

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> C07C 29/136 C07C 35/08		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2001년02월 15일 10-0282373 2000년 11월 28일
(21) 출원번호	10-1994-0000129	(65) 공개번호	특 1995-0017893
(22) 출원일자	1994년01월06일	(43) 공개일자	1995년07월20일
(30) 우선권주장	9324782.3 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 노스 클리프트 스페니머어 커크 메링트 브랜드 뷰 2		
	마이클안소니우드		
	영국 클리브랜드 티에스 7 키치게이 1 미들스브로우 년토프 우트 9		
	필립헨리도날드 이스트랜드		
	영국 미들섹스 티더블유 11 로오드 26 취테딩톤 엘르레이		
	마이클월리암마살터크		
	영국 런던 에스더블유 16 1큐엘 리진데일 로오드 5		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

심사관 : 박길채

(54) 하이드록실 화합물의 제조방법

요약

본 발명은

- (a) 과립상의 불균질한 에스테르 수소화 촉매 충전물을 함유하는 수소화 영역을 제공하고;
- (b) 당해 수소화 영역에 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 락톤 및 둘 이상의 이들의 혼합물중에서 선택된 수소화가능한 물질 및 수소를 함유하는 증기상 공급 스트림을 당해 혼합물의 이슬점 이상의 주입 온도에서 공급하며;
- (c) 당해 수소화 영역을 에스테르의 효과적인 수소화에 공헌하는 온도 및 압력 조건하에서 유지시킨 다음,
- (d) 당해 수소화 영역으로부터 알콜 및 디올중에서 선택된 하이드록실 화합물을 함유하는 2상 생성물 스트림을 당해 생성물 스트림의 이슬점 온도 미만의 배출온도에서 회수함을 특징으로 하여, 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 락톤 및 둘 이상의 이들의 혼합물 중에서 선택된 상응하는 수소화가능한 물질을 수소화시켜 알콜 및 디올중에서 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

바람직한 방법에서, 수소화가능한 물질은 디메틸 사이클로헥산디카복실레이트를 포함한다.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

하이드록실 화합물의 제조방법

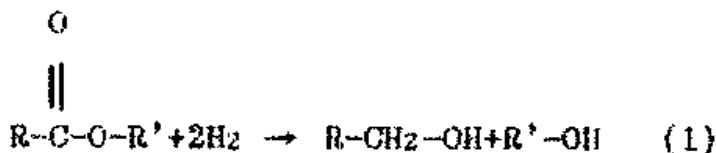
[도면의 간단한 설명]

제1도는 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 수소화시킴으로써 단일 수소화 영역에서 1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하기 위한 실험 기구를 단순한 흐름도로써 도시한 것이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르 및 이들 둘 이상의 혼합물 중에서 선택된 상응하는 수소화가능한 물질을 수소화시켜 알콜 및 디올 중에서 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

카복실산의 모노에스테르를 수소화, 더욱 바람직하게는 가수분해시켜 알코올을 제조하는 방법은 공지되어 있다. 당해 반응은 다음과 같이 요약될 수 있다.



문헌[참조 : "Catalytic Hydrogenation" by M. Freifelder, published by John Wiley and Sons Inc. (1978) at page 129]에는 선택된 촉매가 비록 촉진된 아크롬산구리라고 기술되어 있다. 존 윌리 및 선즈 인코포레이티드(John Wiley and Sons Inc.)에 의해 발행된 문헌[참조 : "Organic Reactions", Vol. 8 (1954)]에서, 제1장은 호모 아드킨즈(Homer Adkins)에 의해 저술되었으며 "에스테르의 알코올로의 촉매적 수소화"로 명명되었다. "아크롬산구리" 촉매는 보다 정확하게는 산화구리와 아크롬산구리의 대략적인 동물 혼합물, 즉  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 로서 기술되어 있다. 또한, 문헌[참조 : Krik-Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology" (Third Edition), Volume 1, page 733 to 739]을 참조할 수 있다.

에스테르를 수소화시켜 알코올을 수득하는 방법을 기술하고 있는 특허원에는 미합중국 특허 제2040944호, 제2079414호 및 제2091800호, 및 프랑스공화국 특허 제 1276722호가 포함된다.

특정한 에스테르 및 디에스테르를 증기상으로 수소화시키는 방법은 공지되어 있다. 예를 들면, 에스테르를 증기상 수소화시키기 위해 환원된 산화구리/산화아연 촉매를 사용하는 방법이 제안되어 있다. 이와 관련하여, GB-B 제2116552호를 참조한다. 또한, WO-A 제90/8121호도 관련이 있다.

또한, 말레산, 푸마르산, 석신산 또는 2개 이상의 이들의 혼합물의 디메틸 또는 디에틸 에스테르와 같은 디카복실산의 에스테르를 촉매 수소화시켜 디올(예 : 부탄-1,4-디올)을 제조하는 방법도 공지되어 있다. 이러한 방법은, 예를 들면, GB-A 제1454440호, GB-A 제 1464263호, DE-A 제 2719867호, 미합중국 특허 제 4032458호 및 미합중국 특허 제 4172961호에 기재되어 있다.

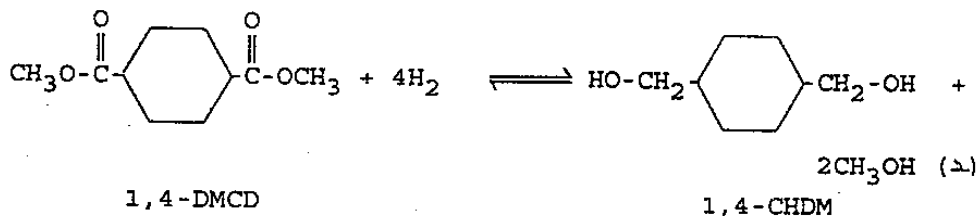
말레산, 푸마르산, 석신산 및 2개 이상의 이들의 혼합물로부터 선택된  $\text{C}_4$  디카복실산의 디에스테르, 전형적으로 디알킬 에스테르를 증기상 수소화시켜 부탄-1,4-디올을 제조하는 방법이 제안된 바 있다. 이러한 방법에 있어서, 디에스테르는 편리하게는 디메틸 또는 디에틸 말레이트, 푸마레이트 또는 석시네이트와 같은 디( $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알킬)에스테르이다. 이러한 방법에 대한 추가의 설명은 미합중국 특허 제4584419호, EP-A 제 0143634호, WO-A 제 86/03189호, WO-A 제 86/07358호 및 WO-A 제 88/00937호에서 발견할 수 있다.

상기한 증기상 공정 모두에 있어서, 모든 에스테르 또는 디에스테르의 증기압은 디메틸 1,4-사이클로헥산 디카복실레이트 및 1,4-사이클로헥산디메탄올의 증기압에 비해 매우 높다.

상업적으로 중요한 또 다른 디올은 1,4-사이클로헥산디메탄올이다. 당해 화합물은 테레프탈산과 반응시켜 고중합체성 선형 촉합 중합체를 제조하는데 사용되고 특정한 폴리에스테르 및 폴리에스테르 아마이드의 제조시 중간체로서 유용하다. 이러한 목적을 위해 1,4-사이클로헥산디메탄올을 사용하여 방법은, 예를 들면, 미합중국 특허 제 2901466호에 기재되어 있다. 당해 문헌에는 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트의 트랜스 이성체의 융점(315 °C 내지 320 °C)이 상응하는 시스 이성체의 융점(260 °C 내지 267 °C)보다 높은 것으로 기재되어 있다.

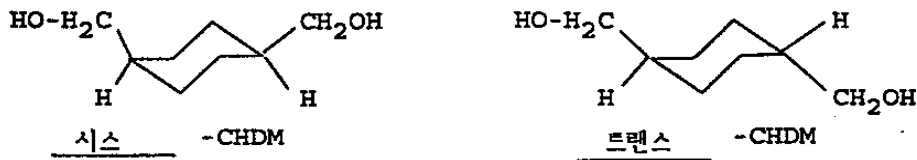
1,4-사이클로헥산디메탄올(헥사하이드로테레프탈릴알코올)을 제조하는 한가지 방법은 미합중국 특허 제 2105664호의 실시예 3에 기재되어 있는 것과 같이, 3,000psia(약 206.84 bar) 및 255 °C 온도에서 아크롬산구리 촉매의 존재하에 슬러리상 반응기속에서 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트(디메틸 헥사하이드로테레프탈레이트)를 수소화시키는 방법을 포함한다. 수율은 77.5%이다.

디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트(DMCD)에서 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM)로의 수소화는 하기 반응도식(2)로 나타낸다 :



1938년에 허여된 미합중국 특허 제2105664호 이후로 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 관련된 알코올을 제조하는 다수의 방법이 공개되어 왔다. 이들 방법은 상술한 수소화 반응을 액상으로 수행하는 방법에 주로 집중되어 왔다. 시스-/트랜스-이성체 선택성(미합중국 특허 제 2917549호, GB-A 제 988316호 및 미합중국 특허 제 4999090호), 촉매 유형(GB-A 제 988316호 및 미합중국 특허 제 3334149호) 및 설비 작동 조건(미합중국 특허 제 5030771호)은 통상적인 분야에 이미 공지되어 있다.

