



등록특허 10-2737311



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월03일
(11) 등록번호 10-2737311
(24) 등록일자 2024년11월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/141 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) *C07C 29/74* (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01) *C07C 45/51* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 29/141 (2013.01)
B01J 23/462 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7022285
- (22) 출원일자(국제) 2017년01월05일
심사청구일자 2022년01월04일
- (85) 번역문제출일자 2018년08월01일
- (65) 공개번호 10-2018-0100613
- (43) 공개일자 2018년09월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/050183
- (87) 국제공개번호 WO 2017/118686
국제공개일자 2017년07월13일
- (30) 우선권주장
PA 2016 00008 2016년01월07일 덴마크(DK)

(56) 선행기술조사문현

JP2013520486 A

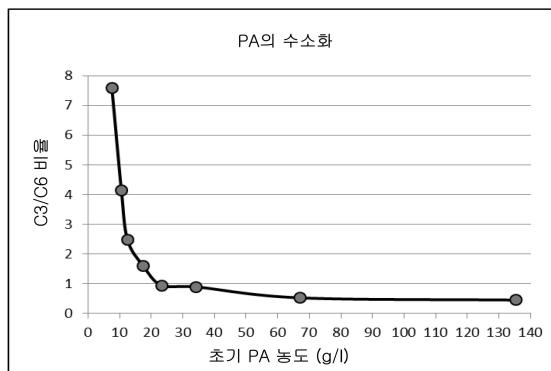
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 37 항

심사관 : 천현주

(54) 발명의 명칭 **당으로부터 에틸렌글리콜의 제조를 위한 과정****(57) 요약**

C_1-C_3 옥시제네이트 화합물을 포함하는 조성물을 수소화하는 단계를 포함하는 에틸렌글리콜 및 다른 C_1-C_3 하이드록시 화합물의 제조를 위한 과정. 특히, 이 과정은 당 조성물의 열분해 단편화로부터의 생성물과 같은, 상이한 C_1-C_3 옥시제네이트 화합물을 포함하는 조성물을 수소화하는데 적합하다.

대 표 도

(52) CPC특허분류

B01J 23/72 (2013.01)
C07C 29/74 (2013.01)
C07C 31/202 (2013.01)
C07C 31/205 (2013.01)
C07C 45/51 (2013.01)
C07C 47/19 (2013.01)
B01J 2219/00033 (2013.01)
B01J 2219/00452 (2013.01)
Y02P 20/582 (2020.08)

(72) 발명자

타닝 에스벤

덴마크 2000 프레테릭스베르그 3티에이치 스말레가
데 24

쥘뵈이 아만다 비르짓트

덴마크 2200 코펜하겐 4티에이치 펜스마르크스가데
26

라르센 모르텐 보베르그

덴마크 2765 스퀘룹 가멜담스가르드 7

(56) 선 행 기술 조사 문헌

US20150329449 A1
JP60218341 A
US5334778 A
US20050244312 A1

명세서

청구범위

청구항 1

a) 옥시제네이트 원료 조성물 중 적어도 20 중량%의 총 농도로 글리콜알데하이드, 글리옥살, 피루브알데하이드, 아세톨 및 품알데하이드로 구성되는 군으로부터 선택된 2개 이상의 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물을 포함하는 옥시제네이트 원료 조성물을 제공하는 단계; 및

b) i. 반응 구역과 유체 연통하는 입구 구역

ii. 출구 구역과 유체 연통하는 이중성 수소화 촉매 물질을 포함하는 반응 구역

iii. 출구 구역

을 포함하는 화학 반응기를 제공하는 단계; 다음에

c) 단계 a)의 옥시제네이트 원료 조성물을 단계 b)의 반응기 입구 구역 i)에 공급하여 단계 b)의 반응 구역 i)에서 반응기 유체 중 20 중량% 미만의 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 초기 총 농도를 얻는 단계; 및

d) 반응 구역 ii)에서 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물을 촉매 물질의 존재하에 수소와 반응시켜 C₁-C₃ 하이드록시 화합물을 얻는 단계; 및 다음에

e) 출구 구역 iii)으로부터 C₁-C₃ 하이드록시 화합물을 포함하는 하이드록시 생성물 조성물을 회수하는 단계

를 포함하는, C₁-C₃ 하이드록시 화합물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 옥시제네이트 원료 조성물 중 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 총 농도가 옥시제네이트 원료 조성물의 적어도 25 중량%, 또는 중량 기준으로 옥시제네이트 원료 조성물의 적어도 30% 또는 35% 또는 40% 또는 45% 또는 50% 또는 55% 또는 60% 또는 65% 또는 70% 또는 75%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 단계 a)의 옥시제네이트 원료 조성물은 적어도 20 중량%의 글리콜알데하이드 및 적어도 5 중량%의 피루브알데하이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 하이드록시 생성물 조성물 중 중량 기준으로 C₁-C₃ 하이드록시 화합물의 총 농도가 옥시제네이트 원료 조성물에서 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물 총 농도의 적어도 50 중량%, 또는 중량 기준으로 옥시제네이트 원료 조성물에서 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물 총 농도의 적어도 55% 또는 60% 또는 65% 또는 70% 또는 75% 또는 80% 또는 85% 또는 90%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 에틸렌글리콜의 선택성(mol/mol C₂)이 적어도 80%, 또는, 적어도 85, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96 또는 97%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 프로필렌글리콜의 선택성(mol/mol C₃)이 적어도 60%, 또는, 적어도 65, 70, 75, 80%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 단계 e)의 하이드록시 생성물 조성물은 메탄올, 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 C₁-C₃ 하이드록시 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물은 C₂-C₃ 옥시제네이트 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, C₁-C₃ 하이드록시 화합물은 C₂-C₃ 하이드록시 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 단계 b)의 촉매 물질은 루테늄, 루테늄 합금, 레늄, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 구리 및 니켈로 구성되는 군으로부터 선택된 금속 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 단계 b)의 촉매 물질은 담지체 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 담지체 물질은 탄소, 실리카, 알루미나, 티타니아, 및 지르코니아로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 단계 b)의 촉매 물질은 탄소 상 루테늄 또는 탄소 상 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 단계 d)의 촉매 반응은 적어도 0.5 bar, 또는 적어도 5 bar 또는 적어도 40 bar, 또는 0.5 내지 500 bar 또는 0.5 내지 200 bar, 또는 0.5 내지 5 bar 또는 60 내지 140 bar의 초기 수소 분압하에 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 단계 d)의 반응은 50-350°C, 또는 50-250, 60-120°C, 200-250°C 또는 150-200°C의 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 단계 d)의 반응은 200-250°C의 범위의 온도 및 0.5 내지 5 bar의 범위의 수소 분압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 단계 d)의 반응은 60-120°C의 범위의 온도 및 60 내지 140 bar의 범위의 수소 분압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 단계 d)는 옥시제네이트 화합물의 액체상 수소화를 제공할 수 있는 조건하에 수행되며, 용매는 단계 d)의 반응 구역에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 구성되는 군으로부터 선택

