



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044110
(43) 공개일자 2020년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/17 (2006.01) C07C 31/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 29/172 (2013.01)
C07C 31/207 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7009356
(22) 출원일자(국제) 2018년08월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월31일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/072999
(87) 국제공개번호 WO 2019/048276
국제공개일자 2019년03월14일
(30) 우선권주장
17189578.2 2017년09월06일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루트비히스펜 67056, 칼-보쉬-스트라세 38
(72) 발명자
핀코스, 볼프
독일 67056 루트비히스펜 카를-보쉬-스트라세 38
바이구니, 옌스
독일 67056 루트비히스펜 카를-보쉬-스트라세 38
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장덕순, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 배출가스 스트림 중의 CO 및/또는 CH₄의 함량을 통해 1,4-부틴디올의 촉매적 수소화를 제어하는 방법

(57) 요약

본 발명은 반응 구역에서 불균질 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하는 1,4-부틴디올의 촉매적 수소화에 의해 1,4-부탄디올을 제조하는 방법으로서, 여기서 배출가스 스트림 중의 CO 및 CH₄로부터 선택된 적어도 1종의 가스의 함량이 측정되고 배출가스 스트림 중의 측정된 가스의 함량이 수소화를 제어하는데 사용되는 것인 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

발다무스, 옌스

독일 67056 루드비히스 카를-보쉬-스트라쎄 38

슈바르츠, 미하엘

독일 67056 루드비히스 카를-보쉬-스트라쎄 38

명세서

청구범위

청구항 1

반응 구역에서 20 내지 300℃ 범위의 온도 및 1 내지 200 bar 범위의 압력에서 불균질 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하는 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에 의해 부탄-1,4-디올을 제조하는 방법으로서, 여기서 수소가 반응 구역으로 공급되고, 배출가스 스트림이 반응 구역으로부터 배출되고, 배출가스 스트림 중의 CO 및 CH₄로부터 선택된 적어도 1종의 가스의 함량이 측정되며, 여기서

- 배출가스 스트림 중의 측정된 가스의 함량에 대한 표적 값이 정해지고,
- 배출가스 스트림 중의 측정된 가스의 함량에 대한 실제 값이 확인되고,
- 반응 구역에서 제어되어야 할 파라미터에 영향을 주기 위한 제어 요소가 제공되고,
- 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계에 도달하면, 제어 요소의 조작 변수에 대한 값 (제어 값)을 변경하여 반응 구역에서 제어되어야 할 파라미터에 영향을 주는 것인

방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 수소화가 100 내지 300℃, 바람직하게는 100 내지 200℃, 특별히 110 내지 180℃ 범위의 온도에서 실시되고, 배출가스 스트림 중의 CO의 함량이 측정되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 배출가스 중의 CO 함량에 대한 표적 값이 부피 기준으로 5000 ppm 이하, 특별히 부피 기준으로 2000 ppm 이하, 매우 특히 부피 기준으로 1000 ppm 이하, 특별히 부피 기준으로 800 ppm 이하인 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 배출가스 중의 CO 함량에 대한 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계가 표적 값을 기준으로 하여 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 배출가스 스트림 중의 CO의 함량이 측정되고, 배출가스 스트림의 CO 함량의 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계에 도달하면, 반응 구역에서의 하기 파라미터 중 적어도 하나가 제어되는 것인 방법:

- 수소화 온도의 증가,
- 에너지 투입의 증가,
- 새로운 촉매의 공급,
- 반응 구역으로부터의 촉매의 배출,
- 배출되는 배출가스 스트림의 부피의 증가,
- 반응 구역 내 압력의 증가,
- 반응 구역 내 단위 촉매당 기질 로딩의 감소.

청구항 6

제5항에 있어서, 수소화 온도가 1 내지 10℃만큼, 바람직하게는 1 내지 8℃만큼, 특별히 1 내지 5℃만큼 증가되는 것인 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 반응 구역으로 도입되는 에너지가 2% 내지 30%만큼, 바람직하게는 2% 내지 20%만큼, 특별히 2% 내지 10%만큼 증가되는 것인 방법.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 구역에 이미 존재하는 촉매의 총 중량을 기준으로 하여, 1 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 특별히 1 중량% 내지 10 중량%의 새로운 촉매가 반응 구역으로 공급되는 것인 방법.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 구역에 존재하는 촉매의 총 중량을 기준으로 하여, 반응 구역에 존재하는 촉매의 1 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 특별히 1 중량% 내지 10 중량%가 그로부터 배출되는 것인 방법.

청구항 10

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 구역으로부터 배출되는 배출가스 스트림의 부피가 10 내지 500 mol%만큼, 바람직하게는 10 내지 200 mol%만큼, 특별히 10 내지 100 mol%만큼 증가되는 것인 방법.

청구항 11

제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 구역의 압력이 1 내지 30 bar만큼, 바람직하게는 1 내지 20 bar만큼, 특별히 1 내지 10 bar만큼 증가되는 것인 방법.

청구항 12

제5항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단위 촉매당 기질 로딩 (kg(기질)/(촉매의 kg) x h)이 1% 내지 80%만큼, 바람직하게는 3% 내지 50%만큼, 특별히 5% 내지 30%만큼 감소되는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 배출가스 중의 CH₄ 함량에 대한 표적 값이 15 부피% 이하인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 배출가스 중의 CH₄ 함량에 대한 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계가 표적 값을 기준으로 하여 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하인 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 배출가스 스트림 중의 CH₄의 함량이 측정되고, 배출가스 스트림의 CH₄ 함량의 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계에 도달하면, 반응 구역에서의 하기 파라미터 중 적어도 하나가 제어되는 것인 방법:

- 수소화 온도의 감소,
- 촉매의 배출,
- 배출되는 배출가스 스트림의 부피의 증가,
- 반응 구역 내 단위 촉매당 기질 로딩의 증가.

발명의 설명**기술 분야**

본 발명은 반응 구역에서 불균질 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하는 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에

[0001]

