

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | |
|--|--|
| (51) Int. Cl. ⁶ C07C 29/17 C07B 35/02 | (45) 공고일자 2001년04월02일 (11) 등록번호 10-0282969 (24) 등록일자 2000년12월04일 |
| (21) 출원번호 10-1994-0000133 (22) 출원일자 1994년01월06일 (30) 우선권주장 9324786.4 1993년12월02일 영국(GB) | (65) 공개번호 특1995-0017897 (43) 공개일자 1995년07월20일 |
| (73) 특허권자 이스트만 케미칼 컴퍼니 그윈벨 해리 제이 미국 테네시주 37660 킹스포트 노쓰 이스트만 로드 100 | |
| (72) 발명자 존 스칼렛 영국 카운티 더럼 디엘 16 7제이제트 스페니우어 커크 메링턴 클블랜드 뷰 2 마이클 윌리엄 마샬 투크 영국 런던 에스더블유16 1큐엘 리진데일 로오드 5 마이클 안토니 우드 영국 클리블랜드 티에스7 0큐에스 미들스브로우 눈토르프 위치게이트 9 | |
| (74) 대리인 김창세, 장성구 | |

심사관 : 박길채

(54) 증기상 수소화 방법

요약

수소화 촉매의 장입물 (12) 및 (37)을 각각 함유하는 두 수소화 영역 (11) 및 (36)을 포함하는, 에스테르, 디에스테르 및 락톤으로부터 선택되는 상응하는 불포화 유기 화합물을 수소화함으로써 알콜 및 디올로부터 선택된 하이드록실 화합물을 제조하기 위한 수소화 방법이 기술되어 있다. 제 1 작동 상에서 수소화 영역 (36) 또는 (11)중의 하나는 대기(standby) 조건 상태이고, 고온의 수소 함유 기체 스트림을 통과시킨다. 수소 함유 기체 및 불포화 유기 화합물을 포함하는 증기상 공급스트림은 수소화되고 동안, 예를 들면 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트는 활성 영역 (11) 또는 (36)으로 공급된다. 이 공급 스트림은 앞서 언급된 수소화영역 (36) 또는 (11)로부터의 기체 스트림을 포함할 수 있다. 제 2 작동 상에서 반응기 (11) 및 (36)의 역할을 재활성화 조건하에 사전에 영역 (36) 또는 (11)이 활성 영역이 되도록 스위칭시키는 반면 이전에 활성인 영역 (11) 또는 (36)은 재활성화 조건으로 진행되어 그의 부분적으로 탈활성화된 촉매 장입물은 고온의 수소함유 기체 스트림에 의해 재활성화된다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

증기상 수소화 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도 내지 제3도는 병렬 연결된 2개의 수소화반응기에서 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 수소화시킴으로써 1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 설비를 각각 단순한 흐름도로서 도시한 것이고,

제4도는 단일 수소화 영역에서 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 수소화시킴으로써 1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 실험 장치를 단순한 흐름도로서 도시한 것이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 증기상 수소화 방법에 관한 것이다.

균질한 에스테르 수소화 촉매의 존재하에 에스테르, 디에스테르 및 락톤으로부터 선택된 상응하는 불포화 유기 화합물을 수소화함으로써 알콜 및 디올을 제조하는 다양한 방법이 기술되어 있다. 이러한 불포화 유기 화합물은 이들의 탄소 대 산소 이중 결합의 소유에 의해 결합 -(CO)-O로 불포화되어 있다. 이들은 임의의 추가의 불포화 결합의 소유를 요하지 않는다. 따라서 이 유형의 수소화 방법은 전술한 탄소 대 산소 이중결합 이외에 불포화를 함유하지 않는 에스테르, 디에스테르 및 락톤, 예를 들면, C₈ 내지 C₂₂ 알킬카복실산의 모노에스테르, C₄ 내지 C₁₆ 디카복실산의 디에스테르 및 C₄ 내지 C₁₆의 하이드록실카복실산의 락톤을 폭 넓게 적용될 수 있다. 그러나, 분자내에서 추가의 불포화의 존재는 배제되지 않는다. 따라서 이러한 방법에서 분자내에서 추가의 불포화를 함유하는 에스테르, 디에스테르 및 락톤, 예를 들면, 불포화 C₈ 내지 C₂₂지방족 카복실산의 모노에스테르, 불포화 지방족 또는 지환족 카복실산의 디에스테르 및 불포

화 락톤을 또한 사용할 수 있다.

대부분 액체상에서 통상적으로 작제되는 수소화 방법의 예는 지방족 모노카복실산의 알킬 에스테르의 알칼유으로의 수소화 및 지방족 디카복실산의 디알킬 에스테르의 지방족 디올로의 수소화를 포함한다. 몇몇 경우에서 수소화 반응을 증기상 반응 조건하에서 수행할 수 있다는 것이 제안되어 있다.

그자체로 상응하는 디알킬 벤젠디카복실레이트, 예를 들면, 디메틸 테레프탈레이트를 수소화함으로써 제조할 수 있는 상응하는 지환족 디에스테르, 통상적으로 디알킬 사이클로헥산디카복실레이트를 수소화함으로써 지환족 디올 사이클로헥산디메탄올을 제조하는 것이 공지되어 있다.

카복실산 에스테르를 수소화시키는데 사용되는 상업용 수소화 촉매는 바름 및/또는 망간으로 선택적으로 촉진될 수 있는 아크롬산 구리이다. 부탄-1,4-디올의 제조방법에서 이러한 촉매의 사용은 유럽 특허 출원 제 0143634 호에 기술되어 있다. 국제 특허 공개공보 제 82/03854 호에서, 산화구리와 산화아연의 환원 혼합물을 포함하는 촉매를 사용하는 것을 포함하는 카복실산 에스테르의 수소화를 수행하는 방법이 기술되어 있다. 언급될 수 있는 수소화 반응에 유용한 또 다른 촉매는 국제 특허 공개공보 제 89/00886 호의 팔라듐/아연-함유 촉매 및 유럽 특허 출원 제 0241760 호의 혼합 촉매 시스템이다. 망간 촉진된 구리 촉매는 또한 수소화 촉매로서 시판되고 있다.

수소화 반응기 또는 반응기들은 외부 또는 내부 냉각에 따라 단열적으로 또는 등온적으로 작동될 수 있다. 단열 반응기는 쉘 및 튜브 디자인의 등은 반응기 보다 건조하고 작동하기가 일반적으로 저렴하기 때문에 바람직하게는 가능하면 이를 사용한다.

에스테르, 디에스테르 또는 락톤 공급원료의 수소화는 일반적으로 발열 반응이다. 액체 상 반응에서 공급원료는 일반적으로 비활성 희석제, 편리하게는 재순환된 생성물인 하이드록실 화합물로 희석되며 촉매는 액체로 완전히 습윤화된다. 희석제는 흡열부로서 작용하며 수소화 반응의 발열 성질에 기인한 촉매의 손상 위험을 예방하는데 조력한다.

전형적인 증기상 수소화 방법에서, 불포화 유기 화합물, 즉, 에스테르, 디에스테르 또는 락톤은 통상적으로 고온 수소-함유 기체로 직접 증기화되어 증기상 혼합물을 제공하며, 이는 이슬점 이상의 온도로 상승시키기 위해 추가로 가열되거나 추가의 고온 수소-함유 기체로 희석될 수 있다. 통상적으로 촉매와 접촉하는 증기상 혼합물이 그의 이슬점 이상, 즉, 기체와 증기의 혼합물이 포그 또는 필름으로서 액체를 침착되도록 하는 온도 이상의 것을 보장하는 것이 필수적이다. 이 이슬점 액체는 통상적으로 증기상의 모든 응축성 성분 뿐만 아니라 일반적인 증기/액체 기준을 만족하는 농도로 용해된 기체를 함유할 것이다. 출발 물질, 중간 생성물, 부산물 및/또는 최종 수소화 생성물을 포함할 수 있다. 일반적으로 이러한 방법은 증기상 공급 혼합물의 온도가 그의 이슬점 이상, 예를 들면, 그의 이슬점의 약 5 내지 약 10°C 이상 되도록 조작된다. 더욱이 촉매 손상이 기계적 강도의 손실 또는 반응의 발열 성질로 인해 촉매 표면상 또는 촉매의 공극내에 고온 스포트의 형성에 기인하여 소결을 일으킴으로써 화학적 유효 촉매 표면적(특히, 구리-함유 촉매의 경우에서)의 손실 또는 펠릿의 공극내의 폭발성 증기화의 결과로서 촉매 펠릿의 분해로부터 초래될 수 있기 때문에 액체 소적, 특히 불포화 유기 화합물이 풍부한 소적과 촉매의 접촉을 방지하는 것이 바람직하다. 촉매 표면상에 고온 스포트의 형성과 같은 기작에 의한 수소화 촉매의 조기 분해를 방지하는 것을 목적으로 하는 수소화 반응기 조건은 국제 특허 공개공보 제 91/01961 호에 기술되어 있다.

예를 들면 국제 특허 공개공보 제 91/01961 호에 기술된 바와 같이 수소화 촉매의 활성 수명을 최대화시킬 수 있는 예방책에도 불구하고, 수소화 촉매가 일반적으로 수소화 영역에서 전 시간에 걸쳐 촉매 활성의 비가역 손실 및 상당한 비활성을 계속 초래하는 조건에 적용된다는 것이 당해 분야에 여전히 인지되고 있다. 이러한 비활성은 상이한 수소화 반응에서 상이한 원인에 기인할 수 있다. 예를 들면 촉매 표면상에 탄소 또는 탄소질 물질의 침착은 촉매 활성의 손실의 원인일 수 있다. 이러한 비활성 방법이외에, 촉매 펠릿은 시간에 걸쳐 물리적으로 분해되어 촉매 베드를 통해 증기상 통로를 차단하는 경향이 있고 촉매 베드의 압력 강하의 허용될 수 없는 증가를 초래하는 미세물(fine)을 형성시킬 수 있다. 비활성 방법은 더디지만 용이하게 가역될 수 없다.