된 화합물 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 연속 조건하에 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서, 단계 c)의 반응기는 플러그 흐름 반응기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 플러그 흐름 반응기는 충전층 반응기, 고정층 반응기, 트리클층 반응기, 유동층 반응기 또는 슬러리상 반응기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제 1 항에 있어서, 단계 e)에서 회수된 하이드록시 생성물 조성물의 분획을 단계 b)의 반응 구역 ii)으로 전달하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제 1 항에 있어서, 단계 c)의 반응기는 교반 탱크 반응기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 교반 탱크 반응기는 CSTR 또는 Berty 반응기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제 1 항에 있어서, 단계 e)의 수소화 생성물 조성물은 C₁-C₃ 하이드록시 화합물을 회수하기 위해 정제 단계를 거치는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 정제 단계는 종류, 여과 흡착, 이온교환 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제 26 항에 있어서, 정제 단계에서 회수된 미반응 수소는 단계 b)의 반응 구역 ii)로 재순환되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

i. 당 조성물의 공급원료 용액을 제공하는 단계;

ii. i)의 공급원료를 열분해 단편화에 노출하여 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물을 포함하는 단편화 생성물 조성물을 생성하는 단계; 및

iii. 선택적으로 단편화 생성물 조성물을 컨디셔닝하는 단계; 및 다음에

iv. 단계 ii) 또는 iii)의 단편화 생성물 조성물에 제 1 항에 따른 방법을 행하는 단계

를 포함하는 C₁-C₃ 하이드록시 화합물의 제조 방법으로서, 여기서 단편화 생성물 조성물이 제 1 항의 단계 a)의 옥시제네이트 원료 조성물인 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 당 조성물은 단당류 프력토오스, 자일로오스, 글루코오스, 만노오스, 갈락토오스, 아라비노오스; 및/또는 이당류 수크로오스, 락토오스, 말토오스 중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제 29 항에 있어서, 단계 i)의 공급원료 용액은 20-95, 또는 50-90 wt%의 당을 포함하는 용매 중 당의 용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제 31 항에 있어서, 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 구성되는 군으로부터 선택된 화합물 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

제 29 항에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 생성물로서, 생성물은 총 탄소 함량 중 0.5 ppt를 넘는 ^{14}C 함량을 가지며, 초기 탄소의 적어도 70%가 수소화 생성물 조성물 중에서 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜의 형태로 회수되는 것을 특징으로 하는 생성물.

청구항 34

입구와 출구 및 제 1 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 한정된 촉매를 가진 수소화 유닛, 및 입구와 출구를 가진 열분해 단편화 유닛을 포함하고, 상기 열분해 단편화 유닛의 출구가 상기 수소화 유닛의 입구에 유체 연결되어 있는, 제 1 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 따른 방법을 연속적으로 수행하기 위한 시스템.

청구항 35

제 34 항에 있어서, 수소화 유닛은 다중-관형 반응기를 포함하는 시스템.

청구항 36

제 34 항에 있어서, 상기 열분해 단편화 유닛의 출구가 상기 수소화 유닛의 입구에 직접 유체 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 37

제 34 항에 있어서, 수소화 유닛의 출구로부터 수소화 유닛의 입구로의 수소 재순환을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 시스템.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 저 분자량 옥시제네이트 화합물의 그것의 하이드록실 대응물로의 촉매 수소화를 위한 개선된 수소화 과정에 관한 것이다. 상기 방법은 당 조성물의 열분해 단편화로부터 얻어진 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$ 옥시제네이트 조성물을 전환하는데 적합하다.

배경 기술

[0002]

에틸렌글리콜은 발효 및 수소화 과정을 통해서, 또는 폼알데하이드의 하이드로포밀화에 의해, 당, 예를 들어 단당류, 이당류 또는 시럽으로부터 다양한 경로에 의해 제조될 수 있다.

[0003]

발효 경로는 5-단계 과정인데, 글루코오스가 에탄올과 이산화탄소로 발효되고, 이어서 에탄올이 에틸렌으로, 에틸렌이 에틸렌 옥사이드로, 그리고 에틸렌 옥사이드가 에틸렌글리콜로 전환된다. 이 방법의 한 가지 단점은 발효된 글루코오스의 몰당 이산화탄소 2몰이 에탄올 2몰과 함께 생성된다는 점이다; 이것은 글루코오스에 존재하는 탄소의 이론상 최대 67%가 에탄올로 변형될 수 있는 효과를 가진다.

[0004]

수소화분해 경로는 2-단계 과정이고, US 6,297,409 B1 및 US 2008/0228014 A1에 의해 예시된 대로, 글루코오스가 소르비톨로 환원된 다음 소르비톨의 에틸렌글리콜로의 수소화분해가 일어난다. 에틸렌글리콜과 비교하여 상당한 양의 프로필렌글리콜이 수소화분해 과정을 통해서 형성된다. 추가로, 사용된 촉매의 양이 상당하며 재사

용을 위한 재생은 어려운 것으로 보인다. 또한, 형성된 부산물, 특히 부탄디올은 원하는 생성물로부터 분리하는 것이 어렵다. 특히, 분리(정제) 목적을 위한 산업적으로 선호되는 종류 방법은 부산물이 최종 생성물과 매우 유사한 끓는점을 가지기 때문에 적용하는 것이 극히 어렵고, 원하는 생성물은 US2014/0039224 A1 및 US 5,393,542 B1에 예시된 대로 더 반응할 수 있다.

[0005] 수소화포밀 경로는 2-단계 과정이고, US 4,496,781 B1에 예시된 대로, 글리콜알데하이드가 폼알데하이드, 일산화탄소 및 수소로부터 제조된 다음 글리콜알데하이드의 에틸렌글리콜로의 수소화가 일어난다. 글리콜알데하이드로부터 폼알데하이드를 분리하고 수소화 반응으로 진행하기 위해 몇 가지 추출 단계가 존재하는 것으로 보인다.