의해 부탄-1,4-디올을 제조하는 방법으로서, 여기서 배출가스 스트림 중의 CO 및 CH₄로부터 선택된 적어도 1종의 가스의 함량이 측정되고 배출가스 스트림 중의 측정된 가스의 함량이 수소화의 폐쇄-루프 제어에 사용되는 것인 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 화학 산업에서, 촉매적 수소화는 화학 제품의 제조를 위한 가장 중요한 반응 중 하나이다. 수소화는 바람직하게는 불균질 촉매의 존재 하에 실시되는데, 이는 균질 촉매와는 대조적으로 반응 혼합물로부터의 분리가 보다 용이하다. 산업적 규모의 매우 중요한 공정으로는 부틴디올의 부탄디올로의 수소화가 있다. 부탄디올은 테트라히드로푸란 (THF), 폴리THF, 폴리에스테르 등의 제조에 사용된다. 부틴디올의 부탄디올로의 수소화는 일반적으로 산업적 규모의 공정에서 2 스테이지로 실시된다. 여기서 제2 스테이지는 거의 항상 고압 하에 작동되는 고정층 반응기이다.
- [0003] US 6,262,317 (DE 196 41 707 A1)에는 20 내지 300℃의 온도, 1 내지 200 bar의 압력 및 0.1 s⁻¹ 내지 1 s⁻¹의 액측 부피-기준 물질 전달 계수 kLa의 값에서 불균질 수소화 촉매의 존재 하에 액체 연속 상에서의 수소를 사용한 부탄-1,4-디올의 수소화가 기재되어 있다. 반응은 반응 매질 중에 현탁된 촉매의 존재 하에 또는 병류의 순환 가스 모드로 작동되는 고정층 반응기에서 실시될 수 있다. 발명의 실시예 1에 연속적 오토클레이브에서 현탁액으로 10 g의 라니 니켈/몰리브데넘 촉매 상에서 35 bar 수소 및 149℃에서의 100 g/h의 54 중량% 부틴디올 용액의 연속적 수소화로, 0.4 kg의 부탄디올/(L*h)의 공간-시간 수율을 달성하는 것이 기재되어 있다. 공간 속도가 170 g/h의 부틴디올 공급 속도로 증가되면, 0.7 kg의 부탄디올/(L*h)의 공간-시간 수율을 달성하는 것이 가능하지만, 이는 또한 부탄디올 수율을 낮추었고, 원치 않는 부산물 예컨대 2-메틸부탄디올, n-부탄올 및 n-프로판올이 상승하였다.
- [0004] US 3,449,445에는 반회분식 모드로 50 내지 60℃ 및 14 내지 21 bar에서 라니 니켈 현탁액 촉매 상에서 부틴디올을 수소화하는 방법이 기재되어 있다. 모든 라니 니켈 촉매 충전물은 교환되어야 하기 전에 약 20 내지 40 배치 수소화에 사용될 수 있다. 부틴디올의 수소화가 완료되면, 촉매는 침강될 수 있다. 생성물은 경사분리되고, 여과된 다음, 120 내지 140℃ 및 138 내지 207 bar (2000 내지 3000 psig)에서 촉매 고정층 상에서의 추가의 수소화에 적용된다.
- [0005] 부틴디올의 수소화에서, 생성물 중의 부텐디올, 즉, 부분적으로 수소화된 중간체의 함량은 수소화 촉매의 활성 및 사용 기간의 증가에 따른 그의 감소의 척도이다.
- [0006] DE-A 2 004 611에는 바람직하게는 210 내지 360 bar의 부분 수소 압력 및 70 내지 145℃의 온도에서 라니 니켈 고정층 촉매 상에서의 부틴디올의 연속적 수소화가 기재되어 있다. 여기서 부산물 (주로 n-부탄올)의 과도한 형성을 피하기 위해 반응기 유출구에서의 온도는 150℃를 초과해서는 안된다. 반응 열의 제거를 위해, 순환 스트림으로의 반응 혼합물의 순환 및 그로부터의 열의 회수가 기재되어 있다. 바람직하게는, 순환 스트림으로 전도되는 반응 혼합물 대 새로 공급되는 공급물의 비는 10:1 내지 40:1, 바람직하게는 15:1 내지 25:1의 범위에 있다. 대안적으로, 다른 열 제거 방법, 예컨대 개별 스테이지 사이에서 열이 회수되는 단계식 반응 체제가 기재되었다. 촉매의 수명에 대해서는, 325 kg의 부탄디올/kg 촉매의 생산성이 보고된다. 시간 경과에 따른 촉매 활성의 감소는 생성물 중의 상승된 부텐디올 함량으로 나타난다. 생성물 중의 여전히 허용가능한 부텐디올 함량이 달성된다면, 150℃ 이하의 유출구 온도가 달성될 때까지 온도를 증가시킴으로써 촉매의 원래 활성이 다시 달성될 수 있다. 그러나, 급속히 진행되는 촉매 탈활성화를 지시하는, 온도의 다음 증가까지의 시간 간격이 점점 짧아지는 것에 의해 제시된 바와 같이, 이러한 절차의 과정은 제한된다. 제1 수소화로부터의 조 생성물은 각각의 경우에 제2 고압 수소화에서의 추가의 수소화에 적용된다. 이는 평균적으로 제1 수소화에서의 6.6%로부터 제2 수소화에서의 4.1%로의, 수득되는 부산물 (부텐디올, γ-히드록시부티르알데히드)의 감소를 가능하게 한다. 조 생성물 중의 부텐디올 함량이 촉매의 활성 또는 탈활성화에 대한 척도로서 적합하다는 것이 사실이다. 그러나, 이러한 공정에 대해 불리한 점은 조 생성물 중의 부텐디올 함량이 복잡한 방식으로 오프라인 측정되어야 하고, 그 후 부텐디올이 여전히 추가의 수소화에서 부탄디올로 가능한 한 수소화되어야 한다는 것이다.
- [0007] 원칙적으로 수소화 반응은 일산화탄소 (CO)의 존재 하에 수행될 수 있다는 것이 공지되어 있다. CO는 먼저 수소화에 사용되는 수소에 첨가되고/거나 공급원료 또는 그의 중간체, 부산물 또는 생성물로부터 유래할 수 있다. CO에 민감한 활성 성분을 포함하는 촉매가 수소화에 사용된다면, 공지된 대책은 높은 수소 압력 및/또는 낮은 촉매 공간 속도에서 수소화를 수행하는 것이다. 그렇지 않으면, 전환이 불완전할 수 있어, 예를 들어, 적어도 하나의 추가의 반응기에서의 후반응이 절대적으로 필요하다.

- [0008] 특히 촉매의 수소화 활성화에 대한 CO의 부정적 영향이 문헌에 공지되어 있다. DE 26 19 660에서는 부탄-1,4-디올의 부탄-1,4-디올로의 선택적 수소화를 위해 팔라듐 촉매 (바람직하게는 지지체 상)를 사용한다. 여기서 팔라듐 촉매는 실제 반응 전에 일산화탄소 (약 200 내지 2000 ppm의 CO) 및 약 1 당량의 수소로 전처리되고, 그 후 1 내지 20 bar의 압력 및 실온 내지 100℃의 온도에서 부탄디올의 부탄디올로의 선택적 수소화에 사용된다. 여기서 CO는 촉매 표면에 부탄디올보다는 더 강하게, 그러나 부탄디올보다는 더 약하게 결합하는 것으로 가정된다. 이는 부탄디올의 부탄디올로의 수소화가 촉진되지만, 부탄디올의 부탄디올로의 수소화는 억제된다는 것을 의미한다. 부탄디올이 완전히 수소화되었을 때만, 형성된 부탄디올이 부탄디올로 추가로 수소화된다. 이러한 경우에는 특히, 촉매에 대한 CO의 억제 효과가 바람직하다. 대조적으로, 부탄디올의 부탄디올로의 수소화의 경우에는, 이것이 매우 바람직하지 않다.
- [0009] US 4,361,495에는 부탄디올 수소화로부터의 조 부탄디올의 추가의 수소화에 사용된, 탈활성화된 지지된 니켈 촉매의 재생 방법이 기재되어 있다. 사용된 니켈 촉매는 임의적으로 지지체 물질 예컨대 알루미늄 또는 실리카 상에 구리 및/또는 망가니즈 및/또는 몰리브데넘을 포함하고, 일반적으로 촉매의 kg당 500 내지 2000 kg의 부탄디올의 수소화 후에 탈활성화되므로, 이는 교환되어야 한다. 재생을 위해, 탈활성화된 촉매는 약 15 h 동안 200 내지 500℃의 대기압에서 수소 스트림으로 처리된다. 27의 카르보닐가를 갖는 조 부탄디올의 추가의 수소화를 위해 (140℃, 138 bar, 6 h에서), 카르보닐가는 새로운 촉매에 대해서는 약 0.36 내지 0.43, 탈활성화된 촉매에 대해서는 약 2.6 내지 3.3, 또한 재생된 촉매에 대해서는 0.52 내지 0.59가 달성된다. 이 출원과 관련하여, 이와 같이 부탄디올 수소화에서 달성되는 카르보닐가는 촉매의 활성화에 대한 척도로서 기능한다. 이러한 방법의 단점은 카르보닐가가 마찬가지로 복잡한 방식으로 오프라인 측정되어야 한다는 것이다.
- [0010] DD 265 396 A1에는 부탄디올의 수소화에 의해 부탄디올을 제조하는 방법으로서, 여기서 반응이 수소화 생성물 중의 부탄올 농도를 모니터링함으로써 촉매 투입량에 의해 제어되는 것인 방법이 기재되어 있다. 하나의 발명의 실시예에서, 35% 부탄디올이 Pd 촉매 (60 g/L의 촉매 농도) 상에서 10 bar의 수소 압력 및 50℃에서 부탄디올로 수소화되며, 여기서 부탄디올 계량투입 속도는 Pd 촉매의 kg당 1 kg의 부탄디올이었다. 전체 실험에 걸쳐, Pd 촉매는 반응 용기로부터 연속적으로 제거되었고 새로운 촉매가 첨가되었다. 수소화 유출물 중의 측정된 부탄올 농도가 계량투입 속도에 대한 척도로서 기능하며: 수소화 생성물 중의 부탄올 함량이 강화되었다면, 보다 다량의 촉매가 첨가되고, 반면에 부탄올 함량이 상승되면 보다 적은 촉매가 첨가되었다. 부탄올의 양에 대한 표적 코리더는 0.03% 내지 0.3%였다. 여기서 0.1% 미만의 부탄디올이 수소화 생성물에서 확인되었다. 이와 같이, 부탄올 농도는 생성물 품질을 일정하게 유지하는 것이 가능하도록 수소화에 개입하기 위한 부탄디올 수소화에서의 폐쇄-루프 제어 파라미터로서 기능하였다. 다시, 수소화 유출물의 부탄올 농도의 복잡한 오프라인 측정이 필요하였다.
- [0011] 본 발명의 목적은 상기 언급된 단점을 가능한 한 많이 극복하는, 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에 의해 부탄-1,4-디올을 제조하는 개선된 방법을 제공하는 것이다. 보다 구체적으로, 여기서 수소화에서의 하기 파라미터 중 적어도 하나의 폐쇄-루프 제어를 구현하는 것이 가능하여야 한다:
- [0012] - 촉매의 활성화,
- [0013] - 수소화에서 달성되는 전환,
- [0014] - 부탄-1,4-디올에 대한 선택성,
- [0015] - 수득되는 부산물의 성질 및 양,
- [0016] - 달성되는 생성물 품질, 예를 들어 APHA 또는 하젠 색수.
- [0017] 상기 목적이, 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에 의한 부탄-1,4-디올의 제조에서, 배출가스 스트림 중의 CO 및 CH₄로부터 선택된 적어도 1종의 가스의 함량이 측정되고 배출가스 스트림 중의 측정된 가스의 함량이 수소화의 폐쇄-루프 제어에 사용될 때 달성된다는 것이 밝혀졌다.