임의의 상업적인 수소화 방법에서, 촉매는 최종적으로는 활성 및/또는 선택성을 손실할 것이고, 신선한 촉매 장입물로 대체시킬 것을 요한다. 이들은 수소화 반응에서 촉매 비활성과 원인과 대부분 관련되어 있지 않지만 상보적일 수 있다. 이들은 i) 촉매 표면상에 탄소질 물질의 침착, ii) 국한된 물리적 조건으로부터 초래된 촉매 펠릿의 분해 또는 구조상의 저하, iii) 특히 염소 또는 황 원자를 함유하는 화합물에 의한 촉매의 중독 및 iv) 특히, 촉매가 구리-함유 촉매인 경우, 고온, 예를 들면, 약 230°C 이상의 온도에서 촉매의 소결을 포함할 수 있다.

구리-함유 촉매를 이용한 수소화 촉매에서, 금속의 이동 또는 소결에 기인하기는 하지만 촉매가 쉽게 탈활성화되고 또한 과립상 촉매가 미세 분말로 분해되는 경향이 있도록 강도의 물리적 손실을 입기 쉽다는 것이 당해 분야에 일반적으로 인지되어 있다. 따라서, 구리-함유 수소화 촉매의 촉매 탈활성화가 비가역성이라는 것으로 간주된다. 따라서, 예를 들면, 미국 특허 제 3334149 호의 개시에 따라 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 액체상 수소화에서 연장된 사용의 결과로서 탈활성화되는 구리-함유 촉매를 재활성시키는 시도는 성공적이지 못하다.

탈활성화 반응의 가역화 또는 감속화시키는 임의의 수소화 반응은 보다 적은 촉매 소비 비용에 기인한 당해 분야에 개시된 방법 이상의 상당한 상업적인 이점을 갖는다. 이러한 방법은 추가로 촉매 전환의 감소로부터 수득된 상당한 환경상의 이점을 제공한다.

따라서 에스테르, 디에스테르 또는 락톤의 수소화에서 사용기간 동안 촉매활성의 손실후 에스테르 수소화 촉매의 재활성화 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 또한 본 발명의 목적은 C₈ 내지 C₂₂ 모노카복실산의 에스테르, 디카복실산의 디에스테르 및 락톤으로부터 선택된 불포화 유기 화합물을 수소화함으로써 상응하는 알콜 또는 디올을 제조하는 방법을 제공하는 것으로, 이때 사용된 구리-함유 촉매의 수명은 그의 주기적 재활성화에 의해 연장될 수 있다.

본 발명에 따라,

- (a) 불포화 유기 화합물의 하이드록실 화합물로의 수소화를 촉매화하기에 유효한 과립상 수소화 촉매의 장입물을 각각 함유하는 둘 이상의 수소화 영역을 제공하는 단계;
- (b) 제 1 작동 상에서 하나 이상의 수소화 영역에 수소-함유 기체 및 불포화유기 화합물을 포함하는 증기상 공급 스트림을 공급하는 단계;
- (c) 제 1 작동 상에서 불포화 유기 화합물을 수소화시키기에 유리한 온도 및 압력 조건하에 하나 이상의 수소화 영역을 유지시켜 하이드록실 화합물을 수득하는 단계;
- (d) 제 1 작동 상에서 하나 이상의 수소화 영역으로부터 하이드록실 화합물을 포함하는 반응 생성물 스트림을 회수하는 단계;
- (e) 제 1 작동 상에서 하나 이상의 다른 수소화 영역에 수소-함유 기체의 스트림을 공급하여 수소화 촉매의 장입물을 재활성화시키는 단계;
- (f) 제 2 작동 상에서 하나 이상의 다른 수소화 영역에 수소-함유 기체 및 불포화 유기 화합물을 포함하는 증기상 공급 스트림을 공급하는 단계;
- (g) 제 2 작동 상에서 불포화 유기 화합물을 하이드록실 화합물로 수소화시키기에 유리한 압력 및 온도 조건하에 하나 이상의 다른 수소화 영역을 유지시키는 단계;
- (h) 제 2 작동 상에서 하나 이상의 다른 수소화 영역으로부터 하이드록실 화합물을 포함하는 반응 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및
- (i) 제 2 작동 상에서 수소화 영역 하나 이상에 수소-함유 기체의 스트림을 공급하여 수소화 촉매의 장입물을 재활성화시키는 단계를 포함하는, 에스테르, 디에스테르 및 락톤으로부터 선택된 상응하는 불포화 유기 화합물을 수소화함으로써 알콜 및 디올로부터 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 방법은 각각의 수소화 영역 또는 영역들에 대한 공급 온도에서 적당한 증기압, 예를 들면, 약 0.01psia(약 0.001bar) 이상을 갖고 촉매상에 탄소 원소를 침착시키지 않는 임의의 필수적으로 증기성 에스테르, 디에스테르 또는 락톤의 수소화를 수행하는데 사용될 수 있다. 당해 분야의 숙련가들에게 이해된 바와 같이, 본 발명은 임의의 신규한 수소화 반응, 임의의 신규한 수소화 조건 또는 임의의 신규한 촉매의 발견에 의존하지는 않으나, 대신에 설비에 존재하는 둘 이상의 수소화 영역을 통한 물질의 전반적인 이동과 수소화 설비의 물리적 배열 및 조절과 관련되어 있다.

전형적으로, 에스테르, 디에스테르 또는 락톤의 탄소수는 약 30이하이다.

불포화 유기 화합물은 바람직하게는 C_8 내지 C_{22} 알킬카복실산의 모노에스테르, C_4 내지 C_{16} 디카복실산의 디에스테르 및 C_4 내지 C_{16} 하이드록실카복실산의 락톤 뿐만 아니라 불포화 C_8 내지 C_{22} 지방족 카복실산의 모노에스테르, 불포화 지방족 또는 지환족 카복실산의 디에스테르 및 불포화 락톤으로부터 선택된다.

본 발명의 개시로 적용될 수 있는 에스테르, 디에스테르 또는 락톤의 공급원료로서의 사용을 수반하는 수소화 반응의 예는 국제 특허 공개공보 제 91/01961 호, 유럽 특허 출원 제 0143634 호, 국제 특허 공개공보 제 86/03189 호 및 국제 특허 공개공보 제 86/07358호에 개시된 방법을 포함한다.

불포화 유기 화합물은 C_4 이상의 디카복실산의 디- $(C_1$ 내지 $C_4)$ 알킬 에스테르일 수 있다. 따라서 하나의 바람직한 방법에서, 불포화 유기 화합물은 C_4 디카복실산의 디알킬 에스테르, 예를 들면, 디알킬 말레에이트이고 상응하는 수소화 생성물은 부탄-1,4-디올, γ -부티로락톤 또는 테트라하이드로푸란 또는 이들의 2 개 이상의 혼합물이다. 이러한 방법에서, 구리-함유 촉매는 환원된 아크롤산 구리 촉매, 환원되고 축진된 아크롤산 구리 촉매 또는 환원되고 망간 축진된 구리 촉매이다. 디알킬 말레에이트이고 일반적으로 디- $(C_1$ 내지 C_4 알킬) 말레에이트이고 바람직하게는 디메틸 말레에이트 또는 디에틸 말레에이트이다.

유사한 반응은 부탄-1,4-디올을 수득하기 위한 γ -부티로락톤의 수소화이거나 헥산-1,6-디올을 수득하기 위한 ϵ -카프롤락톤의 수소화이다.

불포화 유기 화합물은 디- $(C_1$ 내지 C_4 알킬) 사이클로hex산디카복실레이트, 예를 들면, 디메틸 사이클로hex산디카복실레이트이고, 수소화 생성물은 사이클로hex산디메탄올이다. 따라서, 특히 바람직한 방법에서, 불포화 유기 화합물은 디메틸 1,4-사이클로hex산디카복실레이트이고 수소화 생성물은 1,4-사이클로hex산디메탄올이다. 본 발명의 방법이 적용될 수 있는 다른 반응은 각각 디- $(C_1$ 내지 C_4 알킬) 1,2- 또는 1,3-사이클로hex산디카복실레이트, 예를 들면, 디메틸 1,2- 또는 1,3-사이클로hex산디카복실레이트의 1,2- 또는 1,3-사이클로hex산디메탄올로의 수소화를 포함한다.

본 발명의 방법에서 출발 물질로서 사용될 수 있는 불포화 유기 화합물의 또 다른 유형으로서 C_8 내지 C_{22} 모노카복실산의 에스테르, 예를 들면 C_1 내지 C_4 알킬 에스테르가 언급될 수 있다. 전형적인 에스테르는 C_8 내지 C_{22} 알킬카복실산, 예를 들면 메틸 라우레이트, 메틸 올레이트, 메틸 스테아레이트, 메틸 리놀에이트 등의 메틸 및 에틸 에스테르를 포함한다.

본 발명의 방법에 사용되는 과립상 촉매는 에스테르를 상응하는 알콜 또는 알콜의 혼합물로 수소화시키거나 가수분해를 촉매화할 수 있는 임의의 구리-함유 촉매일 수 있다. 이는 임의의 적합한 모양, 예를 들면, 펠릿, 환 또는 새들(saddle) 형태로 형성될 수 있다.