[0006] 당은 글리콜알데하이드와 같은 옥시제네이트 화합물을 포함하는 단편화 생성물 조성물을 얻기 위해 열분해 단편화를 거칠 수 있다고 알려져 있다(US 7,094,932 B2); 조 단편화 생성물 조성물은 폼알데하이드, 글리콜알데하이드, 글리옥살, 피루브알데하이드 및 아세톨을 포함하는 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물을 포함한다. 이 반응의 주 생성물은 글리콜알데하이드이다[US 7,094,932 B2]. 반응 용매는 물이다.

[0007] 또한, 순수한 글리콜알데하이드가 에틸렌글리콜로 수소화될 수 있다는 것이 알려져 있다. US 4,200,765 B1은 가혹한 조건하에서의 글리콜알데하이드의 수소화를 개시한다; 고압[3000 psi(약 202 bar)], 고온[150°C], 및 연장된 기간[5h] 동안 탄소 상 팔라듐[Pd/C] 촉매의 존재하에 유기 용매[N-메틸피롤리돈]와 함께. US 4,321,414 B1 및 US 4,317,946 B1은 균질한 루테늄 촉매를 사용한 글리콜알데하이드의 수소화를 개시하고, US 4,496,781 B1은 용매로서 에틸렌글리콜 및 미량의 아세토니트릴 중에서 탄소 상 루테늄 촉매[Ru/C]와 함께 저압[500 psi(약 35 bar)], 고온[160°C]에서의 연속 흐름 수소화를 개시한다.

[0008] 예시된 대로, 두 단계, 특히 글리콜알데하이드를 얻기 위한 글루코오스의 열분해, 및 액체상에서 순수한 글리콜알데하이드의 수소화는 독립적으로 실행가능한 것으로 보인다. 그러나, 열분해 생성물 조성물이 수소화되기 위해서는 수소화 촉매의 폼알데하이드 피독을 피하기 위해 열분해 생성물 조성물로부터 폼알데하이드를 제거하기 위한 힘든 분리 과정이 이용된다[US 5,210,337 B1]. US 5,393,542 B1은 폼알데하이드가 없는 글리콜알데하이드 조성물을 얻기 위한 다수의 종류 단계에 이어서 용매-유도 침전을 포함하는 예시적인 정제 과정을 개시한다.

[0009] 글리콜알데하이드의 수소화와 관련하여, 유기 용매 중에서 높은 수율을 얻기 위한 적합한 반응 조건이 제공이 있지만, 용매로서 물을 사용한 반응은 덜 성공적인 것으로 보인다. US 5,393,542 B1은 90°C 이상의 온도를 거치고 물이 용매일 때 글리콜알데하이드(2-하이드록시아세트알데하이드)의 열 분해를 개시한다.

[0010] EP 0 002 908 B1은 110°C에서 수성 용액에서 다양한 촉매를 사용한 글리콜알데하이드의 수소화의 수율(전환율 및 선택성)의 변화를 개시한다: Raney 니켈[100% 전환 49.4% 선택성], 10% Pd/C[62% 전환율, 61% 선택성] 및 10% Pt/C[100% 전환율, 73% 선택성]. 액체 물에서 사용된 촉매의 문제는 촉매에 대한 부담이다. 그러나, 산업적 규모에서 촉매의 수명을 보장하기 위해 온건한 반응 조건이 선호된다.

[0011] 촉매의 선택은 그 촉매의 존재하에 글리콜알데하이드의 분해에 영향을 미칠 수 있다; US 5,210,337 B1은 폼알데하이드를 형성하기 위한 글리콜알데하이드 '언지핑' 및 그에 따른 수소화 촉매의 피독의 문제를 개시한다. 또한, 글리콜알데하이드는 US 5,210,337 B1에 또한 예시된 대로 자기-축합하거나 또는 다른 옥시제네이트 화합물과 축합할 수 있다. 따라서, 촉매의 선택과 글리콜 생성물의 안정성은 둘 다 글리콜알데하이드의 환원 정도에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 일부 촉매는 글리콜알데하이드를 에탄올 또는 에탄으로 환원시킬 수 있는데, 즉 글리콜알데하이드를 과환원시킬 수 있다.

[0012] 추가로, 온도, 압력, 기질의 농도 및/또는 생성물의 농도의 증가뿐만 아니라 존재하는 촉매의 양 및 정체가 글리콜알데하이드의 수소화 반응의 수율(전환율 및 선택성)에 영향을 줄 수 있다(Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, Shigeo Nishimura, ISBN: 978-0-471-39698-7, April 2001 참조).

[0013] 요약하면, 에틸렌글리콜을 생성하기 위한 당의 산업적 규모 열분해 단편화의 단편화 생성물 조성물의 수소화를 위한 산업적 규모 과정을 제공하기 위한 노력은 난제인 것으로 나타났다. 열분해 단편화에서 형성된 폼알데하이드는 심지어 낮은 농도에서도 수소화 촉매를 피독하는 것으로 나타났다. 게다가, 반응 조건은 선택성, 전환 속도 및 수소화 촉매 수명에 예상되지 않는 영향을 미치는 것으로 나타났다. 마지막으로, 원치않는 부산물의 형성은 수소화 생성물 조성물의 후속 정제를 복잡하게 만들 수 있다.

[0014] 결과적으로, 에틸렌글리콜의 산업적 규모의 생산에 적합하도록 저 비용으로, 독성 조성물을 피하고, 더 높은 수

율과 더 높은 선택성을 얻고, 바람직하지 않은 부산물의 양을 감소시키기 위해, 당의 열분해 단편화와 결과의 단편화 생성물 조성물의 후속 촉매 수소화를 통해서 당으로부터 에틸렌글리콜을 생성하는 과정을 개선하는 것에 대한 필요성이 여전히 있다.