발명의 내용

- [0018] 본 발명은 반응 구역에서 20 내지 300℃ 범위의 온도 및 1 내지 200 bar 범위의 압력에서 불균질 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하는 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에 의해 부탄-1,4-디올을 제조하는 방법으로서, 여기서 수소가 반응 구역으로 공급되고, 배출가스 스트림이 반응 구역으로부터 배출되고, 배출가스 스트림 중의 CO 및 CH₄로부터 선택된 적어도 1종의 가스의 함량이 측정되며, 여기서

- [0019] - 배출가스 스트림 중의 측정된 가스의 함량에 대한 표적 값이 정해지고,
- [0020] - 배출가스 스트림 중의 측정된 가스의 함량에 대한 실제 값이 확인되고,
- [0021] - 반응 구역에서 제어되어야 할 파라미터에 영향을 주기 위한 제어 요소가 제공되고,
- [0022] - 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계에 도달하면, 제어 요소의 조작 변수에 대한 값 (제어 값)을 변경하여 반응 구역에서 제어되어야 할 파라미터에 영향을 주는 것인
- [0023] 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 폐쇄-루프 제어 시스템
- [0025] 본 발명에 따르면, 부탄-1,4-디올이 반응 구역에서 불균질 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하는 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에 의해 제조되며, 여기서 배출가스 스트림 중의 CO 및 CH₄로부터 선택된 적어도 1종의 가스의 함량이 측정되고 배출가스 스트림 중의 측정된 가스의 함량이 수소화의 폐쇄-루프 제어에 사용된다.
- [0026] 정의에 따르면, "폐쇄-루프 제어"는 하나의 파라미터, 즉, 제어 변수 (실제 값)가 연속적으로 검출되고, 또 다른 파라미터, 즉, 참조 변수 (표적 값)와 비교되고, 참조 변수에 대한 동화의 방식으로 영향을 받는 작동을 지칭한다. 실제 값과 표적 값 사이의 차이인, 폐쇄-루프 제어 편차는 폐쇄-루프 제어기로 보내어지고, 그로부터 조작 변수가 형성된다. 조작 변수는 사용된 제어 요소의 출력 파라미터 (위치)이며, 그를 통해 제어 시스템으로의 직접적인 개입이 이루어진다. 제어 요소는 폐쇄-루프 제어기의 일부일 수 있지만, 다수의 경우에서 별개의 장치이다. 제어 요소의 설정 또는 조정은, 예를 들어 질량 유량 또는 에너지 유량을 변경함으로써 공정을 제어한다.
- [0027] 본 발명의 방법에서 제어 변수는 배출가스 중의 특정한 가스 (CO, CH₄)의 함량이다. 제어 요소의 예는 밸브, 스위치 등이다. 조작 변수의 한 예는 밸브의 개방 상태이다. 그의 조작 변수는, 예를 들어, 밸브가 작동되는 수동핸들의 위치이다.
- [0028] 하기에서 배출가스 스트림 중의 특정한 가스의 함량에 관해 언급되는 경우에, 이들 언급은, 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 수소화에 사용된 반응 구역의 가스 공간에도 유사하게 적용가능하다.
- [0029] 부탄-1,4-디올로부터의 부탄-1,4-디올의 제조를 위한 수소화에서 배출가스 스트림 중에 또는 가스 공간에는 미전환 수소 이외에도 메탄 (CH₄), 이산화탄소 (CO₂) 및 일산화탄소 CO와 같은 화합물이 또한 존재한다는 것이 밝혀졌다. 또한 놀랍게도, 배출가스 스트림 중의 CO 및 CH₄로부터 선택된 적어도 1종의 가스의 함량이 제어 변수로서 사용될 때 부탄-1,4-디올의 수소화의 우수한 폐쇄-루프 제어가 가능하다는 것이 밝혀졌다.
- [0030] 배출가스 값은 오프라인 또는 온라인 측정될 수 있으며, 온라인 측정이 특히 바람직하다.
- [0031] CO 함량의 측정은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 표준 일산화탄소 센서를 사용하여 달성될 수 있다. 이들은 광화학 검출, 적외선 측정, 열 전도율 측정, 발열성 측정, 전기화학 작업 또는 반도체-기반 센서에 기반하는 것일 수 있다. 전기화학 센서, 반도체-기반 센서 또는 비분산 적외선 센서를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] CH₄ 함량의 측정도 마찬가지로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 표준 메탄 센서를 사용하여 달성될 수 있다. 반도체-기반 센서 또는 적외선 센서를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0033] 감소하는 촉매 활성 또는 더이상 적절하지 않은 촉매 활성은 배출가스 스트림 중의 상승된 CO 함량 또는 보다 낮은 CH₄ 함량 뿐만 아니라 부탄디올의 불완전한 수소화 및/또는 생성물 중의 부텐-1,4-디올, 4-히드록시부티르알데히드, 2-(4-히드록시부톡시)테트라히드로푸란 (이하 아세탈이라 칭해짐) 및 γ-부티로락톤 (이하 GBL이라 칭해짐)의 상승하는 함량으로 나타내어진다. 감소하는 촉매 활성 또는 더이상 적절하지 않은 촉매 활성은 마찬가지로 생성물 스트림 중의 강하하는 pH 값 및 상승하는 APHA 수로 나타내어지며, 이는 마찬가지로 온라인 측정될 수 있고 마찬가지로 촉매 활성에 대한 척도로서 사용될 수 있다.
- [0034] 수소화 촉매 및 반응물