디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 수소화에서, 제조된 CHDM의 2개의 기하학적 이성체는 하기와 같다:



생성된 1,4-사이클로헥산디메탄올 생성물은 융점이 상이한 이들 이성체 2개의 혼합물이다. 마셀 데커 인코포레이티드(Marcel Dekker, Inc)에 의해 출판되고 메나켄 루이스(Menachem Lewis) 및 엘리 엠. 피어스(Eli M. Pearce)에 의해 발행된 "섬유 화학(Fiber Chemistry)"의 제 9면에는 다음과 같은 내용이 보고되어 있다 : "지환족 에스테르[즉, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트] 및 지환족 디올[즉, 1,4-사이클로헥산디메탄올] 모두는 결합파괴(bond rupture) 없이 상호전환되지 않는 2개의 이성체 형태(시스 ..... 및 트랜스 .....)로 존재한다". 다음 면에서는 뒤이어 다음과 같이 계속 서술하고 있다 : "많은 중합체 및 섬유 특성은 [시스- : 트랜스-]비에 의존하므로 [1,4-사이클로헥산디메탄올]에 있어서 [시스- : 트랜스-]비의 조절은 중요하다."

1,4-사이클로헥산디메탄올의 시스-이성체의 융점은 43 °C이며 트랜스-이성체의 융점은 67 °C이다. 폴리에스테르 및 폴리에스테르-아미드에 있어서 융점이 높은 것이 바람직한 것으로 고려될 경우, 당해 폴리에스테르 및 폴리에스테르-아미드의 제조시 반응제로 사용하기 위해서는 융점이 더욱 높은 트랜스-이성체가 종종 시스-이성체 보다 바람직하다. 상기에서 알 수 있는 바와 같이, 통상적인 폴리에스테르의 트랜스-이성체(예 : 트랜스-폴리사이클로헥실메틸 테레프탈레이트)가 시스-이성체보다 융점이 더욱 높다. 이와 같이, 예를 들면, 미합중국 특허 제 5124435호에는 트랜스 이성체 함량이 80몰% 이상이고 내열성이 높은 폴리에스테르 공중합체인 1,4-사이클로헥산디메탄올이 기술되어 있다. 시스-1,4-사이클로헥산디메탄올 보다 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올이 바람직한 또한 미합중국 특허 제 2917549호, 미합중국 특허 제 4999090호 및 GB-A 제 988316호에 기술되어 있다.

디메틸 테레프탈레이트의 단단계 수소화에 의한 1,4-사이클로헥산디메탄올의 액상 제조방법은 미합중국 특허 제 3334149호에 기술되어 있다. 이 방법에서는 팔라듐 촉매를 사용하여 디메틸 테레프탈레이트를 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트로 수소화시키고, 이어서 액상 아크로산구리 촉매를 사용하여 상기 디에스테르의 1,4-사이클로헥산디메탄올로의 수소화를 촉매화시킨다. 상기 특허 명세서의 실시예 1에 기술된 방법에서 당해 방법의 제2단계에 소요되는 체류시간은 약 40 내지 50분이다. 미합중국 특허 제 3334149호에서 권장된 아크로산구리 촉매의 활성은 긴 체류시간을 필요로 하게 만든다.

미합중국 특허 제 3334149호에 기술된 바와 같이 1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하기 위한 액상 방법에 있어서, 1,4-사이클로헥산디메탄올 생성물의 트랜스- : 시스-이성체 비는 평형치를 이루려는 경향이 있다. 이 평형치는 다양하게 보고되어 왔으며 약 2.57:1(트랜스- : 시스- 1,4-사이클로헥산디메탄올)(GB-A 제 988316호에서 보고) 내지 약 3:1(미합중국 특허 제 2917549호에서 보고)일 수 있다. 그러나, 출발물 질인 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트는 일반적으로 시스- 및 트랜스- 이성체의 혼합물로서 시판되며 이 시판 제품에는 시스-이성체가 더욱 우세하게 존재한다. 이와 같이, 통상적인 시판 등급의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 트랜스- : 시스- 이성체의 비는 약 0.5:1 내지 약 0.6:1이다.

1,4-사이클로헥산디메탄올의 제조를 위한 임의의 방법에서 덜 바람직한 시스-1,4-사이클로헥산디메탄올 이성체가 과량으로 존재하는 문제를 다루기 위한 시도는 사이클로헥산 디메탄올의 시스- 이성체에서 이의 트랜스- 이성체로의 이성체화에 초점이 맞추어져 왔다.

미합중국 특허 제 2917549호에는 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 칼슘 또는 알루미늄과 같은 저 원자량 금속의 알콕사이드의 존재하에 200 °C 이상의 온도에서 시스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 가열함을 특징으로 하여, 시스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올로 이성체화시키는 방법이 기술되어 있다. 그러나, 미합중국 특허 제 2917549호의 방법은 초기의 시스-/트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올 수소화 생성물을 수소화 영역으로부터 회수하여 질소 대기하에 금속 알콕사이드 촉매 존재하에 200 °C 이상의 온도에 적용시키는 2-단계 방법을 필수적으로 포함한다. 미합중국 특허 제 2917549호에서 교시하고 있는 방법을 수행하기 위해 고안된 설비와 관련한 자본 및 작동 비용이 많기 때문에 바람직하지 않다. 이와 같은 설비의 또다른 단점은 이성체화 영역내에서 촉매로서 금속 알콕사이드를 사용하는 것이 매우 위험하다는 것이다. 이와 같은 촉매는 미합중국 특허 제 2917549호의 실시예 11의 교시에 따르면, 구리/크롬 또는 라니 니켈 촉매와 같은 수소화 촉매를 사용하는 통상적인 수소화 조건하에서는 수행되지 않는 것으로 보고된 이성체화의 수행을 요한다는 점이다. 더욱이, 단계들이 금속 알콕사이드 촉매에 의한 생성물의 오염을 방지할 것을 요구한다.

미합중국 특허 제 4999090호에서는 150°C 내지 200°C의 온도 및 1mmHg 내지 50mmHg(1.33 mbar 내지 66.5 mbar)의 압력에서 알칼리 금속 하이드록사이드 또는 알콕사이드의 존재하에 증류시켜 시스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 이성체화시키는 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 미합중국 특허 제 2917549호의 단점과 매우 유사한 단점을 지닌다.

GB-A 제 988316호에서는 디메틸 헥사하이드로테레프탈레이트(즉, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트)의 시스- 및 트랜스- 이성체의 혼합물을 Cu/Zn 촉매의 존재하에 승온 및 승압에서 수소화시키는 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 제조방법을 교시하고 있다. 트랜스-1,4-디메틸올사이클로헥산(즉, 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올)은 반응 생성물로부터 결정화에 의해 분리시킨 다음 시스-1,4-사이클로헥산디메탄올이 풍부한 잔류 생성물을 수소화 영역에 재순환시켜 시스-/트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올 혼합물로의 이성체화가 수행되도록 한다. 상기 재순환 공정을 반복하여 트랜스-이성체를 실질적 과량으로 함유하는 1,4-사이클로헥산디메탄올 생성물을 수득할 수 있다. 그러나, GB-A 제 988316호에 따른 방법은 재순환된 시스-이성체가 풍부한 생성물이 수소화 영역으로 재-도입시 새로이 도입된 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트와 합해지도록 하는 조건하에서 수행함이 더욱 바람직하다. 수소화 영역으로 시스-이성체를 재순환시키는 효율성은 주로 수소화 및 이성체화 촉매 작용 모두를 지닌 구리/아연 촉매의 이중 작