전형적인 구리-함유 에스테르 수소화 촉매는 알루미늄상의 구리 촉매, 축진제를 함유하거나 함유하지 않는 환원된 산화구리/산화아연 촉매, 망간 축진된 구리 촉매 및 축진제를 함유하거나 함유하지 않는 환원된 아크롤산 구리 촉매를 포함한다. 적합한 산화구리/산화아연 촉매 전구체는 Cu:Zn 중량비가 약 0.4:1

내지 약 2:1의 범위의 CuO/ZnO 혼합물을 포함한다. 예는 DRD 92/71로 등록된 촉매 전구체이다. 축진된 산화구리/산화아연 전구체는 Cu/Zn 중량비가 약 0.4:1 내지 2:1의 범위이고 약 0.1 내지 약 15중량%의 바륨, 망간 또는 바륨 및 망간의 혼합물로 축진된 CuO/ZnO 혼합물을 포함한다. 이러한 축진된 CuO/ZnO 혼합물은 등록번호 DRD 92/92하에 시판되는 Mn-축진된 CuO/ZnO 전구체를 포함한다. 적합한 아크롬산 구리 촉매 전구체는 Cu:Cr 중량비가 약 0.1:1 내지 약 4:1, 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 4:1인 화합물을 포함한다. 이러한 유형의 촉매 전구체는 등록번호 DRD 89/21 또는 PG 85/1하에 시판되는 전구체이다. 축진된 아크롬산 구리 전구체는 Cu:Cr 중량비가 약 0.1:1 내지 약 4:1, 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 4:1 범위이고 약 0.1 내지 약 15중량% 이하의 바륨, 망간 또는 바륨과 망간의 혼합물로 축진된 아크롬산 구리 전구체를 포함한다. 망간 축진된 구리촉매 전구체의 Cu:Mn 중량비는 전형적으로 약 2:1 내지 약 10:1이고 Cu:Al 중량비가 전형적으로 약 2:1 내지 약 4:1인 경우 알루미늄 지지체를 포함할 수 있다. 예는 촉매 전구체 DRD 92/89이다.

일반적으로 등록번호 DRD 또는 PG하에 시판되는 상기 언급한 촉매 모두는 영국 클리블랜드 티에스 18 3에이 지에이 스톡톤-온-티스 보우스필드 레인 피오박스 37소재의 데이비 리처지 앤드 디벨롭먼트 리미티드 (Davy Research and Development Limited)가 시판하고 있다.

임의의 인지된 지지 매질을 본 발명의 방법에 사용되는 구리-함유 촉매에 대한 물리적 지지체를 제공하기 위해 사용할 수 있다. 이러한 지지체는 산화아연, 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카, 탄화규소, 지르코니아, 티타니아, 카본, 제올라이트 또는 그의 임의의 적합한 혼합물과 같은 물질로 제공될 수 있다.

본 발명의 방법에 사용하기에 특히 바람직한 구리-함유 촉매는 아크롬산 구리, 축진된 아크롬산 구리 및 상기 기술된 망간 축진된 구리 촉매 전구체의 환원 형태이다.

본 발명의 방법의 단계 (e) 및 (i)에서, 각각의 수소화 촉매 장입물을 수소-함유 기체의 스트림으로 처리하여 촉매 장입물을 재활성화시킨다. 일반적으로 이들 단계를 승온, 전형적으로는 약 150 내지 약 350°C의 온도에서 수행하는 것이 바람직할 것이다. 이들 단계에서 각각의 수소화 영역 또는 영역들에 대한 공급 온도는 예를 들면 단계 (b) 및 (f)의 증기상 공급 스트림의 수소화 영역에 대한 공급온도 보다 약 10 내지 약 50°C 낮거나 실질적으로 동일하거나 높고, 예를 들면 약 10 내지 약 50°C 높을 수 있다. 바람직하게는 재활성화 단계 (e) 및 (i) 동안 수소화 영역에 대한 공급 온도는 단계 (b) 및 (f)에서 사용되는 증기상 공급 스트림의 수소화 영역에 대한 공급 온도로부터 약 30°C 이내이다. 따라서, 재활성화 단계 (e) 및 (i) 동안, 공급 온도는 단계 (b) 및 (f)에서 사용되는 증기상 공급 스트림의 수소화 영역에 대한 공급 온도보다 약 10 내지 약 30°C 낮거나 약 10 내지 약 30°C 높을 수 있다.

단계 (e) 또는 단계 (i)에 사용되는 수소-함유 기체의 스트림은 재순환 기체의 고온 스트림을 포함할 수 있다. 편리하게는 단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상에서 수소 함유 기체의 스트림은 재순환 및 보충 기체의 고온 스트림을 포함한다.

단계 (e) 또는 단계 (i) 동안 공급 압력은 단계 (b) 또는 단계 (f)에 사용되는 공급 압력과 같거나, 그보다 낮거나, 그보다 높을 수 있다. 편리하게는 이는 단계 (b) 또는 단계 (f)에 사용되는 공급 압력과 실질적으로 동일하다.

본 발명의 방법의 한 형태에서, 단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상으로부터 불포화 유기 화합물의 증기상 수소 함유 스트림과 혼합된 수소-함유 기체의 스트림을 회수하여 상응하는 단계 (b) 및 (f)중의 하나의 증기상 스트림을 형성시킨다.

다른 형태에서 단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상으로부터 상응하는 단계 (d) 및 (h)중의 하나의 반응 생성물 스트림과 혼합된 수소 함유 기체의 스트림을 회수한다.

본 발명의 방법의 또 다른 형태에서, 단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상으로부터 불포화 유기 화합물을 증기화시키고 불포화 유기 화합물의 증기상 수소 함유 스트림을 형성시키는데 사용되는 수소 함유 기체의 스트림을 회수한다.

추가로 고온의 재순환 기체를 불포화 유기 화합물의 증기상 수소 함유 스트림과 혼합하여 단계 (b) 및 (f)중의 하나 이상의 증기상 공급 스트림을 형성시키는 것이 편리하다.

단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상에서 각각의 수소화 영역 또는 영역들을 통한 수소 함유 기체의 스트림의 유동 방향은 상응하는 단계 (b) 및 (f)중의 하나에서 상기 영역을 통한 증기상 공급 스트림의 유동 방향과 동일하거나 반대일 수 있다. 통상적으로는 불포화 유기 화합물의 증기상 수소 함유 스트림이 불포화 유기 화합물로 실질적으로 포화되도록 하는 조건하에 작동시키는 것이 편리할 수 있다.

단계 (b) 및/또는 단계 (f)의 증기상 공급 스트림의 바람직한 온도는 이슬점 보다 약 5°C 이상의 온도이다.

수소화 영역은 등온 또는 등온 근처의 조건하에서 튜브 내에는 촉매를 함유하고 쉘 내에는 냉각제를 함유하거나 또는 그 반대의 조건하에서 작동될 수 있는 쉘형 및 튜브형 반응기를 포함한다. 그러나, 일반적으로는 단열 반응기가 쉘형 및 튜브형 반응기 보다 건조 및 설치지가 저렴하기 때문에 바람직하다. 이런 단열 반응기는 각각 수소화 촉매의 단일 장입물을 함유할 수 있거나 둘 이상의 촉매 베드 또는 상이한 수소화 촉매 베드를 함유할 수 있다. 경우에 따라 공급 온도를 조절하기 위해 입구로부터 각각의 단열 수소화 반응기로의 촉매 베드의 하나 이상의 촉매 하부 스트림 베드에 외부 또는 내부의 내층 열교환기를 제공할 수 있다.

본 발명의 방법에서, 병렬로, 어쨌든 적어도 하나는 온 라인 식을 존재하고 다른 것은 재활성화 형태로 존재하는 둘 이상의 수소화 영역이 존재할 수 있다. 단지 2개의 영역 만이 존재할 경우 하나는 온 라인 식으로 존재하는 반면 다른 하나는 재활성화 형태로 존재할 수 있다. 당해 설비가 3개 이상의 영역을 가질 경우에는 보통 영역 중 적어도 하나는 재활성화 형태로 존재하는 반면 나머지 것들은 온 라인 식으로 존재한다. 다르게는 설비가 3개 이상의 영역을 가질 경우 적어도 하나의 영역은 온 라인 식으로 존재하고 적어도 하나의 영역은 대기(standby) 형태로 존재할 수 있으며 적어도 하나의 영역은 재활성화 형태

로 존재한다. 임의의 주어진 시간에 온 라인 식으로 존재하는 영역의 수 및 재활성화 또는 대기 형태로 존재하는 영역의 수는 설비 운전자의 필요성 및 특별한 당해 수소화 반응과 관련된 경제적 고려에 달려 있다.

전형적으로 강력한 발열성인 증기상 수소화 방법에서 불포화 유기 화합물이 액체 형태보다는 증기 상태에서, 즉 수소화 촉매와 접촉하고 있는 동안 증기상 수소 함유 반응 혼합물에서 이슬점 이상임을 보장하는 것이 중요하다. 이 방법에서, 액체상의 소적의 위험이 촉매와 접촉하고 있는 불포화 유기 화합물중에 많고, 촉매의 공급 내에서 분극화된 폭발적인 증기화에 기인한 “고온 스포트”가 생성되는 분극되는 전개 및 “미세 물질” 형성의 위험은 최소화된다. 몇몇 경우에서, 특히 수소화 생성물이 불포화 유기 화합물보다 휘발성이 상당히 덜한 경우, 수소화 생성물이 풍부한 액체 상의 촉매상의 응축은 허용될 수 있다. 따라서 몇몇 경우에서, 예를 들면 촉매 증기상에서 디메틸 1,4-사이클로hex산디카복실레이트를 수소화하여 1,4-사이클로hex산디메탄올을 수득함으로써 촉매 베드 셀의 하부 스트림 말단에서 반응 생성물 혼합물이 수소화 생성물의 이슬점 보다 반드시 높을 필요는 없다. 따라서, 증기상 조건이 촉매 베드의 입구 말단에서 그의 이슬점 이상의 불포화 유기 화합물을 필요로 할지라도, 혼합된 증기-액체 조건은 촉매 베드의 출구 말단에서 허용된다. 수소화 방법에서 생성물, 예를 들면, 1,4-사이클로hex산디메탄올이 디메틸 1,4-사이클로hex산디카복실레이트와 같은 불포화 유기 화합물 출발 물질 보다 휘발성이 상당히 낮은 것이 중요하다. 이러한 방법에서, 기체 : 불포화 유기 화합물 몰비는 증기상 공급 스트림을 그의 이슬점 이상으로 유지시키기 위해 충분히 높아야 하나 촉매 베드의 출구 말단에서 반응 생성물 스트림을 유지시킬 정도로 높을 필요는 없다. 다량의 순환 기체가 감소되어 반응 생성물 스트림이 그의 이슬점 보다 높은 경우보다 더 적은 파이프 기구 및 더 적은 기체 재순환 압축기를 사용할 수 있게 하므로 설비의 크기 및 수행 비용에 상당한 영향을 미친다.