- [0035] 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에 의한 부탄-1,4-디올의 제조를 위한 본 발명의 방법에 적합한 수소화 촉매는 C-C 삼중 결합 및 C-C 이중 결합의 단일 결합으로의 수소화에 적합한 촉매이다. 이들은 일반적으로 원소 주기율표의 6족 내지 11족으로부터의 1종 이상의 원소를 함유한다. 촉매는 바람직하게는 Ni, Cu, Fe, Co, Pd, Cr, Mo, Mn, Re, Ru, Pt 및 Pd로부터 선택된 적어도 1종의 원소 (제1 금속)를 포함한다. 보다 바람직하게는, 촉매는 Ni, Cu, Fe, Co, Pd 및 Cr로부터 선택된 적어도 1종의 원소 (제1 금속)를 포함한다. 구체적인 실시양태에서, 촉매는 Ni를 포함한다.
- [0036] 바람직한 실행에서, 수소화 촉매는 적어도 1종의 촉진제 원소를 추가적으로 포함한다. 바람직하게는, 촉진제 원소는 Ti, Ta, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ce 및 Bi로부터 선택된다. 수소화 촉매는 본 발명과 관련하여 제1 금속의 정의를 동시에 충족시키는 적어도 1종의 촉진제 원소를 포함하는 것이 가능하다. 이러한 종류의 촉진제 원소는 Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au, Pd, Mn, Re, Ru, Rh 및 Ir로부터 선택된다. 이러한 경우에, 환원된 금속성 형태에 기반한 수소화 촉매는 다량 (즉, 50 중량% 초과)의 제1 금속 및 소량 (즉, 50 중량% 미만)의 촉진제 원소로서의 상이한 금속을 함유한다. 그러나, 수소화 촉매가 포함하는 제1 금속의 총량을 언급할 때, 본 발명과 관련하여 제1 금속의 정의를 충족시키는 모든 금속이 그의 전체 중량 비율로 계산된다 (이들이 수소화-활성 성분으로서 작용하는지 또는 촉진제로서 작용하는지에 상관없이). 바람직하게는, 수소화 촉매는 독점적으로 Ti, Ta, Zr, V, Mo, W, Bi 및 Ce로부터 선택된 촉진제 원소 또는 1종 초과 촉진제 원소를 포함한다. 바람직하게는, 수소화 촉매는 촉진제 원소로서 Mo를 포함한다. 구체적인 실시양태에서, 수소화 촉매는 유일한 촉진제 원소로서 Mo를 포함한다.
- [0037] 바람직하게는, 환원된 금속성 형태에 기반한 수소화 촉매는 제1 금속을 0.1 중량% 내지 100 중량%, 바람직하게는 0.2 중량% 내지 99.5 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 내지 99 중량%의 양으로 포함한다.
- [0038] 촉매의 촉진제 함량은 일반적으로 25 중량% 이하, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 내지 13 중량%이다.
- [0039] 적합한 불균질 수소화 촉매는 침전된 촉매, 지지된 촉매 또는 라니 금속 촉매이다. 전형적으로, 라니 촉매는 적어도 1종의 촉매 활성 금속 및 알칼리 중에서 가용성인 (침출가능한) 적어도 1종의 합금 성분을 포함하는 합금이다. 전형적인 촉매 활성 금속은, 예를 들어, Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au 및 Pd이고, 전형적인 침출 가능한 합금 성분은, 예를 들어, Al, Zn 및 Si이다. 이러한 종류의 라니 금속 촉매 및 그의 제조 방법은, 예를 들어, US 1,628,190, US 1,915,473, US 1,563,587에 기재되어 있다. 이들이 불균질 촉매되는 화학 반응, 구체적으로 수소화 반응에 사용되기 전에, 라니 금속 합금은 일반적으로 활성화에 적용되어야 한다. 라니 금속 촉매를 활성화시키기 위한 표준 방법은, 이것이 제조되었을 때 아직 분말 형태가 아니라면, 합금을 분쇄하여 미세 분말을 제공하는 것을 포함한다. 활성화를 위해, 분말은 수성 알칼리로의 처리에 적용되어, 합금으로부터 침출 가능한 금속이 부분적으로 제거되면서 고도로 활성인 비-침출성 금속을 남긴다.
- [0040] 지지된 촉매에 사용되는 지지체 물질은 산화알루미늄, 이산화티타늄, 이산화지르코늄, 이산화규소, 알루미늄, 예를 들어 몬모릴로나이트, 실리케이트 예컨대 마그네슘 또는 알루미늄 실리케이트, 제올라이트 및 활성탄일 수 있다. 바람직한 지지체 물질은 산화알루미늄, 이산화티타늄, 이산화규소, 이산화지르코늄 및 활성탄이다. 본 발명의 방법에 이용가능한 촉매를 위한 지지체로서 상이한 지지체 물질의 혼합물을 사용하는 것도 당연히 가능하다. 이들 촉매는 성형된 촉매체의 형태로, 예를 들어 구체, 실린더, 고리 또는 나선의 형태로, 또는 분말의 형태로 사용될 수 있다. 성형체 형태의 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 수소화를 위한 적합한 촉매는, 예를 들어, DE-A 12 85 992, DE-A 25 36 273, EP-A 177 912, EP-A 394 841, EP-A 394 842, US 5,068,468, DE-A 1 641 707 및 EP-A 922 689로부터 공지되어 있다. US 6,262,317 (DE 196 41 707 A1)에는 버블 칼럼에 전형적으로 사용되는 것과 같은 구조화된 패키징을 직접적으로 촉매 활성 물질로 코팅하는 것에 의한 고정층 반응기의 생성이 기재되어 있다.
- [0041] 구체적인 실행에서, "모놀리식" 성형체가 촉매 지지체로서 사용된다. 모놀리식 성형체는 고정식의 구조화된 고정층의 생성에 적합한 구조화된 성형체이다. 미립자 촉매 및 촉매 지지체와는 대조적으로, 본질적으로 합착성이 없고 이음매가 없는 고정층을 생성하는 모놀리식 성형체를 사용하는 것이 가능하다. 본 발명의 방법에 사용되는 모놀리식 성형체는 바람직하게는 발포체, 메쉬, 직조 직물, 루프-드로잉 편성 직물, 루프-포밍 편성 직물 또는 또 다른 모놀리식의 형태이다. 본 발명과 관련하여 용어 "모놀리식 성형체"는 또한 "벌집형 촉매"로서 공지된 구조도 포함한다. 구체적인 실시양태에서, 성형체는 발포체의 형태이다. 적합한 모놀리식 성형체는, 예를 들어, EP-A-0 068 862, EP-A-0 198 435, EP-A 201 614 및 EP-A 448 884에 기재된 바와 같다. EP 2 764 916 A1에는 발포체 형태의 성형된 촉매체에 기반한 수소화 촉매가 기재되어 있다.