용의 결과이다. 열역학적 원리로부터 기대되는 바와 같이, 시스-이성체를 많이 함유하는 혼합물을 수소화 영역에 재순환시키는 경우 이성체화 작용이 가장 효과적이다. 그러나, 이러한 방법으로 시스-이성체를 재순환시키면, 매우 심각한 조건하에서 수소화 반응을 수행함으로써 형성될 수 있는 1-메틸-4-하이드록시메틸사이클로헥산과 같은 원하지 않는 부산물의 형성과 같은 새로운 문제를 야기하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 부산물의 형성을 최소화하기 위해서는, GB-A 제 988316호[참조 예 : GB-A 제 988316호의 제 2면의 55 내지 79행]의 교시에 따라서, 수소화 영역을 "비교적 온화한 조건"하에서 작동시킬 수 있다. 그러나, 이러한 온화한 조건은 수소화 영역을 통과하는 경우, 현저한 양의 디메틸 헥사하이드로테레프탈레이트(디메틸-1,4-사이클로헥산디카복실레이트)가 전환되지 않고 잔존하게 되는 결과로 인하여 디메틸-1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 전환 수행을 감소시킨다. "비교적 온화한 조건"이란 용어는 GB-A 제 988316호의 제 2면, 26 내지 32행에 따른, 200 °C 이상, 바람직하게는 240 °C 내지 300 °C의 온도 및 200 내지 300 기압(202.65 bar 내지 303.98bar)을 의미한다. 이와 같은 승온에서의 고압의 사용은 위험할 수 있으며, 더우기 이와 같은 극도의 압력에서 견딜 수 있도록 건축된 특수한 합금의 두꺼운 벽 및 플랜지로 이루어진 반응기를 필요로 한다. 따라서, 이 방법은 GB-A 제 988316호에서 기술된 바와 같은 고압에서 작동하기 위한 설비를 건축하는데 비용이 많이 든다. 더욱이, 200 기압(202.65bar) 이상에서 작동하는 설비를 작동시키는 것은 매우 위험하며, 설비의 설치 비용외에 작동 비용과 관련하여 매우 고가이다. 상기 설치 비용중 상당 비용은 통상적으로 시판되는 고압의 수소화 설비를 작동시키는 경우 고려해야하는 엄격한 안정성 예방과 관련되어 있다. 또한, 기체상 스트림을 이와 같은 고압으로 압축시키고 이를 설비를 통해 순환시키는데 있어서도 비용이 많이 든다.

심지어 300°C의 온도에서 "기상"을 사용하는 참조 문헌(참조: GB-A 제988316호 제1면 84행)이 있긴 하지만, 시스- 및 트랜스-디메틸 헥사하이드로테레프탈레이트 모두는 실시예에서 기술된 수소:에스테르 비에서 200 내지 300 기압(202.65bar 내지 303.98bar)의 압력에서 액상으로 존재한다. 즉 GB-A 제988316호의 각각의 실시예에서는 액상 조건이 사용된다. 재순환 공정에서 사용되는 바와 같이 디메틸 헥사하이드로테레프탈레이트(즉, 1,4-디메틸 사이클로헥산디카복실레이트), 및 메탄올을 함유하는 공급 혼합물을 사용하는 실시예 4에 따르면, 수소화 생성물중 디올중에 존재하는 이성체는 트랜스- 이성체가 약 72%이고, 시스- 이성체가 약 28%인, 즉 트랜스-: 시스-의 비가 약 2.57:1인 평형 혼합물로 언급되어 있다.

에스테르, 디에스테르 또는 락톤 공급물의 수소화는 통상적으로 발열반응이다. 액상 반응에서는 공급물을 통상적으로 불활성 희석제로, 편리하게는 재순환 생성물 하이드록실 화합물로 희석시키며 촉매는 액체를 사용하여 전체적으로 습윤시킨다. 희석제는 열 흡수장치로서 작용하여 수소화 반응의 발열 특성에 기인한 촉매의 손상 위험을 예방하는 데 일조한다.

전형적인 증기상 수소화 공정에 있어서, 불포화 유기 화합물 즉, 에스테르, 디에스테르 또는 락톤은 통상 뜨거운 수소-함유 기체로 직접 증발시켜 증기상 혼합물을 수득하고, 이를 추가로 가열하거나 더욱 뜨거운 수소-함유 기체로 희석하여 이의 온도를 이슬점 이상으로 상승시킬 수 있다. 통상적으로, 촉매와 접촉하는 증기상 혼합물의 온도는 이의 이슬점 이상, 예를 들면, 기체와 증기의 혼합물이 연무 또는 필름으로써 액체에 침착되는 온도 이상이 되게하는 것이 필수적이다. 이러한 이슬점의 액체는 통상 촉매가능한 증기상 성분 뿐만 아니라 용해된 기체를 통상적인 증기/액체 기준을 만족시키는 농도로 함유할 것이다. 이는 출발 물질, 중간 생성물, 부산물 및/또는 최종 수소화 생성물을 포함할 수 있다. 일반적으로 공정이 작동되어 증기상 공급 혼합물의 온도가 이의 이슬점 이상, 예를 들면, 이의 이슬점 보다 약 5°C 내지 약 10°C 가 높게 된다. 또한, 액체의 소적, 특히 불포화 유기 화합물이 풍부한 소적이 촉매와 접촉하는 것을 방지하는 것이 바람직한데, 그 이유는 촉매에 대한 손상이 기계적 강도의 손실, 반응의 발열 특성으로 인해 소결이 유도되어 화학적으로 효과적인 촉매 표면적(특히, 구리-함유 촉매의 경우에 있어서)을 손실시키는 촉매의 표면적 및 촉매의 동공내에 열점의 형성, 또는 펠렛의 동공내에서 폭발 기화로 인한 촉매 펠렛의 붕괴로부터 초래될 수 있기 때문이다.

따라서, 본 발명의 목적은 실질적으로 좀 더 안전하게 작동할 수 있으며 비교적 낮은 압력에서 경제적으로 수행할 수 있는, 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 에스테르, 락톤 및 둘 이상의 이들의 혼합물중에서 선택된 상응하는 수소화가능한 물질을 수소화시켜 알콜 및 디올중에서 선택된 하이드록실화 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 수소화 단계에서 트랜스-: 시스- 이성체의 비가 통상적인 수소화 방법에 의해 수득될 수 있는 것보다 더 높은 사이클로헥산디메탄올 생성물을 직접 수득하는, 디메틸 사이클로헥산디카복실레이트의 수소화에 의한 사이클로헥산디메탄올의 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 극도의 수소화 조건 또는 독립된 이성체화 단계의 사용을 필요로 하는 상술한 선행 기술의 방법에서 높은 설치 및 작동 비용을 피하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 시스- 및 트랜스- 이성체의 혼합물이 1,4-사이클로헥산디메탄올의 시스- 및 트랜스- 이성체의 혼합물로 높은 전환도 및 높은 선택성으로 신속하게 반응하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 따르면,

(a) 과립상의 불균질한 에스테르 수소화 촉매 충전물을 함유하는 수소화 영역을 제공하고,

(b) 수소화 영역에 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노 에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 락톤 및 둘 이상의 이들의 혼합물중에서 선택된 수소화가능한 물질 및 수소를 함유하는 증기상 공급 스트림을 이 혼합물의 이슬점 이상의 주입 온도에서 공급하며,

(c) 에스테르의 수소화 수행에 공헌하는 온도 및 압력 조건으로 수소화 영역을 유지시킨 다음,

(d) 수소화 영역으로부터 알콜 및 디올중에서 선택된 하이드록실 화합물을 함유하는 2상 생성물 스트림을 생성물 스트림의 이슬점 온도 미만의 배출온도에서 회수함을 특징으로 하는, 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 락톤 및 둘 이상의 이들의 혼합물중에서 선택된 상응하는 수소화가능한 물질을 수소화시켜 알콜 및 디올중에서 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 수소화시키는 경우, 출발 물질, 즉 디메틸 1,4-사이

클로hexan 디카복실레이트의 생성물, 즉 1,4-사이클로hexan디메탄올로의 전환이 실질적으로 완전한 전환을 일으키는데 불과 수초만을 요하면서 사용된 수소화 조건하에서 매우 급속하게 진행될 뿐만 아니라 수소화 영역의 통과시 일어나는 1,4-사이클로hexan디메탄올의 이성체화도 상당히 급속하게 진행된다는 놀라운 사실에 근거하고 있다. 이것은 2개의 독립된 반응을 포함하고 있기 때문에 놀라운 발견이다. 이와 같이, 예를 들어, 수소화가능한 물질이 트랜스-: 시스-이성체 비가 약 1:1 미만, 예를 들어, 약 0.5:1 내지 약 0.6:1인 시스-가 풍부한 디메틸 1,4-사이클로hexan 디카복실레이트를 포함하는 경우, 높은 트랜스-: 시스- 1,4-사이클로hexan디메탄올 비, 전형적으로 약 2.0:1 이상 약 3.84:1 이하의 비 뿐만 아니라 디알킬 1,4-사이클로hexan 디카복실레이트의 1,4-사이클로hexan디메탄올의 거의 완전한 전환을 수소화 영역내에서 반응 혼합물을 약 1분 미만의 체류시간, 통상적으로는 약 2 내지 약 15초 범위의 체류시간 동안 체류시킴으로써 수득할 수 있다. 이 체류시간은 미합중국 특허 제 3334149호의 실시예 1에서 사용된 체류시간이 40 내지 50분인 당해 분야에서 권장되는 긴 체류시간과 완전히 대조적이다.