단계 (b) 및 단계 (f)의 증기상 공급 스트림에서 수소 함유 기체 : 불포화 유기 화합물의 몰비는 폭넓은 범위에서 변할 수 있으며, 온도, 압력 및 불포화 유기 화합물의 휘발성에 달려 있다. 주요 기체 성분이 수소이지만 다른 기체가 일반적으로는 미량으로 방법에 보충(make-up) 기체(예: 질소, 아르곤, 메탄 및 산화탄소)로서 공급된 수소 함유 기체에 도입될 수도 있다. 불포화 유기 화합물이 저급인 저휘발성 물질은 주어진 온도에서 그의 증기압일 것이며 수소 함유 기체 : 불포화 유기 화합물의 몰비가 높을수록 증기상 공급 혼합물을 적당한 온도에서 이슬점 이상으로 유지시킬 수 있다. 반대로 불포화 유기 화합물이 보다 휘발성일수록 이 몰비는 필요한 것보다 낮게 된다. 일반적으로는 이는 약 10:1 내지 8000:1이고, 바람직하게는 약 200:1 내지 약 1000:1의 범위이다.

방법의 단계 (b), (e), (f) 및 (i)에 사용된 수소 함유 기체는 신선한 보충 기체 또는 보충 기체 및 재순환 기체의 혼합물을 포함할 수 있다. 보충 기체는 수소(약 70% 이상을 함유), 선택적인 미량 성분(예: CO 및 CO₂) 및 비활성 기체(예: 아르곤, 질소 또는 메탄)의 혼합물일 수 있다. 보충 기체는 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 97% 이상의 수소를 함유한다. 예를 들어, 천연 기체를 부분적 산화 또는 증기 재형성시켜 수증기 이동 반응시키고 CO₂ 흡착하고 산화탄소의 임의의 흔적량의 잔산의 적어도 일부를 메탄화하는 것과 같은 편리한 방법으로 보충 기체를 제조할 수 있다. 고순도의 수소 보충 기체를 목적하는 경우 압력 스윙 흡착을 사용할 수 있다. 당해 방법으로 기체 재순환을 이용할 경우 재순환 기체는 일반적으로는 수소화 영역으로부터 생성물 회수 단계 하부 스트림으로 완전히 응축되지 않는 하나 이상의 수소화 반응의 하나 이상의 생성물의 미량을 함유할 것이다. 예를 들어 기체의 재순환을 사용하는 디메틸 사이클로hex산디카복실레이트의 수소화에서 기체 재순환 스트림은 미량의 메탄올을 함유할 것이다.

본 발명의 방법이 증기상에서 공급 스트림으로 작동되지만, 공간 속도로서 수소화 영역에 대한 불포화 유기 화합물의 공급 속도를 표현하고 공간 속도를 액체시간당 공간 속도로서 표현하는 것이 편리하다. 따라서, 수소화 촉매의 용적에 대한 증기화 영역에 대한 불포화 유기 화합물의 액체 공간 속도의 비율로 공급 속도를 표현하는 것이 편리하다. 따라서 수소화 촉매를 통하여 불포화 유기 화합물의 시간당 당량 액체 공급 속도는 바람직하게는 약 0.05 내지 약 4.0h⁻¹이다. 즉, 촉매의 단위 용적당 약 0.05 내지 약 4.0의 불포화 화합물의 단위 용적/시간(즉, 약 0.05 내지 약 4.0m³h⁻¹/촉매 m³)의 속도로 액체 불포화 유기 화합물을 증기화 영역에 공급하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 시간당 액체 공간 속도는 약 0.1 내지 약 1.0h⁻¹이다. 주위 온도에서 불포화 유기 화합물이 고체일 경우에는 충분히 가열하여 이를 용융시키거나 적당한 비활성 용매에 용해시킬 필요가 있으며 용해시킬 경우, 시간당 액체 공간 속도를 측정하기 위해 용매는 무시된다.

수소화 영역을 통과하는 증기상 공급 스트림의 통과 속도가 증기화 영역으로의 불포화 유기 화합물의 공급 속도 및 수소 함유 기체 : 불포화 유기 화합물의 몰비에 의존할 것이라는 것은 당해 분야의 숙련자들에게 용이하게 명백할 것이다.

본 발명의 방법의 단계 (c) 및 (g)에서 공급 온도가 약 150 내지 약 350°C의 범위, 바람직하게는 약 150 내지 약 300°C의 범위인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 공급 온도의 정확한 선택은 수소화되는 불포화 유기 화합물의 안정성, 구리함유 촉매의 활성 및 촉매의 온도 내성에 의존한다. 많은 경우에서, 가장 바람직한 공급 온도 범위는 약 180 내지 약 250°C이다. 그러나, 디메틸 1,4-사이클로hex산디카복실레이트의 수소화의 경우에서 바람직한 공급 온도는 약 200 내지 약 260°C의 범위이다.

바람직한 공급 압력은 약 150psia(약 10.34bar) 내지 약 2000psia(약 137.90bar)이다. 그러나, 증기상 공급 조건을 이용하는 본 발명의 저압 방법의 이점은 약 450psia(약 31.03bar) 내지 약 1000psia(약 68.95bar)의 압력에서 당해 방법을 수행함으로써 가장 잘 실현된다.

촉매 활성의 감퇴에 대한 설명이 그 자체로 수소화 또는 가수소 분해에 민감한 구리 함유 촉매에 비휘발성 중합성 부산물을 형성한다는 것은 디메틸 1,4-사이클로hex산디카복실레이트 수소화 반응을 조사하는 도중에 당해 작업으로부터 나타난다. 이러한 중합성 부산물은, 예를 들어 공급 불포화 유기 화합물 및 하이드록실 성분, 예를 들어 1,4-사이클로hex산디메탄올 또는 중간 생성물(예: 메틸 4-하이드록시메틸사이클로hex산카복실레이트) 사이의 에스테르 교환에 의해 형성된 폴리에스테르일 수 있다. 상기와 같이 생성된 고비등 디에스테르는 비휘발성 중합성 생성물을 유도하는 추가의 에스테르 교환 반응을 수행할 수 있음이

당연하다. 다르게는 1,4-사이클로hexan 메탄올 분자 사이의 반응에 의해 에테르 및 폴리에테르를 형성시켜 추가의 에테르 또는 에스테르 결합을 형성할 수 있고 상응하는 비휘발성 폴리에테르 또는 폴리에스테르-폴리에테르를 수득할 수 있고 그자체로 유리 하이드록실그룹을 갖는 디-(4-하이드록실메틸사이클로hexan 메틸)을 형성시킬 수 있다.

유사한 폴리에스테르, 폴리에테르 및 혼합된 폴리에테르-폴리에스테르 생성물은, 부탄-1,4-디올을 생성하기 위해 디메틸 말레에이트, 디에틸 말레에이트, 디에틸 숙시네이트 또는 디메틸 푸마레이트를 수소화시키거나 부탄-1,4-디올을 수득하기 위해 γ -부티로락톤을 수소화시키거나 hexan-1,6-디올을 생성하기 위해 ϵ -카프로락톤을 수소화시키는 동안에 생성되는 것으로 생각될 수 있다.

상기의 폴리에스테르, 폴리에테르 및 혼합된 폴리에테르-폴리에스테르 부산물은 수소화되거나 가수소 분해될 수 있다. 재활성화 단계(e)에서 이런 비휘발성 중합성 물질 자체가 수소화 또는 가수소 분해되어 보다 휘발성인 물질, 예를 들어, 1,4-사이클로hexan디카복실레이트를 수득하고, 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트를 수소화시킬 경우에는 부탄-4-디올을 수득하고 말레에이트 에스테르 또는 γ -부티로락톤을 수소화시킬 경우에는 부탄-1,4-디올을 수득한다는 가정과 우리의 발견이 일치한다.

장쇄 지방산 에스테르(예: C₈ 내지 C₂₂ 지방족 모노카복실산의 메틸 에스테르)의 수소화에서, 형성된 장쇄 알콜은 출발 물질로 에스테르 대체되어 C₈ 내지 C₂₂ 모노카복실산의 C₈ 내지 C₂₂ 알킬 에스테르를 형성한다. 에스테르 출발 물질 또는 목적하는 알콜 생성물보다 훨씬 덜 휘발성인 C₁₆ 내지 C₄₄ 에스테르는 결국 촉매 표면에 충분히 두꺼운 액체 필름을 형성하여 에스테르 출발 물질이 활성 촉매 부위로 유리되는 것을 방해하여 현저한 촉매의 비활성을 유발할 수 있다.

재활성화에 필요한 기간은 수소화 반응의 성질, 구리 함유 촉매의 비활성 정도 및 재활성화 과정의 생성물의 휘발성뿐만 아니라 재활성화 단계 중에 수소화 영역에서 지배하는 온도 및 수소 분압에 좌우된다. 전형적으로는 이 기간은 수분(예: 약 10분 미만) 내지 수일(예: 10일 이상)로 변할 수 있다. 일반적으로 바람직한 온도 및 수소 분압 조건을 선택한다는 가정하에서 수시간 동안 예를 들어 약 1 내지 약 24시간 이내에서 당해 재활성화의 수행을 충족시킬 것이다.

