드 ;

(iii) 2-에틸헥스-2-엔알 ;

(iv) 2-프로필헥트-2-엔알 ; 또는

(v) 4-메톡시카보닐사이클로헥실카복시알데히드

촉매 B에 비해 부산물 생성이 감소된다.

[실시에 15]

실시에 1 내지 12의 일반적인 방법을 하기 에스테르 각각을 사용하여 반복한다.

(i) 메틸 카프레이트 ;

(ii) 메틸 올레에이트 ;

(iii) 메틸 라우레이트 ;

(iv) 메틸 미리스테이트 ;

(v) 메틸 팔미테이트 ;

(vi) 메틸 스테아레이트 ; 또는

(vii) 코코넛 오일을 가수분해한 후 "톱핑 및 테일링"하여 제한된 비등 범위를 갖는 지방산 혼합물을 수득함으로써 수득된 메틸 에스테르 혼합물.

촉매 A를 사용하는 경우 촉매 B를 사용하는 경우에 비해 부산물 생성이 감소된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 총 표면적이 약 $15\text{m}^2/\text{g}$ 이상이며, 공극 체적의 50% 이상이 약 40nm 미만의 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 공극 크기 분포를 가지며, 총 표면적의 50% 이상이 약 7 내지 40nm의 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 표면적 분포를 갖는 과립형 수소화 촉매 충전물을 함유하는 수소화 반응 영역을 제공하는 단계,

(b) 수소 및 수소화가능한 물질을 함유하는 혼합물의 공급물 스트림을 수소화 반응 영역에 공급하는 단계,

(c) 수소화 반응 영역을 수소화가능한 물질의 수소화를 수행할 수 있는 온도 및 압력으로 유지시키는 단계, 및

(d) 하이드록실 화합물을 포함하는 생성물 스트림을 수소화 반응 영역으로부터 회수하는 단계들을 포함하여, 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 락톤, 알데히드, 올레핀계 불포화 알데히드 및 이들의 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 수소화가능한 물질을 수소화시켜 알콜 및 디올로부터 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계(b)에서, 공급물 스트림이 혼합물의 이슬점 이상의 공급물 온도에서 증기 형태로 공급되는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 단계(d)에서, 생성물 스트림이 이의 이슬점 이상의 출구 온도에서 증기형태로 회수되는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 단계(d)에서, 생성물 스트림이 스트림의 이슬점 이하의 출구 온도에서 액체 및 증기의 혼합물로서 회수되는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 증기 혼합물중의 수소 함유 기체 : 수소화가능한 물질의 몰 비가 약 200 : 1 내지 약 1000 : 1인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 수소화 가능한 물질이 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 포함하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 수소화 가능한 물질이 말레산, 푸마르산, 숙신산 및 이들의 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 C₄ 디카복실산의 디알킬 에스테르로부터 선택된 디에스테르를 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 디에스테르가 디메틸 또는 디에틸 말레에이트를 포함하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 수소화 가능한 물질이 C₈-C₁₈ 지방산의 모노에스테르를 포함하는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 수소화 가능한 물질이 n-부티르알데히드, n-발레르알데히드, 2-에틸-헥센-2-알, 2-프로필헥트-2-엔알 및 4-메톡시카보닐사이클로헥실카복스알데히드로부터 선택된 알데히드를 포함하는 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 수소화 반응 영역으로의 공급물 온도가 약 100 내지 약 350℃인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 공급물 온도가 약 200 내지 약 260℃인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 수소화 반응 영역으로의 공급 압력이 약 150psia(약 10.34bar) 내지 약 2000psia(약 137.90bar)인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 수소화 반응 영역으로의 공급 압력이 약 450psia(약 31.03bar) 내지 약 1000psia(약 68.95bar)인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 촉매가 환원된 산화구리/산화아연 촉매, 환원된 망간 촉진된 구리 촉매, 환원된 구리 크로마이트 촉매, 환원 촉진된 구리 크로마이트 촉매, 백금 촉매 및 팔라듐 촉매로부터 선택되는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 촉매가 환원된 망간 촉진된 구리 촉매, 환원된 구리 크로마이트 촉매 및 환원 촉진된 구리 크로마이트 촉매로부터 선택되는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 촉매가 약 15중량% 이하의 바륨, 망간 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 촉진제를 포함하는 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 촉매가 산화아연, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미나, 실리콘 카바이드, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 지지체상에서 적어도 부분적으로 지지되는 방법.

청구항 19

제5항에 있어서, 수소화 가능한 물질이 약 0.05 내지 약 4.0h⁻¹의 시간 기준 액공간 속도에 상응하는 속도로 공급되는 방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 촉매의 총 표면적이 약 35m²/g 이상이고, 촉매 총 표면적의 약 60% 이상이 약 7 내지 약 40nm의 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 촉매의 총 표면적이 약 40m²/g 이상이고, 촉매 총 표면적의 약 70% 이상이 약 7 내지 약 40nm의 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 방법.

청구항 22

(a) 총 표면적이 약 20m²/g 이상이고, 공극 체적의 50% 이상이 약 40nm 미만의 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 공극 크기 분포를 가지며, 총 표면적의 50% 이상이 약 7 내지 40nm의 크기 범위를 갖는 공극에 의해 제공되는 표면적 분포를 갖는 과립형 수소화 촉매 충전물을 수소화 반응 영역에 제공하는

단계,

(b) 수소 및 디알킬 사이클로헥산디카복실레이트를 함유하는 혼합물의 공급물 스트림을 수소화 반응 영역에 공급하는 단계,

(c) 수소화 반응 영역을 약 150 내지 약 350℃ 의 온도 및 약 150psia(약 10.34bar) 내지 약 2000psia(약 137.90bar)의 압력으로 유지시키는 단계, 및

(d) 사이클로헥산디메탄올을 포함하는 생성물 스트림을 수소화 반응 영역으로부터 회수하는 단계를 포함하는 사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 사이클로헥산디메탄올이 1,4-사이클로헥산디메탄올이며, 디알킬 사이클로헥산디카복실레이트가 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트이고, 수소화 반응 영역의 온도는 약 200 내지 약 260℃로, 압력은 약 450psia(약 31.03bar) 내지 약 1000psia(약 68.95bar)로 유지시키며, 촉매는 환원된 형태의 구리 크로마이트, 축진된 구리 크로마이트 및 망간 축진된 구리 촉매로부터 선택되는 방법.

도면

도면1