발명의 내용

- [0015] 선행기술에서 이용가능한 촉매 수소화 과정은 에틸렌글리콜에 대한 높은 선택성을 달성하는데 실패했고 프로필렌글리콜에 대해서는 더욱 좋지 않았다. 또한, 수율도 만족스럽지 않았다. 따라서, 기존 과정은 에틸렌글리콜이나 프로필렌글리콜의 산업적 규모 생산에 적합한 방법이 아니라고 입증되었다. 본 발명자들은 상이한 옥시제네이트를 많은 다른 성분들과 함께 함유하는 복합 조성물이 선행기술의 과정에 따른 촉매 수소화를 수행하는데 있어서 문제가 된다는 것을 알았다.
- [0016] C_1-C_3 옥시제네이트 화합물로부터 C_1-C_3 하이드록시 화합물을 생성하는 과정
- [0017] 본 발명에 따라서, C_1-C_3 하이드록시 화합물의 제조를 위한 방법이 제공되며, 이것은
- [0018] a) 옥시제네이트 원료 조성물 중 적어도 20 중량%의 총 농도로 C_1-C_3 옥시제네이트 화합물을 포함하는 옥시제네이트 원료 조성물을 제공하는 단계; 및
- [0019] b) i. 반응 구역과 유체 연통하는 입구 구역
- [0020] ii. 출구 구역과 유체 연통하는 이종성 수소화 촉매 물질을 포함하는 반응 구역
- [0021] iii. 출구 구역
- [0022] 을 포함하는 화학 반응기를 제공하는 단계; 다음에
- [0023] c) 단계 a)의 옥시제네이트 원료 조성물을 단계 b)의 반응기 입구 구역 i)에 공급하여 단계 b)의 반응 구역 ii)에서 반응기 유체 중 20 중량% 미만의 C_1-C_3 옥시제네이트 화합물의 초기 총 농도를 얻는 단계; 및
- [0024] d) 반응 구역 ii)에서 C_1-C_3 옥시제네이트 화합물을 촉매 물질의 존재하에 수소와 반응시켜 C_1-C_3 하이드록시 화합물을 얻는 단계; 및 다음에
- [0025] e) 출구 구역 iii)으로부터 C_1-C_3 하이드록시 화합물을 포함하는 하이드록시 생성물 조성물을 회수하는 단계
- [0026] 를 포함한다.
- [0027] 본 발명자들은 반응 구역에서 C_1-C_3 옥시제네이트 화합물의 농도를 저하시킨 것이 놀랍게도 선택성, 특히 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜에 대한 선택성에 높은 영향을 주었다는 것을 알았다. 실제로, 본 발명에 따른 방법의 이점은 에틸렌글리콜을 향한 선택성이 적어도 80%(전환된 C_2 옥시제네이트(글리콜알데하이드, 글리옥살)의 몰당 형성된 에틸렌글리콜의 몰), 바람직하게 적어도 85, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96 또는 97%이고, 프로필렌글리콜을 향한 선택성이 적어도 60%(전환된 C_3 옥시제네이트(페루브알데하이드, 아세톨)의 몰당 형성된 프로필렌글리콜의 몰), 바람직하게 적어도 65, 70, 75, 80%, 85, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96 또는 97%라는 것이다. 적어도 X%의 선택성은 함축적으로 선택성의 상한이 100%인 범위를 한정한다. 따라서, 적어도 80%의 에틸렌글리콜의 선택성은 80-100%의 범위를 한정하고, 적어도 60%의 프로필렌글리콜의 선택성은 60-100%의 범위를 한정하는 것과 같다.
- [0028] 추가의 이점은 높은 선택성과 높은 수율로 상응하는 하이드록시 화합물의 제조를 위한 원료로서 당 조성물의 열분해 단편화의 옥시제네이트 함유 생성물의 사용을 가능하게 하는 것; 비-독성 용매 및 더 저렴한 촉매를 이용하는 것; 부산물의 생성을 감소시키는 것; 산업적 규모의 경제를 가능하게 하는 것; 및 폼알데하이드와 같은 추가의 화합물의 존재하에서도 성공적인 것을 포함한다. 에틸렌글리콜 생성물로부터 부산물을 분리하는 능력은 에틸렌글리콜이 중합체 생성과 같은 과정에서 사용될 수 있도록 한다. 중합체 생성은 매우 순수한 형태의 기질을 필요로 한다. 이를 바람직한 이점은 전부 당과 같은 바이오재료로부터 특히 에틸렌글리콜의 생성을 산업적으로 더욱 매력 있게 하고 그 과정들이 상업적으로 실행될 수 있도록 한다.
- [0029] 한 양태에서, 본 발명에 따른 방법은 옥시제네이트 원료 조성물의 적어도 25 중량%, 예컨대 옥시제네이트 원료 조성물의 적어도 30% 또는 35% 또는 40% 또는 45% 또는 50% 또는 55% 또는 60% 또는 65% 또는 70% 또는 75%(중

량 기준)의 옥시제네이트 원료 조성물 중 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 총 농도를 가진다. 본 발명의 한 구체예에서, 단계 a)의 옥시제네이트 원료 조성물의 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물은 C₂-C₃ 옥시제네이트 화합물이다. 본 발명의 다른 구체예에서, 단계 a)의 옥시제네이트 원료 조성물은 글리콜알데하이드, 글리옥살, 피루브알데하이드, 아세톨 및 폼알데하이드로 구성되는 군으로부터 선택된 2개 이상의 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물을 포함한다. C₁-C₃ 옥시제네이트 원료 조성물에 몇 가지 상이한 옥시제네이트 화합물이 있어도 얻어진 선택성은 여전히 매우 높다. 바람직한 구체예에서, 단계 a)의 옥시제네이트 원료 조성물은 적어도 20 중량%의 글리콜알데하이드 및 적어도 5 중량%의 피루브알데하이드를 포함한다. C₁-C₃ 옥시제네이트 원료 조성물 중 글리콜알데하이드와 특히 피루브알데하이드의 이러한 높은 양에도 불구하고 얻어진 선택성은 여전히 매우 높다.

[0030] 본 발명의 한 양태에서, 하이드록시 생성물 조성물 중 C₁-C₃ 하이드록시 화합물의 중량 기준 총 농도는 옥시제네이트 원료 조성물 중 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 총 농도의 적어도 50 중량%, 예컨대 옥시제네이트 원료 조성물 중 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 총 농도의 적어도 55% 또는 60% 또는 65% 또는 70% 또는 75% 또는 80% 또는 85% 또는 90%(중량 기준)이다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 옥시제네이트 원료 조성물에서 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 높은 농도, 반응 구역에서 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 낮은 농도 및 하이드록시 생성물 조성물에서 C₁-C₃ 하이드록시 화합물의 높은 농도를 갖는 것을 허용한다. 본 발명에 따른 한 구체예에서, 단계 e)의 하이드록시 생성물 조성물의 C₁-C₃ 하이드록시 화합물은 C₂-C₃ 하이드록시 화합물이다. 본 발명에 따른 다른 구체예에서, 단계 e)의 하이드록시 생성물 조성물은 메탄올, 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 C₁-C₃ 하이드록시 화합물을 포함한다.