당해 분야의 숙련자들은 도면이 도식적이라는 사실과, 온도 및 압력 감지기, 압력 이완 밸브, 조절 밸브 및 농도 조절 장치 등과 같은 추가되는 항목의 장치가 상업적인 설비에서 추가로 필요하다는 사실을 이해할 것이다. 이러한 장치의 부속적인 항목 제공은 본 발명의 어떠한 부분도 형성하지 않으며, 통상적인 화학공학 실행에 따를 것이다. 더욱이, 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든 각종 공정의 스트림을 가열, 증기화 및 응축시키는 상세한 방법이나 이에 제공되는 가열기, 열교환장치, 증기화 장치 또는 응축장치의 배열에 의해 제한하려는 의도는 없다. 본 발명의 필요조건을 충족시키는 도면에서 도시한 이외의 적합한 특정 장치 배열이 통상적인 화학공학 기술에 따라 설명된 장치를 대신해서 사용될 수 있다.

도면의 제1도를 참조로, 공업용 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트를 제 1 작동 상에서 라인(1)에서 충전 베드(4) 위의 증기화 장치 용기(30)의 상단부에 위치한 증기화 장치 노즐(2)에 공급한다. 고온 수소 함유 기체의 스트림을 라인(5) 내의 증기화 장치 용기(3)의 최하단에 공급한다. 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트를 포함하는 포화 증기상 혼합물을 증기화 장치 용기(3)의 최상단으로 부터 라인(6)에서 회수한다. 생성된 증기상 혼합물을 밸브(8)의 조절하에 라인(7)로부터의 추가의 고온 수소 함유 기체와 혼합한다. 이제 기체:디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트의 몰비가 약 400:1이고 압력이 약 900psia (약 62.05bar)이며 온도가 약 230°C인 혼합 스트림을 밸브(9) 및 라인(10)을 경유해서, 펄릿 불균질 수소화 촉매(12)(예: DRD 92/89로 명명된, 환원된 아크롤린 구리 또는 크롬을 함유하지 않는 촉매)의 베드를 함유하는 수소화 반응기(11)에 공급한다. 수소화 반응 생성 혼합물은 라인(13)을 통해 반응기(11)를 빠져나오고 밸브(14)를 통해 라인(15)로 도입된다. 라인(15)내의 수소화 반응 생성 혼합물을 열 상호교환장치(16)에서 냉각시키고, 생성된 부분적으로 응축된 혼합물을 라인(17) 상에서 냉각기(18)를 통과시켜 추가로 냉각시킨다. 생성된 기체와 응축물의 혼합물은 라인(19) 상에서 기체-액체 분리장치(20)로 이동하고, 이로부터 메탄올과 조 1,4-사이클로hexan디메탄올의 혼합물이 라인(21)에서 회수된다. 라인(22)의 응축되지 않은 기체 혼합물은 반응하지 않은 수소와 함께 비활성 기체 및 메탄올 증기를 포함하며 압축장치(23)에 의해 압축되어 라인(24)내에 압축된 기체 스트림을 제공한다.

라인(24)내의 압축된 재순환 기체는 라인(25)로부터의 보충 수소 함유 기체와 혼합된다. 라인(26)내의 혼합된 혼합물은 열교환기(16)를 통해 통과됨에 따라 가열되고 라인(27)에서 가열기(28)로 이동하여 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트 공급물의 증기화를 수행하기에 적합한 온도로 추가로 승온된다. 이어서, 라인(29)내의 생성된 고온 기체를 두 스트림으로 나누는데, 한 스트림은 라인(5)내의 스트림이고 나머지 스트림은 라인(30)내의 스트림이다. 후자의 스트림은 가열기(31)에서 약 240°C의 온도로 추가 가열되고 라인(32), 밸브(33) 및 라인(34) 및 (35)를 경유해서 작동 제 1 상에서 재활성화 모드를 나타내는 제 2 수소화 반응기(36)의 최하단 말단으로 통과한다. 반응기(36)는 수소화 촉매의 장입물(37)을 함유한다. 라인(7)에서 반응기(36)의 최상단에 존재하는 고온 기체는 이미 기술한 바와 같이 라인(6)내의 포화 증기상 혼합물과 혼합되어 수소:디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트 몰비가 증가하고 그의 이슬점보다 높은 온도, 예를 들면, 5°C 내지 10°C 이상 승온된다.

설비는 또한 라인(38) 및 (39)와 둘 다 당해 작동 상에서 밀폐된 밸브(40) 및 (41)를 포함한다. 라인(42)은 증기화 장치 용기(3)의 최하단에 모인 임의의 "무거운 물질"을 함유하는 스트림을 배출시킬 수 있는 라인을 나타낸다. 참조 번호(43)는 순환 기체 내에 비활성 기체가 축적되는 것을 제한하기 위해 당해 라인을 통해 퍼지 기체 스트림을 취할 수 있는 퍼지 기체 라인을 나타낸다. 이러한 비활성 기체는 라인(25) 내의 보충 기체 스트림으로서 당해 설비에 유입될 수 있다.

작동 기간이 지난 후, 촉매 장입물(12)의 활성은 재활성화가 필요해지는 정도로 저하된다. 촉매가 탈활성화되는 이유는 명백하게 밝혀지지 않았지만, 촉매활성이 이와 같이 손실되는 가능성 있는 이유로는, 예를 들면, 한편으로는 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트와, 다른 한편으로는 1,4-사이클로hexan디메탄올, 또는 수소화 반응의 중간 생성물로 가정되는 메틸 4-하이드록실메틸사이클로hexan디카복실레이트, 또는 디메틸 1,4-사이클로hexan디카복실레이트 및 1,4-사이클로hexan디메탄올 간의 에스

테르 상호교환 생성물인 하이드록실메틸사이클로헥실메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트와의 에스테르 교환 반응으로 인해 촉매 표면에 비휘발성 폴리에스테르의 미량이 형성되기 때문이라고 추정할 수 있다. 생성된 이량체성 또는 삼량체성 물질은 후속적으로 증기상 혼합물의 성분들과 추가 반응하여 이들의 올리고체성 색소 성장할 수 있다. 폴리에테르 및 혼합된 폴리에테르-폴리에스테르가 또한 형성될 수 있다.

촉매 표면 위의 이러한 중합성 부산물은 수소화를 일으키기 쉽다. 그러므로, 고온 수소 함유 기체로 처리한 촉매의 재활성화가 가능하다. 이유가 어떻든 간에, 부분적으로 탈활성화된 촉매 상에 함유 기체의 고온 스트림이 통과하면 촉매의 활성이 적어도 부분적으로 회복된다는 바람직한 효과를 갖는 본 발명의 배경을 형성하는, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 수소화를 조사하기 위한 실험연구의 과정을 추가로 나타내었다.

따라서, 제 2 작동 상에서 밸브(33)는 밀폐되고 밸브(41)는 열린 반면, 밸브(14)는 밀폐되고 밸브(40)는 열렸다. 이 방법에서, 신선하거나 재활성화된 촉매장입물(37)이 장입된 수소화 반응기(36)이 라인에 보내지고, 반응기(11)는 재활성화 모드를 따르고 그의 부분적으로 탈활성화된 촉매 장입물(12)은 재활성화된 다. 이 제 2 작동 모드에서, 라인(6) 내의 포화 증기상 혼합물은 라인(10)으로부터의 고온 수소 함유 기체와 혼합하여 증기상 공급 혼합물을 형성하고 반응기(36) 및 그의 촉매 장입물(37)을 통해 라인(7)로 유동한다. 생성된 반응 혼합물은 라인(35) 및 (38)을 경유해서 밸브(40)을 통해 라인(15)을 통과한다. 라인(32)으로부터의 고온 수소 함유 기체는 밸브(41)를 통해 라인(39)을 통과한 다음 라인(13)을 통해 수소화 반응기(11)의 최하단을 통과한다.

촉매 장입물(37)이 다소 탈활성화되는 경우, 밸브(14), (33), (40) 및 (41)은 재조정되어 유동이 수소화 반응기(11) 및 (36)를 통해 제 1 작동 상으로 돌아가도록 전환된다.

상기 기술된 단계들은, 재활성화 과정이 더 이상 촉매 활성을 목적하는 수준으로 증가시키지 못하거나 당해 설비가 유지 또는 기타 이유로 인해 작동을 중지해야만 하여 촉매 장입물(12) 및 (37)이 폐기되고 신선한 촉매 장입물 또는 촉매 전구체로 대체될 수 있을 때까지 반응기(11) 및 (36)를 작동시키면서 종종 편리하게 반복될 수 있다.

라인(25) 내의 보충 기체는 수소, 선택적인 미량 성분(예: CO 및 CO₂) 및 비활성 기체(예: 수소를 약 70몰 % 이상 함유하는 아르곤, 질소 또는 메탄)의 혼합물이다. 바람직하게는, 보충 기체는 수소를 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 97몰% 이상 함유한다. 보충 기체는, 예를 들면, 천연 기체를 부분적으로 산화시키거나 증기상 재형성시킨 다음 수증기 이동 반응시키고 CO₂ 흡착시킨 후 가능한 한 흔적량의 이산화탄소의 임의의 잔여의 적어도 일부를 메탄화시키는 방법과 같은 특정의 통상적인 방법으로 생성할 수 있다. 가압 진동 흡착법은 고순도-수소 보충 기체를 목적으로 하는 경우 사용될 수 있다.

설비의 작동 초기에, 반응기(11) 및 (36)에 아크롬산 구리 촉매 전구체와 같은 불균질 수소화 촉매 전구체 장입물을 각각 장입시킨다. 그러나, 바람직하게는 반응기(11) 및 (36)에 DRD 92/89와 같은 크롬을 함유하지 않는 수소화 촉매를 장입시킨다. 촉매 전구체는 후속적으로 촉매 공급자의 지시에 따라 주의 깊게 환원시킨다. 유럽 특허 출원 제 0301853 호의 방법을 아크롬산 구리 전구체를 환원시키기 위해 사용하는 경우, 후속적으로 두 촉매의 베드(12) 및 (37)를 동시에 환원시킬 수 있다. 다른 경우에서, 베드(12) 및 (37)를 분리시켜 환원하는 것이 편리할 수 있다. 촉매 전구체를 예비환원시킨 후, 고온 수소 함유 기체를 설비를 통해 순환시킨다. 증기화 장치 용기(3) 및 반응기(11)에의 공급 온도가 적절한 값을 갖게된 후, 라인(1) 내의 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 유동을 시작하여 제 1 작동 상에서 설비를 라인에 보낸다.