본 발명의 방법은 필수적으로 액체가 없는 증기상 형태로 수소화 영역에 공급되는 공급 스트림을 사용하는 증기상 공급 조건을 이용하여 수행한다. 따라서 공급 스트림은 상기 혼합물의 이슬점 이상의 주입 온도에서 수소화 영역에 공급된다. 그러나, 출발물질로서 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트를 사용하는 경우, 생성물인 1,4-사이클로hexan디메탄올은 출발물질인 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트보다 덜 휘발성이다. 공급 스트림의 공급 온도가 이의 이슬점에 충분히 인접하지 못하므로 1,4-사이클로hexan디메탄올이 풍부한 액체의 축합이 촉매위에서 일어날 수 있다. 1,4-사이클로hexan디메탄올이 풍부한 액체중에 존재하는 임의의 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트의 수소화 열은 1,4-사이클로hexan디메탄올의 열 흡수 효과에 의해 흩어질 수 있기 때문에 촉매위에서의 1,4-사이클로hexan디메탄올이 풍부한 액체의 이와 같은 축합은 본 발명의 방법에 유해하지 않다. 그러나, 증기상 공급 조건의 이점이 인지되지 않을 경우, 촉매 베드(bed)의 주입구 말단에서 공급 스트림을 이의 이슬점 이상의 공급온도에서 존재하도록 함이 필수적이다. 본 발명의 방법에서 증기상 공급 조건의 사용은 액상 작동의 방법과 비교할때, 일반적으로 낮은 작동압을 사용할 수 있으므로 유리하다. 이 방법은 일반적으로 설비의 설치비용 뿐아니라 작동비용에 있어 현저하고 유리한 효과가 있다.

수소화 영역내에서 수소화가능한 물질은 상기 반응 도식(2)에 의해 예시된 바와 같이, 매우 신속한 수소화를 거쳐 하이드록실 화합물을 생성한다. 편의상 이후 설명은 주로 디메틸 사이클로hexan디카복실레이트를 사이클로hexan디메탄올로 수소화시키는 것으로 한정될 것이다. 그러나, 다른 에스테르, 디에스테르 또는 락톤이 본 발명의 교시내용에 따라 디메틸 사이클로hexan디카복실레이트를 대체할 수 있음이 당해 분야의 전문가들에게는 명백할 것이다.

수소화가능한 물질이 디메틸 사이클로hexan디카복실레이트를 포함하는 경우, 추가의 이성체화 반응은 수소화 조건하에서 수행된다. 따라서, 시스-디메틸 사이클로hexan디카복실레이트중에 풍부한 수소화가능한 물질은 출발 에스테르의 트랜스 함량보다 이의 트랜스 이성체의 함량이 보다 많은 사이클로hexan 디메탄올 생성물을 생성시키는 경향이 있다. 시스-가 풍부한 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트를 수소화시키는 경우에 있어서, 본 발명자들은 생성물 혼합물중에 존재하는 1,4-사이클로hexan디메탄올의 트랜스-이성체 : 시스- 이성체 비가 대략 3.84:1로 높을 수 있다는 것을 밝혀냈다. 이러한 비는 낮은 전환시 액상 반응 조건하에서 성취되는 것으로 보고된 2.57:1 내지 3:1의 비보다 훨씬 더 높다.

특히 바람직한 방법에서, 디메틸 사이클로hexan디카복실레이트는 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트이며 단계(d)의 생성물 스트림은 트랜스-: 시스-이성체의 비가 약 2:1 내지 약 3.84:1 이하, 더욱 바람직하게는 약 2.6:1 이상 3.84:1 이하인 1,4-사이클로hexan디메탄올 생성물이다. 이와 같이, 본 발명의 방법은 트랜스-: 시스-이성체의 비가 약 2:1 내지 약 3.84:1 이하, 예를 들면, 약 2.6:1 내지 약 2.7:1로 곱량인 1,4-사이클로hexan디메탄올 생성물의 1단계 제조를 가능케한다. 트랜스-: 시스-이성체의 비가 약 2.6:1 이상인 것이 바람직하다. 본 발명은 트랜스-: 시스-이성체의 비가 약 3.1:1 내지 약 3.84:1 이하, 예를 들어, 약 3.2:1 내지 약 3.7:1 이하인 1,4-사이클로hexan디메탄올 생성물의 1단계 제조를 가능케한다.

수소화 영역에 공급된 수소화가능한 물질은 사실상 순수한 시스-디메틸 사이클로hexan디카복실레이트, 트랜스-디메틸 사이클로hexan디카복실레이트 또는 이들의 혼합물을 임의의 비율로 포함할 수 있다. 상업적 등급의 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트에 있어서, 수소화가능한 물질중에 존재하는 시스 이성체에 대한 트랜스 이성체의 몰비는 전형적으로 약 0.5:1 내지 약 0.6:1이다.

본 방법을 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트의 수소화에 사용하는 것이 유리하긴 하지만, 본 발명의 방법을 어떠한 또는 모든 디메틸 1,2-사이클로hexan디카복실레이트, 디메틸 1,3-사이클로hexan디카복실레이트 또는 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트, 및 2개 이상의 이들의 혼합물의 수소화에 동등하게 잘 적용할 수 있음은 당해 분야의 숙련자들에게는 이해될 것이다.

또한, 본 발명에 사용되는 출발 물질은 다른 디에스테르, 예를 들면 탄소수 4 내지 약 12의 디카복실산의 디알킬(바람직하게는 디-(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 알킬))에스테르, 탄소수 4 내지 약 16의 락톤 및 탄소수 8 내지 약 18의 모노카복실산의 에스테르, 바람직하게는 탄소수 약 8 내지 약 18의 모노카복실산의 알킬 에스테르(예 : 메틸 또는 에틸 에스테르)이다. 본 발명의 공정에 사용할 수 있는 다른 수소화가능한 물질은 디알킬 말레이트, 푸마레이트 및 석시네이트, 예를 들면, 디-(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 알킬)말레이트, 푸마레이트, 및 부탄-1,4-디올을 제공하는 석시네이트 뿐만 아니라 각각 부탄-1,4-디올 및 hexan-1,6-디올을 제공하는 감마-부티롤락톤 및 에피실론-카프로락탐을 포함한다. 또한, 수소화가능한 물질로써 글루타르산, 아디프산 및 아젤라산의 디알킬 에스테르, 특히 이들의 메틸 및 에틸 에스테르 뿐만 아니라 카프르산, 올레산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 및 이들의 혼합물의 메틸 에스테르를 사용할 수도 있다.

본 발명의 방법으로 트랜스-: 시스-이성체 비가 액상 조건하에서의 통상적인 평형비를 증가하는 1,4-사이클로hexan디메탄올 생성물을 생성시킬 수 있다는 것은 놀라운 발견이다. 즉, 액상 조건하에서 통상적인 보고된 트랜스-: 시스-이성체 평형비가 바람직한 조건하에서는 약 3:1로 높을 수 있긴 하지만, 본 발명은 시스-가 풍부한 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트로부터 트랜스-: 시스-이성체비가 3.84:1로 높은 1,4-사이클로hexan디메탄올을 생성시키는 것을 가능케한다.

당해 분야의 편견으로는 구리를 함유하는 촉매가 낮은 작동압에서 단지 짧은 작동 수명 및 저활성을 지니는 것이었기 때문에, 본 발명의 방법을 목적하는 사이클로hex안디메탄올 생성물에 대한 높은 선택성 및 출발물질인 디알킬 사이클로hex안 디카복실레이트의 높은 전환율로 수개월 이하의 연장된 기간동안 수행할 수 있다는 것 또한 놀라운 것이다.

선행분야에서 디메틸 1,4-사이클로hex안디카복실레이트(디메틸 hex사하이드로테레프탈레이트)의 수소화가 상당한 양의 부산물을 제공하기 쉽다는 것은 자명하다. 즉 GB-A 제 988316호는 1-메틸-4-하이드록시메틸 사이클로hex안과 같은 원치않는 부산물의 형성으로써 야기되는 문제를 인지하고 있다. 본 발명의 방법을 작동시킴으로써, 대과량의 수소를 존재시키고 디메틸사이클로hex안디카복실레이트의 비교적 낮은 증기압과 비교하여 매우 높은 증기압의 수소를 사용함에도 불구하고, 반응이 디메틸 사이클로hex안디카복실레이트를 바람직한 생성물, 즉 사이클로hex안디메탄올로 매우 잘 전환시키면서 신속하게 진행되며, 또한 그 와중에도 생성물에 대한 선택성은 매우 높음으로 해서 부산물이 매우 낮은 수율로 생성된다는 것은 놀라운 일이다. 즉 바람직한 조건하에서 디메틸 사이클로hex안디카복실레이트의 사이클로hex안디메탄올로의 전환율은 사이클로hex안디메탄올에 대한 선택율을 96mol% 이상으로 유지시키면서도 98mol% 이상일 수 있다. 또한, 적합한 반응 조건하에서 1단계로 트랜스-:시스-이성체 비가 1:1 미만인 출발 물질 에스테르(디메틸 1,4-사이클로hex안디카복실레이트)를, 당해 분야에 보고된 가장 큰 평형치의 트랜스-:시스-이성체 비보다 훨씬 큰 값인, 트랜스-:시스-이성체 비가 1:1 이상이고 일반적으로 약 2.6:1 내지 약 3.84:1 만큼 높은 범위인 사이클로hex안디메탄올 생성물로 전환시키는 것이 가능하다는 것은 놀라운 발견이다. 또한, 이 전환이 비교적 낮은 작동 온도 및 압력에서 달성될 수 있는 것도 놀라운 발견이다.