[0031] 본 발명의 한 양태에서, 단계 b)의 촉매 물질은 루테늄, 루테늄 합금, 레늄, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 구리 및 니켈로 구성되는 군으로부터 선택된 금속 성분을 포함할 수 있고, 담지체 물질은 탄소, 실리카, 알루미나, 티타니아 및 지르코니아로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 바람직한 촉매 물질은 탄소 상 루테늄 또는 탄소 상 구리를 포함한다.

[0032] 본 발명에 따른 방법의 단계 d)는 적어도 0.5 bar, 예컨대 적어도 5 bar 또는 적어도 40 bar, 또는 0.5 내지 500 bar 또는 0.5 내지 200 bar, 특히 0.5 내지 5 bar 또는 60 내지 140 bar의 초기 수소 분압하에 수행될 수 있다. 단계 d)의 반응은 0.8-800 bar, 예컨대 3-500, 특히 3 내지 10 bar 또는 40 내지 150 bar의 전체 압력하에 수행될 수 있다. 단계 d)의 반응은 50-350°C, 예컨대 50-250°C, 60-120°C, 200-250°C 또는 150-200°C의 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 방법은 옥시제네이트 화합물의 액체상 수소화를 제공할 수 있는 조건하에 수행될 수 있고, 용매는 단계 d)의 반응 구역에 존재한다. 본 발명자들은 글리콜알데하이드 및 피루브알데하이드의 촉매 액체상 수소화에서 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜을 향한 우수한 선택성을 얻는 것에 어려움이 있다는 것을 관찰했다.

[0034] 본 발명에 따른 방법의 반응 조건은 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물 및 C₁-C₃ 하이드록시 화합물이 수소화 반응 동안 본질적으로 액체상이거나 가스상이도록 선택될 수 있다.

[0035] 수소화가 액체상 수소화일 때, 수소화는 바람직하게 60-120°C의 범위의 온도 및 60-140 bar의 범위의 수소 분압에서 수행된다. 수소화가 액체상 수소화일 때, 수소의 분압은 위의 가스상에서의 분압이거나, 또는 수소화 유체가 산재되며, 이것은 액체상에서의 수소의 농도에 비례한다.

[0036] 수소화가 가스상 수소화일 때, 수소화는 바람직하게 200-250°C의 범위의 온도 및 0.5 내지 5 bar의 범위의 수소 분압에서 수행된다.

[0037] 본 발명의 구체예에 따라서, 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜; 또는 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0038] 본 발명에 따른 방법은 연속 조건하에서 수행될 때 더욱더 유익하다. 바람직하게, 화학 반응기는 과정의 연속 작업을 수용할 수 있는 입구 및 출구를 포함한다.

[0039] 수소화는 플러그 흐름, 또는 주로 플러그 흐름, 타입 반응기, 예컨대 충전층 반응기, 고정층 반응기, 트리클층 반응기, 유동층 반응기 또는 슬러리상 반응기에서 수행될 수 있다.

- [0040] 이러한 반응기에서, 단계 e)에서 회수된 하이드록시 생성물 조성물의 분획은 단계 b)의 반응 구역 ii)로 유익하게 전달될 수 있다. 생성물의 반응기로의 이 재순환은 반응 구역에서 옥시제네이트 농도를 저하시키는 매우 유익한 방식이다. 옥시제네이트 농도가 저하될 뿐만 아니라 생성물 스트림의 글리콜은 옥시제네이트에 대해 추가의 안정화 효과를 가진다. 산업적 규모에서는 반응 구역에서 용매/희석제로서 생성물을 사용하는 것이 매우 유익한데, 수소화 반응 후 용매를 제거할 필요가 없기 때문이다.
- [0041] 또한, 그것은 교반 탱크 타입 반응기, 예컨대 CSTR 또는 Berty 반응기에서 수행될 수 있다. 이 경우, 역혼합이 너무 뚜렷해서 반응 구역에 들어갈 때 옥시제네이트 원료 조성물이 많은 양의 생성물과 혼합됨으로써 옥시제네이트의 농도가 거의 순식간에 저하된다.
- [0042] 수소화 반응은 매우 발열이기 때문에 수소화 반응기에서 온도 상승을 제어할 수 있는 수단을 가진 반응기를 선택하는 것이 바람직하다. 열 제거에 적합한 일부 반응기는, 제한은 아니지만, 다중-관형 반응기, 상이한 촉매 층들 사이에서 냉각되는 반응기(층간 냉각) 또는 재순환 반응기일 수 있다.
- [0043] 액체상 수소화의 경우, 산업적으로 유망한 반응기 접근법은 소위 말하는 트리클충 반응기일 수 있는데, 여기서 액체는 촉매층 위를 아래쪽으로 흐르고 가스가 동류 또는 역류 흐름으로 첨가된다. 재순환은 반응기에서 온도 증가를 제어하기 위해 사용될 수 있다. 이에 더하여, 재순환은 반응물질을 희석시키기 위해 사용될 것이다.
- [0044] 다른 유망한 반응기 구성형태는 슬러리충 반응기(이불레이팅 베드)이다. 이 반응기에서는 수소가 바닥으로부터 공급되고 혼탁된 촉매를 함유하는 기질 액체를 통해서 '버블링'된다. 슬러리충에 잠긴 냉각 코일이 온도를 제어하기 위해 사용될 수 있다. 충내 온도 제어 및 더 높은 정도의 역혼합으로 인해, 트리클충 반응기와 비교하여 슬러리충에서는 더 작은 재순환이 필요하다(또는 재순환이 필요없다).
- [0045] 트리클충과 슬러리 반응기의 화학 반응기 성능을 비교하면, 트리클충 반응기는 더 높은 정도의 플러그 흐름을 제공하고, 슬러리 반응기는 더 높은 정도의 등온 조건을 제공할 것이다.
- [0046] d)의 수소화 생성물 조성물은 하이드록시 화합물을 회수하기 위해 중류, 여과, 흡착 및/또는 이온교환과 같은 정제 단계를 거칠 수 있다. 정제 단계에서 회수된 미반응 수소는 단계 b)의 반응 구역 ii)으로 재순환될 수 있다. 단계 a)의 옥시제네이트 원료 조성물은 당 조성물의 열분해 단편화로부터 유래될 수 있다.
- [0047] 당 조성물로부터 C₁-C₃ 하이드록시 화합물을 생성하는 과정
- [0048] 본 발명에 따라서, 당 조성물로부터 C₁-C₃ 하이드록시 화합물의 제조를 위한 방법이 제공되며, 이것은 다음의 단계를 포함한다:
- [0049] i. 당 조성물의 공급원료 용액을 제공하는 단계;
- [0050] ii. a)의 공급원료를 열분해 단편화에 노출하여 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물을 포함하는 단편화 생성물 조성물을 생성하는 단계; 및
- [0051] iii. 선택적으로 단편화 생성물 조성물을 컨디셔닝하는 단계; 및 다음에
- [0052] iv. 단계 ii) 또는 iii)의 단편화 생성물 조성물에 본 발명에 따른 수소화 과정을 행하는 단계, 여기서 단편화 생성물 조성물은 본 발명에 따른 수소화 과정의 단계 a)의 옥시제네이트 원료 조성물이다.
- [0053] 단계 iii)의 선택적인 컨디셔닝은 중류, 여과, 흡착 및/또는 이온교환을 포함할 수 있으며, 이로써 수소화 전에 불순물을 제거한다.
- [0054] 열분해 단편화를 위한 공급원료 용액의 당 조성물은 단당류 프력토오스, 자일로오스, 글루코오스, 만노오스, 갈락토오스, 아라비노오스; 이당류 수크로오스, 락토오스, 말토오스 또는 옥수수 시럽, 자당 시럽 또는 유청과 같은 시럽 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 단계 i)의 공급원료 용액은 일반적으로 20-95 wt%, 예컨대 50-90 wt%의 당을 포함하는 용매 중 당의 용액이다. 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 구성되는 군으로부터 선택된 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 증발 에너지가 물보다 더 낮기 때문에 단편화 단계에서는 알코올을 포함하는 용매를 사용하는 것이 유익하다.
- [0055] 당과 같은 바이오재료로부터 얻어진 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜과 같은 C₁-C₃ 하이드록시 생성물은 석유화학 공급원으로부터 얻어진 동일한 생성물보다 유의하게 더 높은 ¹⁴C 함량을 가질 것이다.