도면 중의 제2도에서, 동일한 참고 번호들은 장치의 유사한 항목을 나타내기 위해 제1도에서와 같이 사용된다. 수소 함유 기체는 제1도의 설비에서 증기상 공급 스트림의 유동 방향으로부터 촉매 베드(12) 또는 (37)를 통해 온 라인식으로 재활성화 과정이 진행되는 동안 촉매 베드(12) 또는 (37)를 통해 반대 방향으로 유동하는 반면, 제2도의 설비에서는 촉매 재활성화 모드 동안의 기체 유동 방향과 특수 베드(12) 또는 (37)를 통해 온 라인 식으로 진행되는 동안의 기체 유동방향은 각각의 경우 동일하다.

제2도의 설비에서, 라인(32) 내의 스트림으로부터 고온 기체는 밸브(51) 및 라인(52)을 통해 라인(7)에 공급된 다음, 반응기(36)을 통과하거나 밸브(53) 및 라인(54)을 통해 라인(10)으로 공급된 후, 이어서 반응기(11)를 통과한다. 반응기(11)이 밸브(8)가 밀폐된 온 라인식이고 반응기(36)는 재활성화 모드이면, 후속적으로 밸브(51)는 라인(32)으로부터의 기체의 대부분이 밸브(51)를 통해 반응기(36)으로 유동하고 단지 충분한 기체가 밸브(53)를 통해 라인(10)을 통과해서 반응기(11)에의 입구 온도를 그의 이슬점 이상으로 상승시킨다. 반응기(36)를 온 라인식으로 이끌기 위해, 밸브(9)를 밀폐시키고 밸브(8)을 여는 한편 밸브(51)를 다소 밀폐시키고, 단지 충분한 기체만이 이슬점 필요조건을 만족시키기 위해 밸브(51)를 통해 통과되는 한편 당해 기체의 대부분이 라인(32)으로부터 반응기(11)를 통해 유동하게 하는 양에 상응하게 밸브(53)를 연다.

제2도의 설비에서, 반응 모드에서 방출된, 임의의 휘발성 잠재 촉매를 탈활성화 물질은 온 라인 촉매 장입물을 통과하지 않고 라인(21) 내의 생성물 스트림에서 회수될 수 있다. 예비적인 지시가 수소화되는 불포화 유기 화합물이 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트인 경우 이런 촉매 탈활성화 물질은 방출되지 않지만, 이는 다른 불포화 유기 화합물이 수소화되는 경우에는 해당이 되지 않을 수 있다.

제3도는 본 발명에 따른 수소화 반응 설비의 추가의 디자인을 설명한다.

이 설비에서는 제2도의 설비에서와 같이, 그의 각각의 재활성화 모드 동안의 각각의 촉매 베드 (12) 및 (37)를 통해 유동하는 기체의 방향은 그의 온 라인 모드도중의 증기상 공급 혼합물의 유동 방향과 동일하다. 제3도에서 사용된 참고 번호는 제1도 뿐만 아니라 제2도에서는 나타난 장치의 동일한 항목을 나타낸다.

제3도의 설비에서, 라인(1)내의 유입된 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 공급물을 증기화시키기 위해 라인(5)내에 공급된 수소 함유 기체는 우선 촉매 베드(12) 또는 (37)중의 하나를 통해 각각의 재활성화 모드로서 통과된다. 그러므로 반응기(36)가 재활성화 모드를 취하는 경우, 라인(29) 내의 고온 기체

대부분은 밸브(51) 및 라인(52)을 통해 촉매 장입물(37)을 통과하여 반응기(36)에 공급되고, 라인(35) 및 밸브(61)를 경유해서 라인(5)을 통과한다. 밸브(8) 및 (40)은 밀폐되고 밸브(53)은 이슬점 필요조건을 충족시키기 위해 라인(10)으로 충분한 기체를 통과시키기 위해 필요한 만큼만 연다. 한편, 라인(6) 내의 증기상 공급 혼합물은 밸브(9)를 통과하고 라인(10)을 경유해서 촉매 장입물(12)이 온 라인 모드를 취하는 반응기(11) 내로 보내진다. 라인(13) 내의 생성물 스트림은 밸브(14)를 통해 라인(15)로 이동하며, 밸브(62)는 밀폐된다. 촉매 장입물(37)을 온 라인시키고 촉매 장입물(12)을 반응기(11) 내에서 재활성화시킬 경우, 먼저 밸브(9), (14) 및 (61)은 밀폐시키고, 밸브(8), (40) 및 (62)를 연다. 밸브(53)은 다소 열고 밸브(51)을 통하여 기체 유동은 이슬점 필요조건을 충족시키는데 필요한 만큼 감소시킨다. 재활성화된 촉매 장입물(37) 및 다시 온 라인시킨 촉매 장입물(12)을 사용하여 이전의 조건을 회복하기 위해, 여러 밸브의 상태를 각각 이전의 상태로 재조정한다. 이 과정은 재활성화 과정이 더 이상 촉매 활성을 목적하는 수준으로 증가시키지 못하거나 설비가 유지 또는 기타 이유로 인해 작동을 중지해야만 하여 촉매 장입물(12) 및 (37)이 폐기되고 신선한 촉매 장입물 또는 촉매 전구체로 대체되어야만 할 때까지 차례로 반응기(11) 및 (36)을 온 라인식으로 작동시키면서 1회 이상 더 반복된다.

당해 분야의 숙련가들에 의해 본 발명을 예시하기 위해 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트가 적합한 물질로 선택된 반면, 본 발명의 방법은 그의 적용에서, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 수반하는 수소화 반응으로 한정되지 않으며 사실, 공급 원료로서 에스테르, 디에스테르 또는 락톤을 사용하여 대부분의 증기상 수소화 반응에 적용될 수 있으며 이때 비휘발성 수소화 가능한 부산물이 형성되고 촉매 표면에 침착되며, 예를 들면 디메틸 또는 디에틸 말레에이트를 수소화하여 부탄-1,4-디올을 수득할 수 있다는 것이 이해될 수 있다.

본 발명은 다음 실시예를 참고로 해서 추가로 기술된다. 실시예에서 사용된 구리-함유 촉매 A 및 B의 조성은 표 1에 열거하였다. 촉매의 산소 함량은 각 경우에 생략된다.

[표 1]

| 촉매 | | 조성 중량% | | | | | | 표면적 m ² /g | 밀도 g/cm ³ | 공극부피 mm ³ /g |
|----|----------|------------|------------|-------------|------------|-------------|-------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| A | DRD89/21 | Cu 57.6 | Cr 19.0 | Zn <0.01 | Mn 0.09 | Ba <0.01 | Al <0.01 | 28 | 1.420 | 200 |
| B | DRD92/89 | 41.1 | 0.26 | <0.01 | 6.4 | <0.01 | 20.4 | 47.1 | 1.452 | 211 |

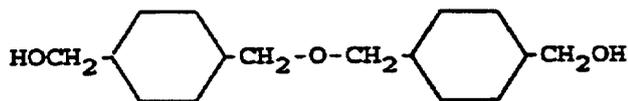
[실시예 1 내지 7]

공업용 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 수소화는 제 4 도에 나타난 실험 장치를 사용하여 조사한다.

공업용 공급물의 조성은 트랜스-디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 34.47중량%, 시스-디메틸 1,4-사



이클로헥산디카복실레이트 62.61중량%, 일반식 $\text{HO-C(=O)-C}_6\text{H}_{10}\text{-C(=O)-OCH}_3$ 의 메틸 수소 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 1.50% 및 물 0.05중량%와 잔여량의 일반식



의 디-4-하이드록실 메틸사이클로헥실메틸 에테르를 포함하는 불순물이다.

상업적인 설비에서, 수소 기체는 수소화 생성물로부터 분리되며, 유리하게는 수소화 영역을 통해 재순환된다. 수소 재순환 스트림은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 수소화에 의해 생성된 다량의 메탄올 증기를 함유할 것이다. 따라서, 상업적인 설비에서 수소화 영역에 공급된 증기상 혼합물은 수소 및 불포화 유기 화합물 이외에도 메탄올을 함유하는 것이 일반적일 것이다. 이하 기술된 실험장치가 상업적인 조작시 수득될 결과가 정확하게 예견하도록 하기 위해, 증기화장치에 공급된 액체 공급물은 상업적인 설비에서 재순환 수소 스트림에 함유될 메탄올의 양에 상응하는 다량의 액체 메탄올에 의해 보충되었다. 수소가 인하 기술된 실험 장치에서 재순환됨에도 불구하고, 재순환 수소 스트림 내에 함유되는 양은 상응하는 상업적인 재순환 스트림에 함유된 것에 비해 비례적으로 적다. 이러한 차이는, 실험장치 내의 재순환 기체의 냉각이 실질적으로 상업적인 설비 내에서 바람직하게 냉각되는 온도 이하로 냉각되기 때문에 일어난다. 그러므로 보다 많은 메탄올이 실험적인 재순환 수소 스트림의 녹아웃(knock out)이다. 실험장치와 상업적인 설비간의 이러한 불일치로 인해 실험 장치에 사용된 실험기구의 장치, 특히 분석 장치에 정교함이 요구된다. 당해 실시예에서, 메탄올은 당해 장치가 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 시간당 공간 속도와 같은 모든 변수는 메탄올이 없는 상태를 기준으로 하여 계산한다.