- [0042] 수소화 촉매는 고정층으로 또는 현탁액으로 사용될 수 있다. 촉매가 고정층의 형태로 배열될 때, 반응기는 트리클 모드로 또는 액체 상 모드로 작동될 수 있다. 구체적인 실행에서, 촉매는 고정층의 형태로 배열되고, 액체 및 가스의 상향 병류로 작동된다. 그러면 특히 액체는 연속 상으로서 존재하지만, 가스는 그렇지 않다.
- [0043] 본 발명의 방법은 바람직하게는 공업용 등급 부탄-1,4-디올을 사용하여 수행된다. 이는 수용액의 형태이며, 부탄-1,4-디올 합성으로부터의 불용성 또는 용해성 구성성분을 포함할 수 있다. 이들은, 예를 들어, 구리 화합물, 비스무트 화합물, 알루미늄 화합물 또는 규소 화합물을 포함한다. 본 발명의 방법에 정제된 부탄-1,4-디올을 사용하는 것도 당연히 가능하다. 조 부탄-1,4-디올은, 예를 들어, 증류에 의해 정제된다. 부탄-1,4-디올은 아세틸렌 및 수성 포름알데히드로부터 산업적 규모로 제조될 수 있으며, 전형적으로 30 중량% 내지 60 중량% 수용액으로서 수소화된다. 대안적으로, 이는 다른 용매, 예를 들어 알콜 에컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 부탄-1,4-디올 중에서 수소화될 수 있다. 수소화를 위해 요구되는 수소는 바람직하게는 순수한 형태로 사용되지만, 이는 또한 다른 가스, 예를 들어 메탄 및 일산화탄소의 첨가를 포함할 수도 있다.
- [0044] 수소화 조건
- [0045] 본 발명의 방법에 의한 수소화를 위해, 적합한 반응기는 원칙적으로 1종의 가스상 및 1종의 액체 반응물을 공급하는 것을 수반하는 발열성 불균질 반응에 통상적으로 사용되는 것과 같은 내압성 반응기이다. 이들은 일반적으로 가스-액체 반응을 위한 통상의 반응기, 예를 들어 튜브형 반응기, 셀 앤 튜브 반응기 및 가스 순환 반응기를 포함한다. 튜브형 반응기의 구체적인 실시양태는 샤프트 반응기의 것이다. 이러한 종류의 반응기는 원칙적으로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 보다 특히, 수직 세로축을 가지며, 반응기의 기부 또는 상부에 적어도 1종의 가스상 및 적어도 1종의 액체 성분을 포함하는 반응 혼합물을 공급하기 위한 유입구 장치 또는 복수의 유입구 장치를 갖는 실린더형 반응기가 사용된다. 가스상 및/또는 액체 반응물의 서브스트림이, 원하는 경우에, 추가적으로 적어도 하나의 추가의 공급 장치를 통해 반응기로 공급될 수 있다. 반응기 내 수소화의 반응 혼합물은 일반적으로 액체 상 및 가스상 상을 갖는 2상 혼합물의 형태를 취한다.
- [0046] 본 발명의 방법은 산업적 규모로 수행되어야 하는 수소화에 특히 적합하다. 바람직하게는, 이러한 경우에 반응기는 0.1 내지 100 m³, 바람직하게는 0.5 내지 80 m³ 범위의 내부 부피를 갖는다. 여기서 용어 "내부 부피"는 반응기에 존재하는 고정 촉매 층(들) 및 존재하는 임의의 추가의 내장물을 포함하는 부피에 관한 것이다. 본 발명의 방법과 연관된 기술적 이점은 또한 보다 작은 내부 부피를 갖는 반응기에서도 당연히 나타난다.
- [0047] 2상 가스/액체 혼합물은 일반적으로 반응 구역을 통해 유동한다. 반응물은 일반적으로 부탄-1,4-디올 및 물을 포함하는 액체 공급물 및 가스상 수소 공급물의 형태로 반응 구역으로 공급된다. 반응물은 별개로 또는 통상의 방식으로 예비혼합된 형태로 반응기로 공급될 수 있다. 예를 들어, 액체 공급물 및 가스 공급물이 공급되는 혼합 노즐을 사용하는 것이 가능하다. 액체 순환 스트림 및/또는 가스상 순환 스트림으로 본 발명의 방법을 작업하는 것이 가능하다. 이러한 경우에, 액체 순환 스트림의 반응 구역으로의 재순환은 액체 공급물과 함께 이루어질 수 있고, 가스상 순환 스트림의 재순환은 새로운 수소 공급물과 함께 이루어진다. 이러한 경우에도, 개별 스트림의 별개의 공급 및 가스상 및 액체 성분의 혼합이 가능하다.
- [0048] 2상 가스/액체 혼합물은 반응 구역으로부터 빠져나간다. 반응 구역에서 나오는 가스 및 반응 구역에서 나오는 액체를 별개의 스트림 (배출가스 및 액체 유출물)의 형태로 배출시키는 것이 가능하다. 가스 및 액체를 함께 배출시키고, 단지 그 후에 가스/액체 분리를 수행하는 것이 추가적으로 가능하다.
- [0049] 불활성 구성성분의 축적을 피하기 위해, 배출가스로부터 서브스트림을 제거하고 그를 배출시키는 것이 가능하다. 구체적인 실시양태에서, 배출가스는 적어도 부분적으로 순환 스트림으로 전도된다 (순환 가스 모드). 순환 가스 모드에서, 반응 구역에서 나오는 배출가스는, 임의적으로 불활성 구성성분의 축적을 피하기 위한 서브스트림의 배출 후 및 임의적으로 새로운 수소의 보충 후, 반응기로 재순환된다. 재순환은, 예를 들어, 컴프레서를 통해 이루어진다. 구동 세트 컴프레서를 통해 전체 순환 가스 부피 또는 그의 부분을 전도하는 것이 가능하다. 이러한 바람직한 실시양태에서, 순환 가스 컴프레서는 저렴한 노즐에 의해 대체된다.
- [0050] 액체 유출물은 적어도 부분적으로 조 부탄-1,4-디올을 포함하는 생성물 스트림의 단리에 적용된다. 구체적인 실시양태에서, 액체 유출물은 적어도 부분적으로 순환 스트림으로 전도된다. 이는 액체 유출물을, 생성물 스트림으로서의 서브스트림의 배출 후 및 임의적으로 반응 열을 제거하기 위한 열 교환기를 통한 통과 후, 반응기로 재순환시키는 것을 수반한다.
- [0051] 본 발명에 따르면, 배출가스 스트림 중의 CO 및 CH₄로부터 선택된 적어도 1종의 가스의 함량이 측정된다. 반응

기 내 반응 구역로부터 빠져나가는 2상 가스/액체 혼합물이 이미 분리되었다면, 가스 함량은 반응기에 존재하는 가스 상이 배출가스 스트림으로서 배출되기 전에 그로부터 측정될 수 있다. 가스 함량은 반응기로부터의 배출 가스 스트림에서 측정되는 것이 또한 가능하다. 순환 가스 모드에서, 가스 함량은 새로운 수소가 공급되기 전에 순환 가스에서 측정되는 것이 또한 가능하다. 가스 및 액체가 반응기로부터 함께 배출되고 가스/액체 분리가 단지 그 후에 수행되는 경우에는, 가스 함량은 가스/액체 유출물의 상 분리 후에 수득된 가스 상에서 측정될 수 있다.