산업적 설비에서 이 공정은 연속적으로 작동될 것이다. 이 공정은 각각이 불균질한 에스테르 수소화 촉매 충전물을 함유하며 병렬로 연결되어 있는, 2개 이상의 수소화 영역을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이들 영역 각각은 증기상 공급물 혼합물의 공급으로부터 독립적으로 분리할 수 있다. 즉 분리된 영역은 나머지 영역 또는 영역들, 예를 들면, 충전물이 재활성화되거나 대체될 수 있는 영역내에 우세하게 존재하는 조건들과는 실제적으로 상이한 조건에 적용시킬 수 있는 반면, 본 발명의 방법은 나머지 영역 또는 영역들 내에서 계속 수행될 수 있다. 이 배열은 또한 WO-A-제 91/01961호에 교시된 조건하에서의 작동을 가능케한다. 이 경우에는 병렬로 연결된 2개의 수소화 반응기가 사용된다. 새로이 제조한 촉매의 충전물을 사용하는 작동의 제1 상에서는 반응기의 단지 하나만이 사용되며, 나머지 하나는 수소중에 포함된 촉매를 지닌 정제 유형으로 존재한다. 촉매 활성이 어느 정도 감소되는 작동 기간 경과후 제2 반응기가 사용되는 한편, 제1의 반응기는 대기 상태에 놓이게 된다. 추가의 작동 기간 경과후 반응기 모두는 전체의 촉매 충전물이 교체되는 시간까지 번갈아 사용된다.

본 발명의 공정은 일반적으로 약 150℃ 이상 내지 약 350℃ 이하의 공급 온도에서 수행된다. 수소화 온도는 약 150℃ 내지 약 300℃, 가장 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 260℃ 범위가 바람직하다.

공급물 압력은 통상적으로 약 150psia(약 10.34bar) 내지 약 2,000psia(약 137.90bar)의 범위 이내이다. 그러나, 증기상 공급 조건을 이용하는 본 발명의 저압 공정의 장점 및 이점은 약 450psia(약 31.03bar) 내지 약 1000psia(약 68.95bar) 이하의 공급 압력을 사용하는 공정을 수행함으로써 가장 잘 인식된다.

본 공정은 증기상 공급물 스트림이 각 수소화 영역이 주입구 말단에서 이의 이슬점 이상이어서 디메틸 사이클로hex안 디카복실레이트 또는 기타의 수소화가능한 물질이 주입구 말단 또는 각각의 촉매 베드에서 증기상으로 존재하도록 함을 요구한다. 이것은 증기상 공급 혼합물의 조성을 조절함으로써, 선택된 작동 조건하에 입구 말단 또는 각각의 촉매 베드에서의 혼합물 온도가 작동압에서 항상 이의 이슬점 이상이 되도록 해야 함을 의미한다. 용어 "이슬점"은 기체 및 증기 혼합물이 곧 액체의 안개 또는 막으로 침착되는 온도를 의미한다. 이 이슬점 액체는 일반적으로 통상적인 증기/액체 기준을 만족시키는 농도로 증기 상외에 용해된 기체의 농축가능한 성분 모두를 함유할 것이다. 전형적으로 수소화 영역에 대한 증기상 공급 혼합물의 공급 온도는 작동압에서의 이의 이슬점보다 높은 약 5℃ 내지 약 10℃, 예를 들어, 약 20℃ 이하이다.

수소화가능한 물질이 공급 스트림중에 증기상으로 존재해야 하는 첫번째 이유는 수소화 반응이 통상 발열 반응이기 때문이다. 공급 스트림에서 증기상 상태로 사용함으로써 촉매와 접촉하는 하이드록실산 화합물 중에 풍부한 액상 액적의 손실 및 촉매의 동공내에서 국부적인 폭발 기화로 인해 "열점"의 성장 및 "미립자"의 형성의 위험을 최소화시킨다. 한편, 하이드록실 화합물중에 풍부한 액체는 하이드록실산 화합물이 사실상 불활성이기 때문에 응축시킬 수 있고 이의 존재는 이의 증발열이 수소화 반응중 국부적인 과량의 열을 소모하는데 도움을 주기 때문에 "열점"의 성장을 감소시키는데 도움을 준다.

본 발명의 공정에 사용하기 위한 증기상 혼합물을 형성시키는 편리한 방법은 수소화가능한 물질 또는 이의 용액을 뜨거운 수소-함유 기체의 스트림내로 분무시킴으로써 포화되거나 부분적으로 포화된 증기상 혼합물을 형성시키는 것이다. 다르게는, 이와 같은 증기상 혼합물은 뜨거운 수소-함유 기체를 수소화가능한 물질 또는 이의 용액을 통해 버블링(bubbling)시킴으로써 수득할 수 있다. 포화된 증기상 혼합물이 형성될 경우, 이것을 추가로 가열시키거나 더욱 뜨거운 기체로 희석시켜서 촉매와 접촉시키기 전에 부분적으로 포화된 증기상 혼합물을 생성시킬 수 있다.

상기 공정중에 사용된 수소-함유 기체는 새로이 제조된 구성(make-up) 기체 또는 구성 기체와 재순환 기체의 혼합물을 포함할 수 있다. 구성 기체는 약 70mol%이상의 수소, CO 및 CO<sub>2</sub>와 같이 임의의 소량 성분, 및 아르곤, 질소 또는 메탄과 같은 불활성 기체의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 구성 기체는 90mol% 이상, 더욱 바람직하게는 97mol% 이상의 수소를 함유한다. 구성 기체는 임의의 편리한 방법, 예를 들면 천연 기체의 부분적 산화 또는 스트림 재형성에 이어 수 기체 전환반응, 및 CO<sub>2</sub> 흡수후, 가능하게는 일부

잔류량 이상의 탄소 산화물을 메탄화함으로써도 수득할 수 있다. 압력 스윙 흡수(pressure swing absorption)는 고순도의 수소 구성 기체가 바람직한 경우에 사용될 수 있다. 기체 재순환이 공정에 이용된다면 재순환 기체는 일반적으로 수소화 영역으로부터 생성물 회수 단계 하부스트림중에서 완전히 응축되지 않는 수소화 반응 생성물 하나 이상을 소량 함유할 것이다. 예를 들어, 기체 재순환을 사용하는 디메틸 사이클로hex안디카복실레이트의 수소화에서, 기체 재순환 스트림은 소량의 메탄올을 함유할 것이다.

작동 압력에서 각각의 촉매 베드 또는 이의 입구 말단에서 이의 이슬점 이상으로 증기상 공급 스트림을 유지시키기 위해, 수소-함유 기체 : 수소화가능한 물질의 몰비는 바람직하게는 약 10:1 이상 약 8,000:1 이하, 더욱 바람직하게는 약 200:1 내지 약 1,000:1이다. 그러나, 놀랍게도 수소화가능한 물질로써 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 사용하면, 1,4-사이클로헥산디메탄올-풍부한 액체의 응축이 방지되도록 각각의 촉매 베드 또는 이의 모든 부분과 접촉하는 증기상 혼합물이 이의 이슬점보다 훨씬 높을 필요는 없는 것으로 밝혀졌다. 1,4-사이클로헥산디메탄올은 에스테르 출발물질인 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 보다 덜 휘발성이다.

수소화 촉매의 각각의 베드 또는 이의 입구 말단에서, 증기상 스트림은 기체 또는 수소를 함유하는 기체 이외에, 촉합 가능한(액화가능한) 분획의 주성분으로써 수소화가능한 물질을 함유하고, 다른 촉합가능한 성분은 임의의 재순환 기체 스트림 중에 존재하는 임의의 하이드록실 화합물이다. 수소화 촉매를 통해 통과하는 반응 혼합물에서 촉합가능한 분획중에 존재하는 수소화가능한 물질의 비율은 하이드록실 화합물의 양이 상응하게 증가함으로써 감소된다. 베드의 출구 말단 부근에서 수소화가능한 물질, 예를 들면, 디메틸사이클로헥산디카복실레이트의 양은 매우 낮은 수준, 예를 들면, 약 0.5mol% 이하로 떨어진다. 디메틸 사이클로헥산디카복실레이트의 잔류량에 대한 수소화의 발열은 비교적 작기 때문에, 촉매에 대한 위험성은 매우 작다. 생성물, 예를 들면, 1,4-사이클로헥산디메탄올로 주로 이루어진 액화가능한 물질의 촉합은 촉매 베드의 출구 말단에서 허용될 수 있다. 설비 작동의 이점은 1,4-사이클로헥산디메탄올의 휘발성이 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 휘발성 보다 낮기 때문에, 사이클로헥산디메탄올의 촉합을 방지하는 증기상 공급 스트림에서 이와 같이 높은 수소-함유 기체: 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 몰비를 사용할 필요가 없는데 있다. 설비 작동자는 생성물 및 출발물질 모두가 촉매 베드를 통해서 증기상에 잔류하는 증기상 공정에 필요한 몰비에 비해 감소된 기체: 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 몰비를 사용하기 때문에, 이렇게 많은 수소-함유 기체를 순환시킬 필요가 없다. 따라서 설비의 작동 비용을 감소시킬 수 있고 가열 및 냉각시킬 순환 기체가 적기 때문에 열 손실도 최소화할 수 있다.