실험 장치는 제4도에서 나타내었다. 메탄올 중의 공업용 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 약 70 중량% 용액을 저장기(100)로부터 밸브(101), 라인(102) 및 밸브(103)를 경유하여 액체 공급 펌프(104)에 공급한다. 뷰렛(105)가 완충 공급물을 제공하는 한편 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 보장한다. 액체 공급물은 비회수 밸브(107) 및 분리 밸브(108)를 통해 라인(109)으로 펌핑되고, 전자 가열 테이프(110)에 의해 가열된 후 여기서 가열된 액체가 6mm × 6mm 유리 환의 베드(112)

위의 절연된 증기화 장치 용기(111)의 상단부로 유입될 수 있다. 스텐레스강 데미스터 패드(113)를 증기화 장치 용기(111)의 최상단 말단에 고정시킨다. 고온 수소 함유 기체의 스트림을 라인(114) 내의 증기화 장치(111)의 최하단에 공급한다. 배출 밸브(116)로 고정시킨 액체 배출 라인(115)은 증기화 장치 용기(111)의 기저로부터 임의의 증기화되지 않은 액체 공급 물질(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 증기상 혼합물을 증기화 장치 용기(111)의 최상단으로부터 라인(118) 내에 회수한다. 증기상 화합물을, 300ml(428.1g)의 펠릿화 아크로산 구리 수소화 촉매 베드(121)를 함유하는 수소화 반응기(120)의 최상단 말단에 유입시키기 전에 혼합물의 이슬점보다 높은 온도로 상승시키기 위해 가열 테이프(119)에 의해 가열한다. 당해 촉매는 표 1의 촉매 A이다. 유리 환을 촉매 베드(121)의 위와 아래에 반응기(120)내에 충전시킨다. 증기상 혼합물은 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트가 단열조건하에서 1,4-사이클로헥산디메탄올로 전환되는 촉매 베드(121)를 통해 아래쪽으로 통과한다. 적합하게 위치한 열전쌍(도시되지 않음)의 조절하에 반응기(120) 주변에 있는 단열물질내의 전기 가열 테이프(도시되지 않음)에 의해 단열상태가 유지된다. 전체 반응은 촉매 베드 온도가 약 1 내지 20정도 증가하는 것이 일반적인 약한 발열성이다. 수소화 생성 혼합물은 라인(122) 내의 수소화 반응기(120)를 빠져나와서, 열 교환기(123)를 통과하고, 수소화 생성물을 냉각시키고 동시에 라인으로부터 수소 함유 기체의 공급물을 가열한다. 라인(122) 내의 1,4-사이클로헥산디메탄올 벌크 응축은 열교환기(123)에서 발생한다. 라인(124) 내의 기체는 라인(125)로부터의 수소 함유 기체와, 선택적으로 라인(126)에서 공급된 질소, 아르곤 또는 메탄과 같은 비활성 기체 또는 비활성 기체의 혼합물을 포함한다. 라인(125) 내의 기체는 라인(127)에서 공급된 보충 수소 및 라인(128)에서 공급된 재순환 수소를 포함한다. 라인(127) 내의 보충 수소는 고순도 수소 실린더(도시되지 않음)로부터 압력조절장치(131) 내지(136) 및 질량 유동 조절장치(137)를 경유하여 라인(129) 및 (130)의 한 스트림이나 두 스트림 모두에서 라인(125)로 공급될 수 있다.

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

열교환기(123)로부터 냉각된 수소화 생성물은 라인(139)를 통해 통과하여 냉각기(140)에서 주변온도에 근사한 온도로 추가로 냉각시킨다. 냉각기(140)로부터 액체/증기상 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 생산라인(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 추가로 냉각된다. 냉각기(148)로부터 추가로 냉각된 액체/증기상 혼합물은 라인(149)를 통해, 제 2 녹아웃 지점(150)으로 공급되어 응축된 메탄올이 밸브(151) 및 라인(152)를 통해 생산라인(146)으로 최종 공급시키기 위해 수거된다. 녹아웃 지점(150)으로부터 기체와 응축되지 않은 물질은 라인(153)을 경유하여 흡입 지점(154)를 통과해서 라인(155)로 공급된 다음 이어서 밸브(156)를 통해 기체 재순환 압축기(157)로 공급된다. 기체는 밸브(158)과 라인(128), (125), (124) 및 (114)를 통해 증기화 장치(111)로 재순환된다. 순환 기체에서 질소와 같은 비활성 기체의 농도를 조절하기 위해 퍼지 기체 스트림은 밸브(160)의 조절하에 라인(159) 내의 시스템으로부터 방출될 수 있다.

참고 번호(161)는 촉매 밸브를 나타낸다.

장치의 처음 작동시, 구리-함유 촉매 장입물을 반응기(120)에 채운 다음 질소로 퍼지했다. 이어서, 유럽 특허 출원 제 0301853 호의 개시에 따라 촉매 장입물을 감소시켰다.

이어서, 메탄올로 적절하게 회석시킨 공업용 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 적당한 액체 시간당 공간속도에 상응하는 공급 속도에서 증기화 장치(111)로 펌핑시켰다. 라인(118) 내의 증기상 혼합물에서 공급 온도, 공급 압력 및 기체:디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 물비는 수소화 영역이 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 및 휘발성이 덜한 1,4-사이클로헥산디메탄올 생성물 모두의 응축을 방지하도록 선택했다. 수소화 영역에서 온도는 작동 온도에서 증기상공급 혼합물의 이슬점 이상이였다.

라인(146)의 액체를, DB 왁스의 0.25 μ m 필름으로 내부가 피복된 15m 길이에 0.32mm 내부 직경의 융합된 실리카 칼럼을 사용하며 헬륨 유동 속도가 2ml/min이고 기체 공급 분리비가 100:1이며 화염 이온화 검출기가 장착된, 모세관 기체 크로마토그래피에 의해 주기적으로 분석했다. 장치는 피크 적분기를 갖는 차트 기록기에 고정시키고, 공지된 조성물인 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 시판 샘플을 사용하여 측정했다. 배출 기체는 또한 동일한 기술을 사용하는 기체 크로마토그래피에 의해 샘플링 및 분석되었다. 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-메톡시 메틸사이클로헥산메탄올, 디-(4-메톡시 메틸사이클로헥실메틸)에테르 및 메탄올이 포함되었다. 장치의 작동을 수주일에 걸쳐 모니터링했다. 수득된 결과로 미루어 볼 때, 기간에 걸쳐 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트는 99% 이상이 전환되어 1,4-사이클로헥산디메탄올에 대한 선택도가 약 98.5% 정도이고 잔여량으로 소량의 부산물이 수득됨을 나타냈다. 저장기(100)으로부터 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 검출되었다.

장치의 추가의 작동후, 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 전환율은 하기 표 2의 실시예 1에 구체화된 조건하에 97.53%이고 1,4-사이클로헥산디메탄올에 대한 선택도는 96.89%이다. 이어서 작동 조건을 표 2의 실시예 2하에 지시된 것으로 변화시킨다. 장치의 작동을 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 목적하는 전환율을 유지시키기 위해 공급 온도를 3°C로 상승시키는데 필요한 동안에 걸쳐 수일 동안 계속했다. 관찰된 결과는 표 2의 실시예 3하에 나타내었다. 장치의 연속 작동의 추가의 기간은 수주일 동안에 걸쳐 활성을 감퇴시켜 실시예 2와 비교하여 공급 온도를 6°C로 증가시킴으로써 입증된 바와 같이 가능한 목적하는 수준 근처로 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 전환율을 유지시키는데 필요동안 일어났다. 이러한 시점에서의 결과를 실시예 4하에 나타내었다. 작동을 수일 이상동안 계속했다. 조건을 실시예 1에 구체화된 조건과 비교하여 실시예 5하의 표 2에서 나타낸 것으로 변화시켰다. 실시예 1과 비

교하여 전환율은 97.53%로 부터 87.47%로 작동의 간석 시기에 걸쳐 강하되었으며 이는 매우 상당한 촉매 활성의 손실이 발생했다는 것을 설명했다.

이어서 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 공급물의 공급을 중단하고 약 3시간의 간격 후에 반응기 (120)에 대한 공급 원소를 250℃로 증가시키고 수소기체를 촉매 재활성화를 수행하기 위해 14시간 동안 이 온도에서 반응기(120)를 통해 통과시켰다. 반응기(120)를 재활성화 단계 바로 전에 나타난 것과 동일한 조건으로 되돌렸다. 촉매 재활성화가 일어난 후 즉시 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 전환율은 실시예 6에 기록된 바와 같이 91.86℃이고 이는 적어도 부분적 재활성화가 성공적으로 수행되었음을 설명했다. 이는 실질적으로 실시예 4의 작동조건을 복원함으로써 확인한다. 전환율은 공급 온도 236℃에서 실시예 4에서 보고된 바와 같이 98.61%로부터 실시예 7에 보고된 바와 같이 99.79%로 증가되었다.

실시예 1,5 및 6의 비교는 실시예 1 및 5 사이에서 촉매 활성이 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 전환율에 의해 측정된 실시예 1의 임의의 비교 활성수치 100%로부터 실시예 5의 동일한 기준으로 측정된 비교 촉매 활성이 87.63%로 강하되었음을 나타낸다. 재활성화 과정 후, 실시예 6에서 보고된 비교 촉매 활성은 원래 수치의 94.19%로 복원되었다.