- [0052] 수소화의 온도는 바람직하게는 20 내지 300℃, 보다 바람직하게는 40 내지 250℃의 범위 내에 있다.
- [0053] 수소화의 절대 압력은 바람직하게는 1 내지 350 bar의 범위 내에, 보다 바람직하게는 5 내지 300 bar의 범위 내에 있다.
- [0054] 수소화 촉매가 고정층의 형태로 사용된다면, 수소화의 온도는 바람직하게는 30 내지 300℃, 보다 바람직하게는 50 내지 250℃, 특별히 70 내지 220℃의 범위 내에 있다. 수소화 촉매가 고정층의 형태로 사용된다면, 수소화의 압력은 바람직하게는 25 내지 350 bar, 보다 바람직하게는 100 내지 300 bar, 특별히 150 내지 300 bar의 범위 내에 있다.
- [0055] 수소화 촉매가 현탁액의 형태로 사용된다면, 수소화의 온도는 바람직하게는 20 내지 300℃, 보다 바람직하게는 60 내지 200℃, 특별히 120℃ 내지 180℃의 범위 내에 있다.
- [0056] 수소화 촉매가 현탁액의 형태로 사용된다면, 수소화의 압력은 바람직하게는 1 내지 200 bar, 보다 바람직하게는 5 내지 150 bar, 특별히 20 내지 100 bar의 범위 내에 있다.
- [0057] 반응 구역으로 공급되는 수소 대 반응 구역으로 공급되는 부탄-1,4-디올의 몰비는 바람직하게는 적어도 2:1이다.
- [0058] 반응 구역으로 공급되는 수소 대 반응 구역으로 공급되는 부탄-1,4-디올의 몰비는 바람직하게는 2.01:1 내지 4:1, 보다 바람직하게는 2.01:1 내지 3:1, 가장 바람직하게는 2.01:1 내지 2.6:1의 범위 내에 있다. 구체적으로, 반응 구역으로 공급되는 수소 대 반응 구역으로 공급되는 부탄-1,4-디올의 몰비는 2.2:1 내지 2.4:1이다.
- [0059] 바람직한 실시양태에서, 수소화의 반응 혼합물은 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 전도된다. 이러한 경우에, 반응 구역으로 공급되는 새로운 수소 대 반응 구역으로 공급되는 새로운 부탄-1,4-디올의 몰비는 바람직하게는 적어도 2:1이다.
- [0060] 수소화를 위한 반응 혼합물이 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 전도된다면, 반응 구역으로 공급되는 새로운 수소 대 반응 구역으로 공급되는 새로운 부탄-1,4-디올의 몰비는 바람직하게는 2.01:1 내지 4:1, 보다 바람직하게는 2.01:1 내지 3:1, 가장 바람직하게는 2.01:1 내지 2.6:1의 범위 내에 있다. 구체적으로, 반응 구역으로 공급되는 새로운 수소 대 반응 구역으로 공급되는 새로운 부탄-1,4-디올의 몰비는 2.2:1 내지 2.4:1이다.
- [0061] 수소화를 위한 반응 혼합물이 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 전도된다면, 반응기로 공급되는 가스 스트림 대 반응기에서 나오는 가스 스트림의 비는 바람직하게는 0.99:1 내지 0.4:1의 범위 내에 있다. 다시 말해서, 공급된 가스의 적어도 60%가 반응기 시스템에서 나온다. 따라서, 순환 가스 모드에서, 가스 스트림 중에 원치 않는 성분 예컨대 CO의 축적을 피하는 것이 가능하다.
- [0062] 바람직하게는, 부탄-1,4-디올의 전환은 90% 내지 100%, 보다 바람직하게는 98% 내지 100%, 특별히 99.5% 내지 100%이다.
- [0063] 일반적으로, 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에 의해 달성되는 부탄-1,4-디올의 수율은 부탄-1,4-디올의 전환보다 낮는데, 그 이유는 추가의 부산물, 예를 들어 프로판올, 부탄올, 히드록시부티르알데히드, 아세탈, γ-부티로락톤 (GBL)이 또한 형성되기 때문이다. 동시에, 본 발명의 방법은 목적 화합물인 부탄-1,4-디올에 대한 높은 선택성을 가능하게 한다. 보다 특히, 부텐디올 및 히드록시부티르알데히드의 바람직하지 않은 다량 형성을 피하는 것이 가능하다. 상승된 부텐디올 함량은 일반적으로 상승된 히드록시부티르알데히드 함량과 연관되며, 후자는 궁극적으로 상승된 메틸부탄디올 및 아세탈 함량과 연관된다. 따라서, 상승된 부텐디올 함량은 불량한 생성물 품질로 이어질 뿐만 아니라, 또한 감소하는 촉매 활성을 시사한다. 바람직하게는, 반응 구역에 존재하는 액체 반응 혼합물은 중량 기준으로 7000 ppm 이하의 부텐디올 함량을 갖는다.
- [0064] 배출가스 중의 CO 함량을 통한 폐쇄-루프 제어
- [0065] 제1 실시양태 (변형예 1)에서, 본 발명의 방법에서, 배출가스 스트림 중의 CO의 함량이 측정되고, 하기에 상세

히 기재된 조치에 의해 CO 함량이 특정된 한계를 초과하지 않도록 보장된다. 따라서, 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에 의한 부탄-1,4-디올의 제조의 폐쇄-루프 제어는 적어도 하기 특성 중 적어도 하나와 관련하여 가능하다:

- [0066] - 촉매의 활성화,
- [0067] - 수소화에서 달성되는 전환,
- [0068] - 부탄-1,4-디올에 대한 선택성,
- [0069] - 수득되는 부산물의 성질 및 양,
- [0070] - 달성되는 생성물 품질, 예를 들어 APHA 또는 하젠 색수.
- [0071] 바람직하게는, 이 변형예에서, 수소화는 100 내지 300℃, 보다 바람직하게는 100 내지 200℃, 특별히 110 내지 180℃ 범위의 온도에서 실시된다.
- [0072] 바람직하게는, 배출가스 중의 CO 함량에 대한 표적 값은 부피 기준으로 5000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 부피 기준으로 2000 ppm 이하, 특히 부피 기준으로 1000 ppm 이하, 특별히 부피 기준으로 800 ppm 이하이다.
- [0073] 바람직하게는, CO 함량에 대한 표적 값은 부피 기준으로 0.05 내지 5000 ppm의 범위 내에, 보다 바람직하게는 부피 기준으로 0.1 내지 2000 ppm의 범위 내에, 특히 부피 기준으로 0.1 내지 부피 기준으로 1000 ppm의 범위 내에, 특별히 부피 기준으로 0.1 내지 800 ppm의 범위 내에 있다.
- [0074] 바람직하게는, 배출가스 중의 CO 함량에 대한 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계는 표적 값을 기준으로 하여 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하이다.
- [0075] 부탄-1,4-디올의 제조를 위한 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화로부터의 배출가스 중의 전형적인 CO 함량은 새로운 촉매를 사용하는 수소화의 경우에 초기에, 예를 들어, 0.01 내지 50 ppm의 범위 내에 있다. 촉매의 사용 기간이 증가함에 따라, 촉매의 활성화에서의 감소 및 일반적으로 배출가스 중의 CO의 함량에서의 점진적인 상승이 일어난다. 배출가스 스트림 중의 CO 함량의 상승에 대한 전형적인 값은, 촉매 활성화, 촉매 수명, 공간 속도 및 온도에 따라, 1일 약 1 내지 50 ppm이다. 원칙적으로, 또한 배출가스 중의 높은 CO 함량에서는, 수소화에서의 선택성, 전환 및/또는 생성물 품질을 허용되는 수준으로 유지하기가 어렵다. 하나의 가능한 조치는 단위 촉매당 부탄디올 로딩 (kg(부탄디올)/(촉매의 kg) *h로 표시됨)의 감소일 것이며, 이러한 경우에 배출가스 중의 CO 함량도 또한 강하한다. 고려가능한 예는 단위 촉매당 부탄디올 로딩의 1% 내지 80%, 특별히 5% 내지 50%, 매우 특히 5% 내지 30%의 감소일 것이다. 그러나, 이러한 접근법의 단점은 촉매 공간 속도의 감소가 감소된 공간-시간 수율을 초래하기 때문에 경제적 이유로 바람직하지 않은 것이다. 더욱이, 이는 여전히 잔존하는 촉매 활성화만이 활용된다는 것을 의미한다.
- [0076] 따라서, 배출가스 스트림 중의 CO의 함량이 측정되고, 배출가스 스트림의 CO 함량의 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계에 도달하면, 반응 구역에서의 하기 파라미터 중 적어도 하나가 제어되는 것인 방법이 바람직하다:
- [0077] - 수소화 온도의 증가,
- [0078] - 에너지 투입의 증가,
- [0079] - 새로운 촉매의 공급,
- [0080] - 반응 구역으로부터의 촉매의 배출,
- [0081] - 배출되는 배출가스 스트림의 부피의 증가,
- [0082] - 반응 구역 내 압력의 증가,
- [0083] - 반응 구역 내 단위 촉매당 기질 로딩의 감소.
- [0084] 상기 기재된 조치는 각각 개별적으로 또는 임의의 조합으로 수행될 수 있다. 구체적 실행에서, 반응 구역으로부터의 촉매의 배출은 단독 조치로서 수행되지 않는다. 이러한 경우에, 새로운 촉매를 반응 구역으로 공급하는 것이 바람직하다. 이에 따라 반응 구역에서의 단위 촉매당 기질 로딩의 증가를 피하는 것이 가능하다.
- [0085] 원칙적으로, 임의의 빈도로의 폐쇄-루프 제어 개입은 또한 CO 함량이 더이상 허용되는 범위 내에 유지될 수 없

고, 예를 들어, 전체 촉매가 교환되어야 할 때까지 가능하다.