본 발명의 공정을 증기상의 공급 스트림을 사용하여 작동한다해도, 수소화 영역에 대해서 수소화가능한 물질의 공급 속도를 수소화 촉매를 통과하는 공간 속도로서 나타내고 공간 속도를 액체 시간당 공간 속도로 나타내는 것이 편리하다. 따라서 수소화 촉매의 용적에 대해서 증기화 영역에 대한 수소화 가능한 물질의 액체 공급속도의 비로 공급 속도를 나타내는 것이 편리하다. 즉 수소화 촉매를 통과하는 수소화가능한 물질의 동등한 액체 시간당 공간 속도는 약 0.05 내지 약  $4.0h^{-1}$ 인 것이 바람직하다. 다시 말해서, 촉매의 단위 용적당 시간당 수소화가능한 물질의 약 0.05 내지 약 4.0단위 용적에 상응하는 속도 (즉, 약 0.05 내지 약  $4.0m^3/h$  /촉매의  $m^3$ )로 액체 수소화 가능한 물질을 증기상 영역에 공급하는 것이 바람직하다. 액체 시간당 공간 속도가 약  $0.1h^{-1}$  내지 약  $1.0h^{-1}$ 인 것이 더욱 바람직하다. 수소화가능한 물질이 주위 온도에서 고체인 경우, 예를 들면, 트랜스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 사용하는 경우, 충분히 가열하여 용융시키거나 적합한 불활성 용매에 용해시킬 필요가 있으며, 후자의 경우 액체 시간당 공간 속도를 측정함에 있어서는 용매를 무시한다.

수소화 영역을 통과하는 증기상 공급 스트림의 이동속도가 증기화 영역에 대한 불포화 유기 화합물의 공급 속도 및 수소-함유 기체: 수소화가능한 물질 몰비에 의존할 것이라는 사실은 당해 분야의 숙련자에게 명백할 것이다.

본 발명의 방법에 있어서, 생성물 스트림은 단계 (d)에서 수소화 영역의 하부스트림 말단으로부터 2상 혼합물, 즉 증기 함유 기체와 액체의 혼합물로서 회수된다. 전형적으로 이 혼합물은 작동 압력에서 이의 이슬점보다 약 0 내지 약 20 °C, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 °C 낮은 배출온도에서 촉매 베드 또는 최종 촉매 베드를 배출시킨다.

디메틸 1,4-사이클로헥산-디카복실레이트는 고순도 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트, 공업 등급의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트, 시스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 또는 트랜스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트로서 시판중이다. 본 발명의 방법에 바람직한 공급물은 고순도로서 공업 등급의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트이고, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 시스- 및 트랜스- 등급은 이들의 제조과정중에 추가의 정제 단계를 필요로 한다.

본 발명의 방법중에 사용된 과립상 촉매는 에스테르가 상응하는 알콜 또는 알콜의 혼합물로 수소화되거나 가수소분해되는 것을 촉진할 수 있는 어떠한 촉매일 수 있다. 이것은 어떠한 적합한 유형, 즉 펠렛, 환 또는 새들로 형성될 수 있다.

대표적인 에스테르 수소화 촉매는 구리-함유 촉매 및 제 VIII족 금속-함유 촉매를 포함한다. 적합한 구리-함유 촉매의 예에는 알루미늄 상 구리 촉매, 촉진제가 있거나 없는 환원된 구리 산화물/아연 산화물 촉매, 망간 촉진된 구리 촉매 및 촉진제가 있거나 없는 환원된 아크롬산구리 촉매가 포함되는 반면, 적합한 VIII족 금속-함유 촉매에는 백금 촉매 및 팔라듐 촉매가 포함된다. 적합한 구리 산화물/아연 산화물 촉매 전구체에는 Cu:Zn 중량비가 약 0.4:1 내지 약 2:1 범위인 CuO/ZnO 혼합물이 포함된다. 이의 예에는 DRD 92/71로 나타내어지는 촉매 전구체가 있다. 촉진된 구리 산화물 /아연 산화물 전구체에는 Cu:Zn 중량비가 약 0.4:1 내지 약 2:1 범위이고 바륨, 망간 또는 바륨과 망간의 혼합물 약 0.1중량% 내지 약 15중량%를 사용하여 촉진되는 CuO/ZnO 혼합물이 포함 된다. 이와 같이 촉진된 CuO/ZnO 혼합물에는 DRD 92/92의 상표명하에 시판되는 Mn-촉진된 CuO/ZnO 전구체가 포함된다. 적합한 아크롬산구리 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 상품명 PG 85/1 하에 시판되는 전구체이다. 촉진된 아크롬산구리 전구체는 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 0.1중량% 내지 약 15중량%로 촉진되는 아크롬산구리 전구체가 포함된다. 망간 촉진된 구리 촉매 전구체의 Cu:Mn 중량 비는 통상적으로 약 2:1 내지 약 10:1이며 알루미늄 나 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 상표명인 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 소재)로부터 입수가능하다.

사용하기 위해 고려될 수 있는 다른 촉매에는 피. 에스. 베르너 및 비. 엘. 부스타프스[참조: P. S. Wehner 및 B. L. Gustafson: Journal of Catalysis 136, 420-426 (1992)]에 의해 언급된 형태의 Pd/ZnO 촉매, 미합중국 특허 제4837368호 및 미합중국 특허 제5185476호에 기술된 형태의 지지된 팔라듐/아연 촉매, 및 미합중국 특허 제4929777호에 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 기재된 로듐/주석 촉매가 포함된다.

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

본 발명의 공정에 사용하기에 특히 바람직한 촉매는 구리-함유 촉매, 특히 촉진제 존재 또는 부재하의 환원된 아크롤린 구리, 및 망간 촉진된 구리 촉매가 있다.

하나의 바람직한 과정에 따라 본 발명의 방법은 각 영역에 각 충전물의 수소화 촉매를 함유하는 둘 이상의 병렬 연결된 수소화 반응기를 사용하여 수행한다. 증기상 공급물 혼합물은 새롭게 생성된 촉매 충전물을 사용하는 제 1 작동 상에서 한 반응기에만 공급되고 제2 반응기는 대기상태로 있고, 후속적으로 제2 작동 상에서는 제2 반응기에만 공급되고 제1 반응기는 대기 상태로 있을 수 있다. 이들 처음 두 상 각각에서, 각 반응기 내의 초기에 새롭게 생성된 충전물은 다소간 불활성화될 것이다. 제3 작동상에서, 증기상 공급 혼합물은 WO-A-제 91/01961호의 교시에 따라 동시에 두 반응기에 공급된다. 이러한 방법으로 전체 촉매 충전물 유효 수명이 연장될 수 있다.

또한, 연속적으로 연결시킨 둘 이상의 수소화 반응기를 포함하는 수소화 반응 영역을 사용하는 것도 고려된다.

당해 또는 각 수소화 영역은 등온조건 또는 등온에 가까운 조건하에 관에는 촉매가 있고 통에는 냉각제가 있거나 그 반대의 통관형 반응기를 포함할 수도 있다. 그러나, 일반적으로 단일 반응기를 사용하는 편이 통관형 반응기에 비해 건설 및 설치 비용이 저렴하므로 바람직할 것이다. 이와 같은 단일 반응기는 수소화 촉매의 단일 충전물을 함유할 수도 있고 둘 이상의 촉매 베드 또는 상이한 수소화 촉매 베드를 함유할 수도 있다. 경우에 따라, 외부 또는 내부의 총 상호간 열교환기가 단일 수소화 반응기에 대한 입구로부터 하나 이상의 촉매 다운스트림 베드의 입구 온도를 조절하기 위해 제공될 수 있다.

본 발명은 다음 실시예를 참고로 해서 추가로 기술된다. 실시예에서 사용된 촉매 A의 조성물은 표 1에 열거하였다. 촉매의 산소 함량은 분석으로부터 배제된다.