[표 2]

| 실시예 번호 | 입구 온도 ℃ | 가스: DMCD 몰비 | LHSV h ⁻¹ | 압력 psia(bar) | DMCD 전환율 몰% | 선택도 몰% | | | |
|--------|------------|-------------------|-------------------------|-----------------|-------------------|--------|------|------|------|
| | | | | | | CHDM | BYPR | METH | DETH |
| 1 | 220 | 691 | 0.42 | 900(62.05) | 97.53 | 96.89 | 2.75 | 0.14 | 0.14 |
| 2 | 230 | 381 | 0.31 | 903(62.26) | 98.99 | 96.50 | 3.20 | 0.19 | 0.11 |
| 3 | 233 | 340 | 0.31 | 903(62.26) | 99.06 | 96.54 | 3.16 | 0.19 | 0.11 |
| 4 | 236 | 354 | 0.30 | 906(62.47) | 98.61 | 96.46 | 3.24 | 0.21 | 0.09 |
| 5 | 220 | 716 | 0.42 | 900(62.05) | 85.47 | 96.63 | 3.15 | 0.11 | 0.11 |
| 6 | 219 | 715 | 0.41 | 900(62.05) | 91.86 | 96.78 | 2.85 | 0.11 | 0.17 |
| 7 | 236 | 330 | 0.29 | 901(62.12) | 99.79 | 95.74 | 3.84 | 0.24 | 0.18 |

표 2에 대한 주석:

DMCD = 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트

LHSV = 액체 시간당 공간속도

CHDM = 1,4-사이클로헥산디메탄올

BYPR = 이중 부산물

METH = 4-메톡시메틸 사이클로헥산메탄올

DETH = 디-(4-하이드록시메틸사이클로헥실메틸) 에테르

기체 = 수소를 98% 이상 함유하는 수소 함유 기체

[실시예 8 내지 12]

실시예 1 내지 7의 일반적인 과정을 디메틸 1,4-사이클로헥산-디카복실레이트 대신에 디메틸 말레에이트, 디에틸 말레에이트, 디에틸 숙시네이트, 디메틸 푸마레이트 또는 γ -부티로락톤을 사용하여 반복하여 각각의 경우에 부탄-1,4-디올을 수득한다. 촉매 활성에서의 유사한 향상이 재활성화 과정에 따라 관찰된다.

[실시예 13]

실시예 1 내지 7의 일반적인 과정을 촉매 A를 촉매 B로 대체시켜 되풀이하여 유사하게는 양호한 결과를 얻는다.

[실시예 14]

실험 장치는 제1도에 인용된 유형의 설비에서 작동시키기 위해 의도된 방법에 사용하기 위해 고안된다. 이러한 장치는 반응기(120)가 일련의 한쌍의 반응기로 대체되는 것만 제외하고는 제1도의 것과 본질적으로 동일하다. 동일한 일반적인 과정은 이에 공급된 증기상 공급 혼합물을 수소화시키기에 유효한 조건하에 유지되고 온 라인 식에 제 1 반응기와 이에 공급된 수소화 가능한 물질을 함유하지 않는 재활성화 모드 또는 대기식의 제 2 반응기로 실시예 1 내지 7에 관해 기술한 바에 따른다. 제 1 반응기내에 함유된 촉매 장입물의 단계적인 탈활성화를 실질적으로 실시예 1 내지 7에서 예시화된 바와 같이 관찰한다. 제 1 반응기내의 촉매 장입물을 재활성화시키기 위해, 이에 공급된 증기상 공급 혼합물을 제 2 반응기에 전환 시킴으로써 제 2 반응기에서의 수소화 반응을 계속하게 한다. 이동안, 제 1 반응기에 수소 함유 기체를 공급하여 촉매 장입물을 재활성화시킨다. 제 2 반응기에서의 촉매 활성이 실시예 1 내지 7에서 보고된 단일 수소화 반응기내의 촉매 탈활성화와 유사한 방식으로 경사되는 동안 작동한 후, 증기상 공급 혼합물을 제 1 반응기에 다시 스위칭시켜 수소화 반응을 계속하는 반면 재활성화 과정은 제 2 반응기에서 수행된다. 제 1 반응기에서 수소화 촉매의 활성은 단일 수소화 영역에 대해 보고된 바와 유사한 방식으로 중요하게는 증가됨을 보인다. 전체 과정을 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 전환율의 탁월한 유지와 함께 수회 반복한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 불포화 유기 화합물의 하이드록실 화합물로의 수소화를 촉매화하기에 유효한 과립상 수소화 촉매의

장입물을 각각 함유하는 둘 이상의 수소화 영역을 제공하는 단계; (b) 제 1 작동상에서 하나 이상의 수소화 영역에 수소 함유 기체 및 불포화 유기 화합물을 포함하는 증기상 공급 스트림을 공급하는 단계; (c) 제 1 작동상에서 불포화 유기 화합물을 수소화시키기에 유리한 온도 및 압력하에 하나 이상의 수소화 영역을 유지시켜 하이드록실 화합물을 수득하는 단계; (d) 제 1 작동상에서 하나 이상의 수소화 영역으로부터 하이드록실 화합물을 포함하는 반응 생성물 스트림을 회수하는 단계; (e) 제 1 작동상에서 하나 이상의 다른 수소화 영역에 수소 함유 기체의 스트림을 공급하여 수소화 촉매의 장입물을 재활성화시키는 단계; (f) 제 2 작동상에서 하나 이상의 다른 수소화 영역에 수소 함유 기체 및 불포화 유기 화합물을 포함하는 증기상 공급 스트림을 공급하는 단계; (g) 제 2 작동상에서 불포화 유기 물질을 하이드록실 화합물로 수소화시키기에 유리한 압력 및 온도 조건하에 하나 이상의 다른 수소화 영역을 유지시키는 단계; (h) 제 2 작동상에서 하나 이상의 다른 수소화 영역으로부터 하이드록실 화합물을 포함하는 반응 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및 (i) 제 2 작동상에서 하나 이상의 수소화 영역에 수소 함유 기체의 스트림을 공급하여 수소화 촉매의 장입물을 재활성화시키는 단계를 포함하는, 에스테르, 디에스테르 및 락톤으로부터 선택된 상응하는 불포화 유기 화합물을 수소화함으로써 알콜 및 디올로부터 선택된 하이드록실 화합물을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (e) 내지 (i)중의 하나 이상의 수소 함유 기체의 스트림이 재순환 및 보충 기체의 고온 스트림을 포함하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상으로부터 불포화 유기 화합물의 증기상 수소 함유 스트림과 혼합된 수소 함유 기체의 스트림을 회수하여 상응하는 단계 (b) 및 (f)중의 하나의 증기상 공급 스트림을 형성하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상으로부터 상응하는 단계 (d) 및 (h)중의 하나의 반응 생성물 스트림과 혼합된 수소 함유 기체의 스트림을 회수하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상으로부터 불포화 유기 화합물을 증기화시키고 불포화 유기 화합물의 증기상 수소 함유 스트림을 형성시키기 위해 사용되는 수소 함유 기체의 스트림을 회수하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (b) 및 (f)중의 하나 이상의 증기상 공급 스트림을, 불포화 유기 화합물의 증기상 수소 함유 스트림과 고온의 재순환 기체를 혼합하여 형성시키는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 단계 (b) 및 (f)의 불포화 유기 화합물의 증기상 수소 함유 스트림이 실질적으로 불포화 유기 물질로 포화되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 (b) 및 (f)중의 하나 이상의 증기상 공급 스트림의 공급 온도가 그의 이슬점 온도보다 약 5°C 이상 높은 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상에서 각각의 수소화 영역 또는 영역들을 통한 수소 함유 기체 스트림의 유동 방향이 상응하는 단계 (b) 및 (f)중의 하나에서 상기 영역을 통한 증기상 공급 스트림의 유동 방향과 동일한 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 단계 (e) 및 (i)중의 하나 이상에서 각각의 수소화 영역 또는 영역들을 통한 수소 함유 기체 스트림의 유동 방향이 상응하는 단계 (b) 및 (f)중의 하나에서 상기 영역을 통한 증기상 공급 스트림의 유동 방향에 반대인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 불포화 유기 화합물을 수소화시키기에 유리한 온도 및 압력 조건이 약 150 내지 약 350 °C의 온도와 약 150psia(약 10.34bar) 내지 약 2000psia(약 137.90bar)의 압력으로 이루어지는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 불포화 유기 화합물이 C₈ 내지 C₂₂ 모노카복실산의 (C₁ 내지 C₄ 알킬)에스테르, C₄ 이상의 디카복실산의 디-(C₁ 내지 C₄ 알킬)에스테르 및 C₄ 내지 C₁₆의 하이드록실산의 락톤으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 불포화 유기 화합물이 디메틸 1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 포함하고 수소화된 생

성물이 1,4-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 불포화 유기 화합물이 디메틸 1,2-사이클로헥산디카복실레이트를 포함하고 수소화된 생성물이 1,2-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 불포화 유기 화합물이 디메틸 1,3-사이클로헥산디카복실레이트를 포함하고 수소화된 생성물이 1,3-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 불포화 유기 화합물이 디메틸 및 디에틸 말레에이트로부터 선택된 에스테르를 포함하고 수소화된 생성물이 부탄-1,4-디올을 포함하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 재활성화를 위해 사용되는 시간이 약 1 내지 약 24시간의 범위인 방법.

청구항 18

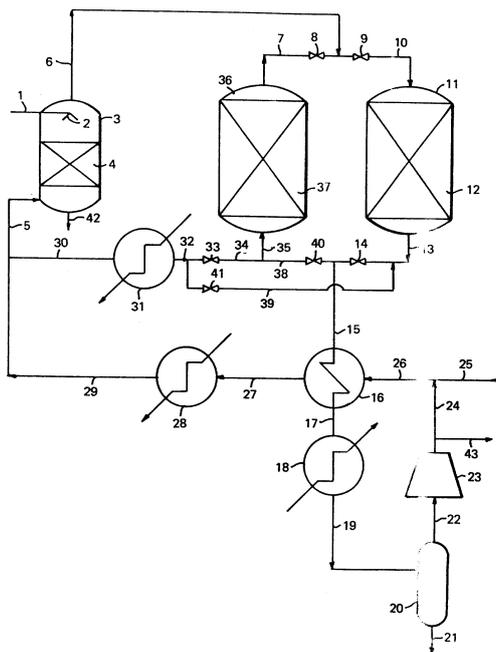
제1항에 있어서, 단계 (e)의 재활성화 온도가 약 150 내지 약 350°C의 범위로서, 수소화 영역에 대한 증기상 공급 스트림의 공급 온도 보다 약 50°C 낮은 온도 내지 약 50°C 높은 온도인 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 구리-함유 촉매가 환원된 아크롬산 구리, 환원되고 축진된 아크롬산 구리 및 망간 축진된 구리 촉매로부터 선택되는 방법.

도면

도면1



도면4