- [0056] 따라서, 상기 설명된 당 조성물로부터 C_1-C_3 하이드록시 화합물의 제조를 위한 방법에 의해 얻어질 수 있는, 본 발명에 따른 생성물이 제공된다. 이러한 생성물은 총 탄소 함량의 0.5 ppt(1조 분율)를 넘는 ^{14}C 함량을 가진 것을 특징으로 한다.
- [0057] C_1-C_3 하이드록시 화합물은 에틸렌글리콜일 수 있고, 초기 탄소의 적어도 70%가 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜의 형태로 회수될 수 있다. 본 발명의 한 구체예에 따라서, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 생성물이 제공되며, 이것은 생성물이 총 탄소 함량의 0.5 ppt(1조 분율)(중량 기준 중량)를 넘는 ^{14}C 함량을 가지고, 초기 탄소의 적어도 70%가 수소화 생성물 조성물 중에서 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜의 형태로 회수되는 것을 특징으로 한다.
- [0058] 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜과 같은 본 발명에 따라서 제조된 C_1-C_3 하이드록시 화합물은 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에스테르 수지, 섬유 또는 필름과 같은 중합체의 제조를 위해 사용될 수 있다. 중합체는 바이오재료로부터 얻어진 모노머의 부분을 반영하는 ^{14}C 함량을 가질 것이다.
- [0059] 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜과 같은 본 발명에 따라서 제조된 C_1-C_3 하이드록시 화합물은 또한 제빙제, 냉매, 동결방지제 또는 용매로서 사용될 수 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 한 구체예에서, 여기 개시된 과정을 연속 수행하기 위한 시스템이 제공되며, 상기 시스템은 입구 및 출구와 여기 정의된 것과 같은 수소화 촉매를 가진 다중-관형 반응기와 같은 수소화 유닛, 및 입구 및 출구를 가진 열분해 단편화 유닛을 포함하고, 여기서 상기 열분해 단편화 유닛의 출구는 상기 수소화 유닛의 입구와 유체 연결된다. 한 구체예에서, 상기 열분해 단편화 유닛의 출구는 상기 수소화 유닛의 입구에 직접 유체 연결된다. 단편화 유닛은 공급원료를 위한 적합한 입구 및 단편화 생성물 조성물(스트림)을 위한 출구를 포함하는 단편화 반응기를 포함한다. 수소화 유닛은 옥시제네이트 원료 조성물 및 수소를 위한 적합한 입구와 하이드록시 생성물 조성물(스트림) 및 과잉 수소를 위한 출구를 포함하는 화학 반응기를 포함한다.
- [0061] 본 발명에 따른 한 구체예에서, 단편화 유닛의 출구는 고온 가스 및 액체를 운반하는데 적합한 배관 장비에 의해 수소화 유닛의 입구와 직접 유체 연결된다. "직접"은 유의한 지연에 의해 중단되지도 않고 정체에 의해 중단되지도 않는 단편화 유닛으로부터 수소화 유닛으로의 전달을 말한다. 그러나, 그것은 액체 수소화를 수용하기 위해 응축될 수 있다. 수소화 유닛으로 단편화 생성물의 직접 전달의 이점은 단편화 생성물에 남은 열이 보유될 수 있다는 점이며, 수소화가 가스상 수소화라면 원료가 이미 가스상이므로 원료를 증발시키는 단계가 면제될 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 다른 구체예에서, 시스템은 수소화 유닛의 출구로부터 수소화 유닛의 입구 또는 수소 입구로의 수소 재순환을 더 구비한다. 따라서, 과잉 수소가 수소화 유닛으로 재순환될 수 있으며, 이로써 비용 효율을 개선한다. 재순환은 수소 입구와 연결될 수 있거나, 또는 화학 반응기로 직접 재순환될 수 있다.
- ### 도면의 간단한 설명
- [0063] 도 1은 초기 피루브알데하이드 농도의 함수로서 도시된 C_3/C_6 비율이다(Ru/C 40mg \circ] 촉매로서 첨가됨). C_3 은 아세톨 및 프로필렌글리콜을 포함하고, C_6 은 피루브알데하이드의 알돌 축합에 의해 형성된 모든 C_6 부산물을 포함한다.
- ### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용
- #### 정의
- [0064] 용어 "옥시제네이트 원료 조성물"은 수소화를 수행하기 위해 사용된 반응기의 입구를 통과하는 옥시제네이트 함유 유체를 말한다. 옥시제네이트 조성물이 당 조성물의 열분해 단편화로부터 얻어졌을 때 그것은 C_1-C_3 옥시제네이트 화합물에 더하여 다른 화합물들, 예를 들어 아세트산, 폼산, 글리콜산 및/또는 락트산과 같은 유기산; 푸르푸랄 및/또는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄과 같은 푸란; 및 물과 같은 용매를 함유할 수 있다.
- [0065] 본 문맥에서, 용어 " C_1-C_3 옥시제네이트 화합물"은 1 내지 3개 탄소 원자 및 적어도 하나의 카보닐 결합(케톤 또는 알데하이드)을 함유하는 유기 화합물을 말한다.