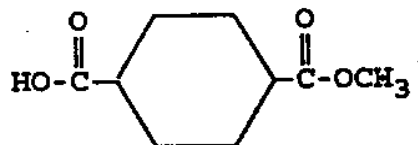
[표 1]

촉매		조성 (중량%)							표면적 (m <sup>2</sup> /g)	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	기공체적 (mm <sup>3</sup> /g)
A	DRD 92/89	Cu 41.1	Cr 0.26	Zn <0.01	Mn 6.4	Ba <0.01	Al 20.4		47.1	1.452	211

#### [실시예 1(비교 실시예)]

공업용 등급의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 수소화를 제 1도에 나타난 실험장치를 사용하여 조사한다.

공업용 등급의 공급물의 조성은 트랜스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 34.15중량%, 시스-디메틸



1,4-사이클로헥산디카복실레이트 62.00중량%, 일반식 CCOC(=O)C1CCCCC1C(=O)O의 메틸 수소 사이클로헥산-1,4-디카복실레이트 1.07중량%, 물 0.05중량%와 디-4-하이드록시메틸사이클로헥실 메틸 에스테르를 포함하는 고비점 불순물 2.73중량%이다.

상업적인 설비에서, 수소 기체는 수소화 생성물로부터 분리되며, 유리하게는 수소화 영역을 통해 재순환된다. 수소 재순환 스트림은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 수소화시켜 생성된 다량의 메탄올 증기를 함유한다. 따라서, 상업적인 설비에서 수소화 영역에 공급된 증기상 공급 스트림은 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 함유될 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, 실험 기구 내의 재



순환 기체의 냉각이 실질적으로 상업적인 설비내에서 바람직하게 냉각되는 온도 이하로 냉각되기 때문에 일어난다. 그러므로 보다 많은 양의 메탄올이 실험적인 재순환 수소 스트림의 녹아웃(knocked out)이다. 실험기구와 상업적인 설비간의 이러한 불일치로 인해 실험기구의 장치, 특히 분석장치에 정교함이 요구된다. 당해 실시예 및 모든 후속 실시예에서, 메탄올을 당해 기구가 상업적인 조건하에 작동되는 경우 실험적인 재순환 스트림에 존재하는 메탄올의 비례량에서 실제로 실험적인 재순환 수소 스트림에 존재하는 메탄올의 양을 뺀 값과 실질적으로 같은 양으로 실험적인 액체 공급물에 첨가한다. 실시예에서, 전환율 및 시간기준 공간속도와 같은 모든 매개변수는 메탄올이 없는 상태를 기준으로 하여 계산한다.

당해 실험기구는 제 1도에서 나타내었다. 메탄올중의 공업용 등급의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 약 70중량% 용액을 저장기(100)로부터 밸브(101), 라인(102) 및 밸브(103)을 통해 액체 공급 펌프(104)로 공급한다. 뷰렛(105)로 완충 공급물을 제공하는 한편, 뷰렛(106)을 밸브(101)를 조절하는 액체 농도 조절기(도시되지 않음)에 고정시켜, 액체 공급물이 일정헤드에서 저장기(100)으로부터 액체 공급 펌프(104)로 공급되도록 보장한다. 액체 공급물은 비회수 밸브(107) 및 분리 밸브(108)을 통해 라인(109)로 펌핑되고, 여기서 가열된 액체가 6mmx6mm 유리 환(112) 위의 절연된 증류하 용기(111)의 상단부로 유입되기 전에 전기 가열 테이프(110)에 의해 가열될 수 있다. 스텐레스 스틸 데미스터 패드(113)를 증기화 용기(111)의 최상단 끝에 고정시킨다. 가열 수소 함유 기체의 스트림을 라인(114) 내의 증기화 용기(111)의 최하단에 공급한다. 배출 밸브(116)로 고정시킨 액체 배출 라인(115)은 증기화 용기(111)의 기저로부터 특정의 증기화되지 않은 액체 공급물(예: "무거운 물질들")을 배출시킬 수 있다. 증기화 용기(111)에 공급한 액체 공급물의 증기화는 가열 테이프(117)에 의해 보조된다. 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 및 수소를 포함하는 포화 증기상 혼합물은 증기화 용기(111)의 최상단으로부터 라인(118) 내에 회수한다. 증기상 혼합물은, 300ml(428.1g)의 펠렛화된 아크로산 구리 수소화 촉매 베드(121)를 함유하는 수소화 반응기(120)의 최상단 끝에 유입시키기 전에 당해 혼합물의 이슬점보다 높은 온도로 상승시키기 위해 테이프(119)를 가열시킴으로써 가열한다. 당해 촉매는 표 1의 촉매 A이다. 유리 환은 촉매 베드(121)의 위와 아래에 반응기(111) 내에 충전시킨다. 증기상 혼합물은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트가 단열 조건하에 1,4-사이클로헥산디메탄올로 전환되는 촉매 베드(121)를 통해 아래쪽으로 통과한다. 적절하게 위치한 열전대(도시되지 않음)의 조절하에 반응기(120) 주변에 있는 단열 물질 내의 전기 가열 테이프(도시되지 않음)에 의해 단열 상태가 유지된다. 전체 반응은 촉매 베드 온도가 약 1 내지 2 °C 정도 증가하는 것이 일반적인 약한 발열성이다. 수소화 생성 혼합물은 라인(122) 내의 수소화 반응기(120)에 존재하며, 동시에 수소화 생성 혼합물을 냉각시키는 열교환기(123)를 통해서, 라인(124)로부터의 수소함유 기체의 공급물을 가열한다. 라인(122)내의 1,4-사이클로헥산디메탄올 덩어리의 응축은 열교환기(123)에서 발생한다. 라인(124)내의 기체는 라인(125)로 부더의 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 구성 수소 및 라인(128)에서 공급된 재순환 수소를 포함한다. 라인(127) 내의 구성 수소는 고순도 수소 실린더 (도시되지 않음)로부터 압력조절장치(131 내지 136) 및 질량 유동 조절장치(137)를 통해 라인(129)의 한 스트림이나 두 스트림 모두에서 라인(125)로 공급될 수 있다.

열교환기(123)으로부터 가열된 수소 함유 기체는 라인(114)를 통과하며, 증기화 용기(111)에 공급하기 위한 전기적 가열 테이프(138)에 의해 추가로 가열된다.

열교환기(123)로부터 냉각된 수소화 생성물은 라인(139)를 통해 통과하여 냉각시(140)에서 주위 온도에 근사한 온도로 추가로 냉각시킨다. 냉각시(140)으로부터 액체/증기 혼합물은 라인(141)에서 제 1 녹아웃 지점(14)을 통과하는데, 이 지점에서 액체 수소화 생성물은 밸브(143), 라인(144) 및 조절 밸브(145)에 의해 생산 라인(146)으로 최종 공급하기 위해 수거한다. 수소와 응축되지 않은 메탄올을 포함하는 증기상 혼합물은 라인(147)에서 녹아웃 지점(142)의 최상단에 존재하며 냉각기(148)에서 10 °C의 온도로 추가 냉각된다. 냉각기(148)로 부터 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)과 라인(128, 125, 124 및 114)를 통해 증기화 용기(111)로 재순환된다. 기체 순환시 질소와 같은 불활성 기체의 양을 조절하기 위해, 퍼지 기체 스트림은 밸브(160)의 조절하에 라인(159) 내의 시스템으로부터 방출될 수 있다.

참고 번호(161)은 촉매 밸브를 나타낸다.

장치의 처음 작동시, 촉매 장전량을 반응기(120)에 채운 다음 질소로 퍼지한다. 이어서, EP-A 제 0301853 호의 교시에 따라 촉매 충전량을 감소시킨다.

메탄올로 적절히 희석한 공업적인 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트는 매시 액체 비점도 0.4/h에 상응하는 120ml/h의 속도에서 증발기(111)에 펌핑시킨다. 증발 혼합물중 기체: 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 몰비는 710:1이다. 반응기(120)는 220 °C의 온도와 900psia(62.05bar)의 압력에서 유지시킨다. 따라서 수소화 영역은 1,4-사이클로헥산디메탄올 생성물이 일부 축합되는 조건하에 조작된다. 수소화 영역에서 온도는 촉매 베드로부터의 배출 말단에서 반응 생성물 혼합물의 이슬점 이상인 13.0 °C이다.

라인(146)의 액체는, DB 왁스의 0.25 $\mu$ m 필름으로 내부가 피복된 15m 길이에 0.32 mm 내부 직경이 용융된 실리카 컬럼을 사용하여 헬륨 유동 속도가 2ml/min이고 기체 공급 분리비가 100:1이며 화염 이온화 검출기가 장착된, 모세관 기체 크로마토그래피에 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 사용하는 기체 크로마토그래피에 의해 샘플링 및 분석된다. 피크의 동일성은 문제의 물질중의 확실한 시험편들을 관찰하여 보존시간을 비교하여 질량 분광계에 의해 확인한다. 반응 혼합물 중에서 검출된 화합물중에는 1,4-사이클로헥산디메탄올, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트, 4-메톡시메틸 사이클로헥산 메탄올, 디-(4-메톡시메틸사이클로헥실메틸)에테르 및 메탄올이 포함된다. 수득된 결과로 미루어 볼 때, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트는 99% 이상이 전환되어 1,4-사이클로헥산디메탄올에 대한 선택도가 약 98.9% 정도이고 잔여량으로 소량의 부산

물이 수득됨을 알 수 있다. 저장기(100)으로부터 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 공급 용액에 존재하는 메탄올의 허용치를 적절하게 조절한 후, 수소화의 화학양론에 따라 전환된 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 각 1몰당 메탄올 2몰이 검출된다. 당해 결과는 후속 실시예 2 내지 4의 결과와 함께 아래의 표 2에 나열하였다.