- [0086] 배출가스 스트림 중의 CO 함량의 결정을 위해 산업적으로 이용가능한 측정 장치로, 수소화 성능은 매우 짧은 시간 간격 내에, 즉, 수분 또는 심지어 수초의 범위 내에 결정될 수 있다. 어느 경우에서든, 2회의 측정 사이의 간격이 반응 시스템의 폐쇄-루프 제어 개입에 대한 반응 시간보다 훨씬 더 짧도록 보장될 수 있다. 본 발명과 관련하여, "온라인 측정"은 추출 샘플링 없이 실시되고, 여기서 데이터가 그의 원래 자리에서 직접적으로 측정되는 것인 측정을 지칭한다.
- [0087] 배출가스 값의 온라인 측정으로, 시스템의 수소화 성능은 어느 정도까지 실시간으로 추적될 수 있다. 오프라인 측정과 비교하여 온라인 측정에 대해 유리한 점은 상기 열려진 조치가 즉각적으로 취해질 수 있다는 것이다. 이는 특히 현탁된 촉매를 사용하는 수소화의 성능의 경우에 유리하다. 수소화가 이상적인 방식으로 실행되지 않거나 또는 수소화가, 예를 들어 응집된 촉매에 의해 계내에서 저해된다면, 이는 CO 배출가스 값으로부터 신속히 확인될 수 있다. 이러한 경우에, CO의 상승이 시간당 1 내지 1000 ppm의 속도로 관찰된다. 배출가스 스트림 중의 CO 함량의 온라인 측정의 경우에는, 즉시 개입하는 것이 가능하다. 이는 경제적 이점 뿐만 아니라, 또한 특히 안전성-관련 이점을 갖는다. CO 함량의 급속한 상승의 경우에, 수소화는 더이상 완료되도록 진행되지 않고, 그러므로 시스템으로의 개입이 권장된다 (예를 들어 공간 속도의 감소 또는 섯다운에 의해).
- [0088] 바람직하게는, CO:CO₂의 부피비는 1:500, 특별히 1:400, 가장 바람직하게는 1:300 이하이다.
- [0089] 바람직하게는, 배출가스 중의 CO 함량에 대한 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계는 표적 값을 기준으로 하여 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하이다.
- [0090] 배출가스 스트림 중의 CO의 함량이 측정되고, 배출가스 스트림의 CO 함량의 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계에 도달하면, 반응 구역에서의 하기 파라미터 중 적어도 하나가 제어되는 것인 방법이 바람직하다.
- [0091] 수소화 온도가 바람직하게는 1 내지 10℃만큼, 보다 바람직하게는 1 내지 8℃만큼, 특별히 1 내지 5℃만큼 증가된다.
- [0092] 반응 구역으로 도입되는 에너지가 증가될 때, 이는 바람직하게는 2% 내지 30%만큼, 보다 바람직하게는 2% 내지 20%만큼, 특별히 2% 내지 10%만큼 증가된다. 반응 구역으로의 에너지 투입은, 예를 들어, 교반 에너지, 펌프 순환에 의해 순환 스트림으로 도입되는 에너지, 가스 주입에 의해 도입되는 에너지 등을 증가시킴으로써 증가될 수 있다.
- [0093] 새로운 촉매가 반응 구역으로 공급될 때, 반응 구역에 이미 존재하는 촉매의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 1 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 특별히 1 중량% 내지 10 중량%의 새로운 촉매가 공급된다.
- [0094] 촉매가 반응 구역으로부터 배출될 때, 반응 구역에 존재하는 촉매의 총 중량을 기준으로 하여, 반응 구역에 존재하는 촉매의 바람직하게는 1 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 특별히 1 중량% 내지 10 중량%가 배출된다.
- [0095] 반응 구역으로부터 배출되는 배출가스 스트림의 부피가 증가될 때, 이는 바람직하게는 10 내지 500 mol%만큼, 보다 바람직하게는 10 내지 200 mol%만큼, 특별히 10 내지 100 mol%만큼 증가된다.
- [0096] 반응 구역의 압력이 증가될 때, 이는 바람직하게는 1 내지 30 bar만큼, 보다 바람직하게는 1 내지 20 bar만큼, 특별히 1 내지 10 bar만큼 증가된다.
- [0097] 단위 촉매당 기질 로딩 (kg(기질)/(촉매의 kg) x h)이 감소될 때, 이는 바람직하게는 1% 내지 80%만큼, 보다 바람직하게는 3% 내지 50%만큼, 특별히 5% 내지 30%만큼 감소된다.
- [0098] 배출가스 중의 CH₄ 함량을 통한 폐쇄-루프 제어
- [0099] 제2 실시양태 (변형예 2)에서, 본 발명의 방법에서, 배출가스 스트림 중의 CH₄의 함량이 측정되고, 하기에 상세히 기재된 조치에 의해 CH₄ 함량이 특정된 한계를 초과하지 않도록 보장된다. 따라서, 부탄-1,4-디올의 촉매적 수소화에 의한 부탄-1,4-디올의 제조의 폐쇄-루프 제어는 적어도 하기 특성 중 적어도 하나와 관련하여 가능하다:
- [0100] - 촉매의 활성,

- [0101] - 수소화에서 달성되는 전환,
- [0102] - 부탄-1,4-디올에 대한 선택성,
- [0103] - 수득되는 부산물의 성질 및 양,
- [0104] - 달성되는 생성물 품질, 예를 들어 APHA 또는 하젠 색수.
- [0105] CO 뿐만 아니라, 배출가스 스트림 중의 CH₄의 함량이 또한 상기 기재된 측정 장치 중 하나에 의해 효율적으로 결정될 수 있다. 바람직하게는, 배출가스 스트림 중의 CH₄ 함량은 온라인 IR 측정에 의해 측정된다. CO와는 대조적으로, 메탄은 촉매 독은 아니지만, 본 발명의 수소화의 반응 조건 하에 불활성인 가스이다.
- [0106] 배출가스 중의 CH₄ 함량에 대한 표적 값은 바람직하게는 15 부피% 이하이다. 바람직하게는, 배출가스 중의 CH₄ 함량에 대한 표적 값은 1 부피% 내지 15 부피%의 범위 내에 있다. 이들 값은 일반적으로 배출가스 부피 및 방법에 사용된 수소 초과량에 상관없이 적용가능하다.
- [0107] 본 발명의 방법과 관련하여 적합한 배출가스 스트림 중의 CH₄ 함량은 어느 정도의 배출가스 부피가 사용되는지와 부탄-1,4-디올의 수소화에 이론적으로 요구되는 양과 비교하여 어느 정도 초과량의 수소가 사용되는지에 좌우된다. 따라서, 원칙적으로 배출가스 중의 CH₄ 함량은 부분 수소 압력의 동시 증가에 의해 보상된다면 15 부피% 초과인 것이 또한 가능하다.
- [0108] 바람직하게는, 배출가스 중의 CH₄ 함량에 대한 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계는 표적 값을 기준으로 하여 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하이다.
- [0109] 배출가스 스트림 중의 CH₄의 함량이 측정되고, 배출가스 스트림의 CH₄ 함량의 실제 값의 표적 값으로부터의 편차에 대한 한계에 도달하면, 반응 구역에서의 하기 파라미터 중 적어도 하나가 제어되는 것인 방법이 바람직하다:
- [0110] - 수소화 온도의 감소,
- [0111] - 촉매의 배출,
- [0112] - 배출되는 배출가스 스트림의 부피의 증가,
- [0113] - 반응 구역 내 단위 촉매당 기질 로딩의 증가.
- [0114] 수소화 온도가 바람직하게는 1 내지 10℃만큼, 보다 바람직하게는 1 내지 8℃만큼, 특별히 1 내지 5℃만큼 감소된다.
- [0115] 촉매가 반응 구역으로부터 배출될 때, 반응 구역에 존재하는 촉매의 총 중량을 기준으로 하여, 반응 구역에 존재하는 촉매의 바람직하게는 1 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 특별히 1 중량% 내지 10 중량%가 배출된다.
- [0116] 반응 구역으로부터 배출되는 배출가스 스트림의 부피가 증가될 때, 이는 바람직하게는 10 내지 500 mol%만큼, 보다 바람직하게는 10 내지 200 mol%만큼, 특별히 10 내지 100 mol%만큼 증가된다.
- [0117] 단위 촉매당 기질 로딩 (kg(기질)/(촉매의 kg) x h)이 감소될 때, 이는 바람직하게는 1% 내지 80%만큼, 보다 바람직하게는 3% 내지 50%만큼, 특별히 5% 내지 30%만큼 감소된다.
- [0118] 촉매의 사용 기간이 증가함에 따라, 그의 활성에서의 감소가 일어나고, 이는 또한 배출가스 중의 메탄의 양을 감소시킨다. 그러나, 촉매의 활성이 감소함에 따라, 배출가스 중의 CO의 양은 대조적으로 상승되고, 이는 궁극적으로 생성물 품질에 악영향을 미친다. 상기 언급된 발명과 관련하여 제시된 조치는 수소화를 제어하며 상기 언급된 공정 파라미터 중 적어도 하나를, 바람직하게는 하나 초과를, 특별히 모두를 목적하는 범위 내에 유지할 수 있다. 메탄 값이 너무 높으면, 촉매의 활성을 낮추거나 또는 공간 속도를 조정하도록 여기서 기재된 조치가 취해질 수 있으며, 이는 가치 있는 생성물이 덜 파괴된다는 것을 의미한다. 대조적으로, CO 함량이 너무 높으면, 생성물 품질을 유지하기 위해 촉매의 활성을 증가시키거나 또는 조정하도록 여기서 기재된 조치가 취해질 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 수득된 조 부탄-1,4-디올의 생성물 품질은 충분히 높아서 많은 적용을 위한 추가의 수소화가 필요하지 않다.
- [0119] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 기능을 하며, 어떠한 방식으로든 그를 제한하지 않는다.