- [0067] 용어 "C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물을 포함하는 옥시제네이트 원료 조성물"은 하나 이상의 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물을 포함하는 옥시제네이트 원료 조성물을 말한다. 그것은 또한 미량의 다른 유기 화합물들을 포함할 수 있다.
- [0068] 본 문맥에서, "가스상 수소화"는 기질(여기서는 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물)이 촉매 물질의 반응 구역에서 본질적으로 가스의 형태인 수소화를 말한다. 예를 들어, 적어도 80 wt%, 예컨대 적어도 90, 92, 94 또는 96 wt%가 가스의 형태이다. 따라서, 이것은 80-100 wt%, 예컨대 90-100, 92-100, 94-100 또는 96-100 wt%가 가스의 형태인 것을 의미한다.
- [0069] 본 문맥에서, "액체상 수소화"는 촉매 물질의 반응 구역에서 기질(여기서는 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물)이 본질적으로 액체 용액 상태인 수소화를 말한다. 예를 들어, 적어도 80 wt%, 예컨대 적어도 90, 92, 94 또는 96 wt%가 액체 형태이다. 따라서, 이것은 80-100 wt%, 예컨대 90-100, 92-100, 94-100 또는 96-100 wt%가 액체 형태인 것을 의미한다.
- [0070] 본 문맥에서, "반응 구역"은 옥시제네이트 원료 조성물이 수소화 촉매와 접촉하게 되는 촉매 주변의 영역을 말한다. 특정 구체예에서, 반응 구역은 화학 반응기의 벽에 의해 한정될 수 있다. 연속 반응기에서, 반응 구역은 반응기 벽과 입구와 출구에 의해 한정될 수 있다. 액체 수소화에서, 반응 구역은 액체 반응기 유체이다. 가스상 수소화에서, 반응 구역은 반응기 벽에 의해 한정되고, 만일 입구와 출구가 존재한다면 입구의 끝과 출구의 시작점에 의해 한정된다.
- [0071] 용어 "수소화 생성물 조성물"은 수소화 반응으로부터 생긴 유체를 함유하는 하이드록시를 말한다. 수소화 생성물 조성물이 당 조성물의 열분해 단편화의 단편화 생성물을 수소화하는 것으로부터 얻어졌을 때 그것은 C₁-C₃ 하이드록시 화합물에 더하여 다른 화합물들, 예를 들어 아세트산, 품산, 글리콜산 및/또는 락트산과 같은 유기산; 푸르푸랄 및/또는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄과 같은 푸란; 및 물과 같은 용매를 함유할 수 있다.
- [0072] 퍼센트로 주어진 농도는 다른 언급이 없다면 중량%(즉, 총 중량당 x의 중량)로서 이해되어야 한다.
- [0073] 본 문맥에서, 용어 "C₁-C₃ 하이드록시 화합물"은 1 내지 3개 탄소 원자 및 적어도 하나의 하이드록실 기(알코올)를 함유하고 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 수소화에 의해 생성될 수 있는 유기 화합물을 말한다.
- [0074] 용어 "C₁-C₃ 하이드록시 화합물을 포함하는 수소화 생성물 조성물"은 하나 이상의 C₁-C₃ 하이드록시 화합물을 포함하는 수소화 생성물 조성물을 말한다.
- [0075] 용어 "촉매 물질"은 촉매적으로 활성인 임의의 물질로서 이해되어야 한다. 이것은 또한 용어 "촉매"의 의미이다. 모든 용어는 상호교환하여 사용될 수 있다.
- [0076] 용어 "탄소 상 Cu" 및 "Cu/C"는 담지체 상에 구리 입자가 침착된 탄소의 담지체(예컨대 활성탄/탄소 나노튜브/그래핀/풀러린)를 가진 촉매적으로 활성인 물질을 말한다. 당업자가 알고 있는 대로, 주로 Cu 입자의 표면이 촉매 활성을 제공한다. 따라서, Cu 입자의 표면적이 큰 것이 바람직하다.
- [0077] 용어 "회수"는 수소화 생성물 조성물을 수집하거나 또는 수소화 생성물 조성물을 정제 유닛과 같은 후속 단계로 보내는 것을 말한다.
- [0078] 본 문맥에서, 용어 "수율"은 그것의 상응하는 C₁-C₃ 하이드록시 화합물(즉, C₁ 대 C₁; C₂ 대 C₂; 및 C₃ 대 C₃)로 전환된 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 몰 분율을 말한다.
- [0079] 본 문맥에서, 용어 "전환율"은 수소화 과정 동안 반응해서 원하는 C₁-C₃ 하이드록시 화합물 또는 다른 생성물들을 형성한 C₁-C₃ 옥시제네이트 화합물의 몰 분율을 말한다.
- [0080] 용어 "선택성"은 전환된 기질당 형성된 원하는 생성물의 몰 분율을 말한다. 본 문맥에서, C₁ 하이드록시 화합물에 대한 기질은 오직 옥시제네이트 원료 조성물에 존재하는 C₁ 옥시제네이트 화합물인 것으로 간주된다; C₁ 하이드록시 화합물에 대해서는 기질은 오직 옥시제네이트 원료 조성물에 존재하는 C₂ 옥시제네이트 화합물인 것으로 간주된다; C₃ 하이드록시 화합물에 대해서는 기질은 오직 옥시제네이트 원료 조성물에 존재하는 C₃ 옥시제네이트 화합물인 것으로 간주된다. 선택성은 수율을 전환율로 나눔으로써 계산될 수 있다.