[표 2]

실시예번호	압력 (psibar)	주입 온도 (°C)	기체 : DMCD 몰비	ADP (°C)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	DMCD 전환율 (mol %)	CHDM 트랜스 : 시스 - 비	선택성 (mol %)			
								CHDM	BYPR	METH	DETH
1	900 (62.05)	220	710	+13.0	0.40	99.82	3.34	98.91	0.65	0.25	0.19
2	900 (62.05)	220	383	-4.2	0.40	99.79	3.48	98.26	0.94	0.67	0.13
3	900 (62.05)	220	351	-5.7	0.40	99.87	3.28	98.15	1.47	0.17	0.21
4	900 (62.05)	220	248	-16.2	0.40	99.93	3.26	98.23	1.50	0.15	0.12

표 2에 대한 주석:

DMCD = 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트

ADP = 촉매 베드로부터 배출구 말단에서의 반응 생성물 혼합물의 이슬점에 근접한 온도

LHSV = 액체 시간당 공간속도

CHDM = 사이클로헥산디메탄올

BYPR = 소량의 부산물

METH = 4-메톡시메틸 사이클로헥산메탄올

DETH = 디-4-하이드록시메틸사이클로헥실메틸 에테르

기체 = 수소를 98% 이상 함유하는 수소 함유 기체

[실시예 2]

실시예 1에 기술한 과정과 유사한 과정을 사용하고 동일한 공급용액과 촉매를 충전시켜 증기상 공급 스트림중 수소 함유 기체:디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 매우 낮은 몰비를 사용하여 추가의 조작을 수행한다. 따라서, 이 경우 촉매 베드로부터의 배출시 반응 혼합물은 이의 이슬점보다 4.2 °C 낮다. 결과는 표 2에 요약한다. 촉매 베드가 습윤되었음에도 불구하고, 완전 증기상 조건으로부터 본 발명에 따른 방법의 조건에 이르기까지 제거시 발생하는 전환은 현저히 저하되지 않으며, 1,4-사이클로헥산디메탄올에 대한 선택성도 현저히 변하지 않는다.

[실시예 3 내지 실시예 4]

실시예 2에서와 같은 동일한 과정을 사용한다. 두 실시예 모두에 있어서 촉매 베드로부터 배출되는 반응 혼합물은 이의 이슬점 미만이다. 따라서, 촉매 베드는 습윤된다. 조작조건과 결과는 표 2에 기록한다.

[실시예 5 내지 실시예 6]

실시예 2 내지 실시예 4의 일반적인 과정을 반복하지만, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 대신에 각 실시예에 대해 디메틸 1,2-사이클로헥산디카복실레이트 및 디메틸 1,3-사이클로헥산디카복실레이트를 사용한다. 유사한 결과를 수득한다.

[실시예 7 내지 실시예 15]

실시예 2 내지 실시예 4의 일반적인 과정을 반복하지만, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 대신에 하기의 디에스테르중의 하나를 사용한다:

- (i) 디메틸 말레레이트 ;
- (ii) 디메틸 푸마레이트 ;
- (iii) 디메틸 말레레이트 ;
- (iv) 디메틸 석시네이트 ;
- (v) 디메틸 석시네이트 ;
- (vi) 디메틸 글루타레이트 ;
- (vii) 디메틸 아디페이트 ;
- (viii) 디메틸 피멜레이트 ; 또는

(ix) 디메틸 아젤레이트.

실시에 2 내지 실시에 4에 대해 기록한 것과 유사한 결과를 수득한다.

[실시에 16 내지 실시에 22]

하기 에스테르중의 하나를 사용하여 실시에 2 내지 실시에 4의 일반적인 과정을 반복한다 :

(i) 메틸 카프레이트 ;

(ii) 메틸 올레에이트 ;

(iii) 메틸 라우레이트 ;

(iv) 메틸 미리스테이트 ;

(v) 메틸 팔미테이트 ;

(vi) 메틸 스테아레이트 ; 또는

(vii) 정의한 비점 범위의 지방산의 혼합물을 수득하기 위해 코코넛유를 가수분해한 후 "토픽 앤 테일링 (topping and tailing)"에 의해 수득한 메틸 에스테르들의 혼합물.

각각의 경우 우수한 결과를 수득한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

(a) 과립상의 불균질한 에스테르 수소화 촉매를 함유하는 수소화 영역을 제공하는 단계;

(b) 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 락톤 및 이들 둘 이상의 혼합물 중에서 선택된 수소화가능한 물질과 수소를 함유하는 증기상 공급 스트림을 수소화 영역에 혼합물의 이슬점 이상의 주입온도에서 공급하는 단계;

(c) 에스테르의 효과적인 수소화에 공현하는 온도 및 압력 조건하에서 수소화 영역을 유지시키는 단계; 및

(d) 수소화 영역으로부터 알콜 및 디올 중에서 선택된 하이드록실 화합물을 함유하는 2상 생성물 스트림을 생성물 스트림의 이슬점 온도 미만의 배출온도에서 회수하는 단계를 포함하는, 카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 모노에스테르, 디카복실산의 디에스테르, 락톤 및 이들 둘 이상의 혼합물 중에서 선택된 상응하는 수소화가능한 물질을 수소화시켜 알콜 및 디올 중에서 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 생성물 스트림을 수소화 영역으로부터 이의 이슬점보다 약 1 내지 약 20℃ 낮은 배출온도에서 회수하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화가능한 물질이 디메틸 사이클로헥산디카복실레이트를 포함하고, 하이드록실 화합물이 사이클로헥산디메탄올을 포함하는 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 디메틸 사이클로헥산디카복실레이트가 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트이고 하이드록실 화합물이 1,4-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 방법.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화가능한 물질이 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 포함하고, 트랜스-:시스-이성체 비가 약 2.6:1 내지 약 2.7:1인 1,4-사이클로헥산디메탄올 생성물을 수득하도록 유속을 조절하는 방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서, 수소화가능한 물질이 디메틸 1,3-사이클로헥산디카복실레이트를 포함하고, 하이드록실 화합물이 1,3-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 방법.

### 청구항 7

제3항에 있어서, 수소화가능한 물질이 디메틸 1,2-사이클로헥산디카복실레이트를 포함하고, 하이드록실 화합물이 1,2-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 방법.

### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화가능한 물질이 말레산, 푸마르산, 석신산 또는 둘 이상의 이들의 혼합물 중에서 선택된 C<sub>4</sub> 디카복실산의 디알킬 에스테르 중에서 선택된 디에스테르를 포함하는 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 디에스테르가 디메틸 또는 디에틸 말레에이트를 포함하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화가능한 물질이  $C_8$  내지  $C_{18}$  지방산의 모노에스테르를 포함하는 방법.

#### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 증기상 혼합물에서 수소 함유 기체 대 수소화가능한 물질의 몰 비가 약 200:1 내지 약 1,000:1의 범위인 방법.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화 영역으로의 공급온도가 약 150 내지 약 350℃의 범위인 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 수소화 영역으로의 공급온도가 약 150 내지 약 350℃의 범위인 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 수소화 영역으로의 공급온도가 약 200 내지 약 260℃의 범위인 방법.

#### 청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화 영역으로의 공급 압력이 약 150psia(약 10.34bar) 내지 약 2,000psia(약 137.90bar)의 범위인 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 수소화 영역으로의 공급 압력이 약 450psia(약 31.03bar) 내지 약 1,000psia(약 68.95bar)의 범위인 방법.

#### 청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매가 환원된 망간 촉진된 구리 촉매, 환원된 아크롬산구리 촉매, 환원 촉진된 아크롬산구리 촉매, 지지된 팔라듐/아연 촉매, 화학적으로 혼합된 구리-티타늄 촉매, 백금 촉매 및 팔라듐 촉매 중에서 선택되는 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 촉매가 환원된 형태의 아크롬산구리, 촉진된 아크롬산구리 및 망간 촉진된 구리 촉매 중에서 선택되는 방법.

#### 청구항 19

제17항에 있어서, 촉매가 바륨, 망간 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 촉진제를 약 15% 이하로 포함하는 방법.

#### 청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화 가능한 물질을 약 0.05 내지 약  $4.0h^{-1}$  액체 시간당 공간속도에 상응하는 속도로 공급하는 방법.

**도면**

도면1