- [0120] 실시예
- [0121] 사용되는 측정 방법은 IR 측정이다. 분광계는 써모 피셔(Thermo Fisher) 프로티지 460 유형의 IR 분광계이다. 측정 셀은 써모 피셔로부터의 2 m 다중경로 셀이다. 측정은 실온에서 실시되었다. CO에 대한 평가는 2175 cm^{-1} 에서, CO₂에 대한 평가는 2380 cm^{-1} 에서, 또한 CH₄에 대한 평가는 3150 cm^{-1} 에서 실시되었다.
- [0122] 실시예 1: (CO 함량의 측정 및 단위 촉매당 기질 로딩의 감소에 의한 제어)
- [0123] 1 L까지 충전되는 2 L 오토클레이브에 100 g의 라니 니켈-몰리브데넘 촉매를 충전하고, 교반하면서 160℃까지 가열하고, H₂를 45 bar까지 주입하였다. 대략 50 중량% 부틴디올 수용액을 800 내지 1000 g (부틴디올 용액)/h의 공급 속도로 오토클레이브에 공급하고, 상응하게 높은 생성물 유량을 반응기로부터 배출시켰다. H₂ 공급 속도는 부틴디올의 mol당 약 2.2 mol의 H₂에 상응하였다. 800 g (부틴디올 용액)/h의 공급 속도로 약 400시간 동안 작동시킨 후에, 약 60 ppm의 CO, 1600 ppm의 CO₂ 및 14 부피%의 CH₄가 배출가스 중에서 확인되었다. 액체의 GC 분석은 1.54% 메탄올, 1.26% 프로판올, 0.94% 부탄올, 95% 부탄-1,4-디올 (BDO), 1000 ppm 2-메틸부탄-1,4-디올 (MBDO), 310 ppm 아세트알 및 130 ppm 부텐디올 (BED)을 7.2의 pH 및 120의 APHA 수 (ASTM D1209에 따라 결정됨)에서 제공하였다. 공급 속도를 800 g (부틴디올 용액)/h에서 500 g (부틴디올 용액)/h로 감소시키고, H₂ 공급 속도를 부틴디올의 mol당 2.4 mol의 H₂로 증가시키면, 24 ppm의 CO, 297 ppm의 CO₂ 및 12.3 부피%의 메탄의 배출가스 값이 얻어졌다. 액체의 GC 분석은 1.68% 메탄올, 1.70% 프로판올, 1.12% 부탄올, 94.1% BDO, 800 ppm MBDO, 100 ppm 아세트알 및 0 ppm 부텐디올을 7.4의 pH 및 105의 APHA 수에서 제공하였다. 공간 속도를 800 내지 1000 (부틴디올 용액)/h로 다시 증가시켜, 700 h의 총 실행 시간 후, 190 ppm의 CO, 5200 ppm의 CO₂ 및 10.7 부피%의 CH₄가 배출가스 중에서 확인되었고, 1.92% 메탄올, 1.36% 프로판올, 1.76% 부탄올, 93.4% BDO, 1300 ppm MBDO, 1100 ppm 아세트알 및 420 ppm BED의 액체 조성이 6.8의 pH 및 168의 APHA 수에서 확인되었다.
- [0124] 실시예 2 (부틴디올의 수소화, CH₄ 함량의 측정 및 수소화 온도의 감소에 의한 제어)
- [0125] 반응 조건은 실시예 1에서의 조건에 상응한다. 부틴디올 공급 속도는 900 g (부틴디올 용액)/h였다. 제1일에, 160℃의 온도에서, 배출가스 중의 메탄의 양은 30 부피%인 반면, 배출가스 중의 CO 함량은 0.1 ppm이었다. 생성물 중의 프로판올 함량은 2%였다. 온도를 10℃만큼 감소시킨 후, 배출가스 중의 메탄 함량을 15 부피%로 감소시키는 것이 가능하였다. 동시에, 생성물 중의 프로판올 함량은 1.5%로 떨어졌고, 따라서 부탄디올 함량은 95%에서 95.5%로 상승하였다. 나머지는 메탄올 (포름알데히드 유래), 부탄올, GBL 및 추가의 부산물로 본질적으로 이루어졌다.
- [0126] 실시예 3 (부틴디올의 수소화, CO 함량의 측정 및 온도 증가에 의한 제어)
- [0127] 반응 조건은 실시예 2에서의 조건에 상응한다. 150℃의 온도에서 부틴디올 공급 속도는 900 g (부틴디올 용액)/h였다. 300 h의 실행 시간 후, 배출가스 중의 CO 함량은 배출가스 중 0.1 ppm에서 170 ppm으로 상승한 반면, CH₄ 함량은 15 부피%에서 11 부피%로 떨어졌다. 부텐디올의 함량은 < 5 ppm에서 140 ppm으로 상승하였고, 아세트알 함량은 유출물 중 300 ppm에서 600 ppm으로 상승하였다. 온도를 150℃에서 152℃로 증가시킨 후, 배출가스 중의 CO 함량은 170 ppm에서 30 ppm으로 강하한 반면, 메탄 함량은 11 부피%에서 12 부피%로 상승하였다. 부텐디올 함량은 140 ppm에서 10 ppm으로 떨어졌고, 아세트알 함량은 유출물 중 600 ppm에서 250 ppm으로 떨어졌다. 배출가스 중의 CO의 170 ppm의 한계를 초과하자마자, 온도를 2℃만큼 증가시켰다.
- [0128] 실시예 4 (CO 함량의 측정 및 촉매 배출에 의한 제어)
- [0129] 반응 조건은 실시예 3에서의 조건에 상응한다. 부틴디올 공급 속도는 900 g (부틴디올 용액)/h였다. 온도의 수회 증가 후, 160℃의 온도에서, 배출가스 중의 CO의 170 ppm의 한계를 다시 초과하였다. 후속적으로, 로크를 통해, 10 g의 폐촉매를 배출시키고, 10 g의 새로운 촉매를 시스템에 첨가하였다. 이용가능한 촉매 활성이 상승하였기 때문에, 후속적으로, 배출가스 중의 CO 함량은 170 ppm에서 27 ppm으로 강하하고, 유출물 중의 부텐디올 함량은 120 ppm에서 19 ppm으로 강하한 반면, 아세트알 함량은 780 ppm에서 326 ppm으로 강하하였다. 촉매 주입 후, 메탄 함량은 7 부피%에서 8.2 부피%로 증가하였다.