[0081] 용어 "초기"(수소 분압/옥시제네이트 몰 분율/옥시제네이트 농도 등)는 그것이 최초로 촉매 물질과 만났을 때의 분압 또는 몰 분율을 말한다.

[0082] 용어 "연속 조건"은 진짜 연속 조건(예컨대 유체층 반응기 또는 충전층 반응기에서 선택적으로 수소화 생성물 조성물의 원료 스트림 또는 반응기 입구로의 재순환이 있는 경우)을 말하기도 하지만, 옥시제네이트 원료 조성물의 소량을 반응기 유체에 반복적으로 공급하고 하이드록시 생성물 조성물의 소량을 반응기 출구로부터 반복적으로 수집하는 것과 같은 반-연속 조건을 말하기도 한다.

[0083] "반응기 유체"는 미반응 옥시제네이트 화합물, 형성된 하이드록시 화합물 및 존재하는 임의의 용매 또는 희석제를 모두 포함하는, 반응 구역에 존재하는 유체를 말한다.

실시예

실시예 1: 초기 옥시제네이트 농도의 효과

[0086] 오토클레이브에서 실험을 수행했다. 3.1g C₁-C₃ 옥시제네이트 원료 조성물을 오토클레이브에 공급했다. C₁-C₃ 옥시제네이트 원료 조성물 중 C₁-C₃ 옥시제네이트의 농도를 아래 표 1에 따라서 변화시켰다. C₁-C₃ 옥시제네이트 원료 조성물에 존재하는 C₁ 옥시제네이트는 주로 폼알데하이드(FA)였다. C₁-C₃ 옥시제네이트 원료 조성물에 존재하는 C₂ 옥시제네이트는 주로 글리콜알데하이드(GA) 및 글리옥살이었다. C₁-C₃ 옥시제네이트 원료 조성물에 존재하는 C₃ 옥시제네이트는 주로 피루브알데하이드(PA) 및 아세톨이었다. 따라서, 초기 글리콜알데하이드(GA) 농도는 16 g/l 내지 264 g/l의 범위였다. C₁-C₃ 옥시제네이트 원료 조성물을 5% Ru/C 촉매 0.040g을 사용하여 80°C 및 90 bar에서 16시간 동안 수소화했다. 촉매량은 모든 실험에서 일정하게 유지되었는데, 이것은 기질과 비교하여 촉매의 상대적인 양이 옥시제네이트 농도의 감소에 따라 증가했다는 것을 의미한다. 수소화 후, 수소화 생성물 조성을 회수하고, 에틸렌글리콜(EG) 및 프로필렌글리콜(PG)의 양을 표준 방법을 사용하여 결정했다. EG의 수율은 원료 조성물 중 글리콜알데하이드 및 글리옥살의 몰당 형성된 EG의 몰로서 계산되었다. PG의 수율은 원료 조성물 중 피루브알데하이드 및 아세톨의 몰당 형성된 PG의 몰로서 계산되었다. 표 1은 개략적인 결과를 제시한다. 최대 129 g/l의 GA 농도에서 GA의 완전한 전환이 얻어졌다(항목 1-4). 이들 실험으로부터 옥시제네이트 농도가 증가함에 따라 에틸렌글리콜(EG)의 수율이 감소했음을 알 수 있다. 196 g/l 및 264 g/l의 더 높은 GA 농도는 16시간 후 완전한 전환에 도달하지 못했고(항목 5 및 6), 각각 82% 및 74%까지 계속 EG 선택성의 저하를 볼 수 있었다. EG 수율과 관련하여 관찰된 경향은 PG 수율에 대해서도 유사했다.

표 1

상이한 옥시제네이트 농도의 C₁-C₃ 옥시제네이트 원료 조성물의 수소화

항목	원료중 C ₃	원료중 C ₂	원료중 C ₁	C ₂ 전환	EG 수율	EG 선택성	PG 수율
1	2.4 g/l	16 g/l	1.4 g/l	100%	96%	96%	71%
2	4.7 g/l	31 g/l	2.7 g/l	100%	95%	95%	68%
3	9 g/l	62 g/l	5.4 g/l	100%	93%	93%	61%
4	20 g/l	129 g/l	11 g/l	100%	85%	85%	50%
5	29 g/l	196 g/l	17 g/l	96%	78%	82%	45%
6	40 g/l	264 g/l	23 g/l	44%	33%	74%	n.a.

실시예 2: 연속 과정

[0089] 연속 교반 탱크 반응기(CSTR) 셋업을 사용하여 옥시제네이트 혼합물의 수소화를 수행했다. CSTR은 500ml 오토클레이브로 구성되었으며, 액체와 가스를 반응기로 공급할 뿐만 아니라 반응 액체와 가스를 반응기로부터 인출하는 것이 가능하다. 오토클레이브에 장착된 Robinson-Mahoney 촉매 바구니에 5 wt.% Ru/C 촉매를 20g을 로딩 함으로써 수소화를 수행했다. 다음에, 오토클레이브에 300ml 물을 채우고 밀봉하고 질소로 플러싱했다. 반응기를 수소를 사용하여 80 bar로 가압하고 온도를 90°C로 증가시켰다. 수소를 80 Nm³/min의 속도로 반응기에 공급하는 한편 압력을 일정하게 유지하기에 충분한 속도로 반응기로부터 가스를 인출했다. 표 2에 주어진 조성을 가진 옥시제네이트 원료를 0.1 g/min의 속도로 반응기에 공급하는 한편 반응기 내에 반응 액체의 일정한 양을 제공할 수 있는 동일한 속도로 액체 생성물을 인출했다. 반응기의 격렬한 교반으로 인해 반응기에 공급된 원료는 반응기로 들어갈 때 반응기 내의 액체와 거의 즉시 완전히 혼합되며, 본질적으로 원료가 생성물 조성물로 희

석된다. 이들 조건하에 반응기는 높은 전환율(즉, >95%)로 작동하므로, 이것은 반응 구역에서 기질 농도가 일정하게 낮다는 것을 의미한다. 정류 상태가 달성되었을 때, 회수된 수소화 생성물 조성물에서 에틸렌글리콜(EG) 및 프로필렌글리콜(PG)의 함량을 표준 방법을 사용하여 결정했다. 85%의 EG의 수율이 달성되었다. 70%의 PG의 수율이 달성되었다.

표 2

원료 중 옥시제네이트의 농도

화합물	농도 [g/L]
글리콜알데하이드	244
폼알데하이드	38
파루브알데하이드	22
글리옥살	16
아세톨	14

도면

도면1

