

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4050336号
(P4050336)

(45) 発行日 平成20年2月20日 (2008. 2. 20)

(24) 登録日 平成19年12月7日 (2007. 12. 7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 29/141 (2006. 01)

B O 1 J 23/78 (2006. 01)

B O 1 J 23/80 (2006. 01)

B O 1 J 23/889 (2006. 01)

B O 1 J 23/86 (2006. 01)

C O 7 C 29/141

B O 1 J 23/78 X

B O 1 J 23/80 X

B O 1 J 23/84 3 1 1 X

B O 1 J 23/86 X

請求項の数 16 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-802
 (22) 出願日 平成6年1月10日 (1994. 1. 10)
 (65) 公開番号 特開平7-196549
 (43) 公開日 平成7年8月1日 (1995. 8. 1)
 審査請求日 平成13年1月10日 (2001. 1. 10)
 (31) 優先権主張番号 9324753. 4
 (32) 優先日 平成5年12月2日 (1993. 12. 2)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 594055158
 イーストマン ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国 3 7 6 6 2 テネシー州
 キングスポート ウイルコックス ドラ
 イブ サウス 2 0 0
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100088269
 弁理士 戸田 利雄
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水酸基含有化合物の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の全表面積、孔の体積の 50% 以上が 40 nm 以下の寸法範囲にある孔からなるような寸法分布、全表面積の 50% 以上が 7 nm から 40 nm の寸法範囲にある孔からなるような表面積分布を有する顆粒状の水素化触媒を充填した水素添加ゾーンを用意し、

(b) 水素およびジカルボン酸ジエステルを含む混合物の供給流を混合物の露点より高い供給温度で蒸気状で水素添加ゾーンに供給し、

(c) 水素添加ゾーンをジカルボン酸ジエステルの水素添加を達成する温度と圧力下に維持し、

(d) 水素添加ゾーンからジオールを含む産生物の流れを回収する工程を含んでなるジカルボン酸ジエステルを水素添加することによって、ジオールを製造する方法。

【請求項 2】

工程 (d) で産生物が、その露点以上の出口温度で、ガス状にて回収される請求項 1 記載の製造法。

【請求項 3】

工程 (d) で産生物が、その露点以下の出口温度で、液体とガス状の混合物として回収される請求項 1 記載の製造法。

【請求項 4】

ジカルボン酸ジエステルが、ジメチル 1, 4 - シクロヘキサジカルボキシレートを含む

請求項 1 記載の製造法。

【請求項 5】

ジエステルが、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、およびそれらの 2 またはそれ以上の混合物から選ばれる C_4 ジカルボン酸のジアルキルエステルのいずれかのジエステルを含む請求項 1 記載の製造法。

【請求項 6】

ジエステルが、マレイン酸ジメチルまたはジエチルを含む請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】

水素添加ゾーンの供給温度が、 $100 \sim 350$ の範囲であり、水素添加ゾーンへの供給圧力が $150 \text{ psia} (10.34 \text{ bar}) \sim 2000 \text{ psia} (137.9 \text{ bar})$ である請求項 1 記載の製造法。

10

【請求項 8】

水素添加ゾーンの供給温度が、 $200 \sim 260$ の範囲であり、水素添加ゾーンへの供給圧力が $450 \text{ psia} (31.03 \text{ bar}) \sim 1000 \text{ psia} (68.95 \text{ bar})$ である請求項 1 記載の製造法。

【請求項 9】

触媒が、還元酸化銅 / 酸化亜鉛触媒、還元マンガン活性化銅触媒、還元銅クロマイト触媒、還元活性化銅クロマイト触媒、プラチナ触媒およびパラジウム触媒から選ばれる請求項 1 記載の製造法。

【請求項 10】

触媒が、還元マンガン活性化銅触媒、還元銅クロマイト触媒および還元活性化銅クロマイト触媒から選ばれる請求項 9 記載の製造法。

20

【請求項 11】

触媒が、 1.5 重量 % より少ないバリウム、マンガンおよびそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 つ助触媒を含む請求項 10 記載の製造法。

【請求項 12】

触媒が、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、シリコンカーバイド、ジルコニア、チタン、またはこれらのいくつかの組み合わせから選ばれる支持物質により支持される請求項 9 記載の製造法。

【請求項 13】

触媒が、少なくとも $35 \text{ m}^2 / \text{g}$ の全表面積をもつと共に、触媒の全表面積の少なくとも 60% が $7 \sim 40 \text{ nm}$ の大きさの孔によって占められている請求項 1 記載の製造法。

30

【請求項 14】

触媒が、少なくとも $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ の全表面積をもつと共に、触媒の全表面積の少なくとも 70% が $7 \sim 40 \text{ nm}$ の大きさの孔によって占められている請求項 13 記載の製造法。

【請求項 15】

(a) 少なくとも $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の全表面積、孔の体積の 50% 以上が 40 nm 以下の寸法範囲にある孔からなるような寸法分布、全表面積の 50% 以上が $7 \sim 40 \text{ nm}$ の寸法範囲の孔からなるような表面積分布を有する顆粒状の水素化触媒の充填した水素添加ゾーンを用意し、(b) 水素およびジアルキルシクロヘキサンジカルボキシレートからなる混合物の供給流を混合物の露点より高い供給温度で蒸気状態で水素添加ゾーンに供給し、(c) 水素添加ゾーンの温度を $150 \sim 350$ および圧力を $150 \text{ psia} (10.34 \text{ bar}) \sim 2000 \text{ psia} (137.90 \text{ bar})$ に維持し、(d) 水素添加ゾーンから、シクロヘキサンジメタノールを含む産生物の流れを回収する工程を含むことを特徴とする、シクロヘキサンジメタノールの製造法。

40

【請求項 16】

シクロヘキサンジメタノールが、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールであり、ジアルキルシクロヘキサンジカルボキシレートが、ジメチル 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートであり、水素添加ゾーンが、 $200 \sim 260$ の温度および $450 \text{ psia} (31.03 \text{ bar}) \sim 1000 \text{ psia} (68.95 \text{ bar})$ の圧力に維持され、触媒が、還元銅クロマイト

50

触媒、活性化銅クロマイト触媒および還元マンガン活性化銅触媒から選ばれる請求項 1 5 記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は、カルボン酸のモノエステル、ジカルボン酸のモノエステル、ジカルボン酸のジエステル、アルデヒド、オレフィン性不飽和アルデヒドおよび2種またはそれ以上のこれらの混合物から選択される対応する水素化可能な原料の水素化によって、アルコール類とジオール類から選択されるヒドロキシル化合物を製造する方法に関する。

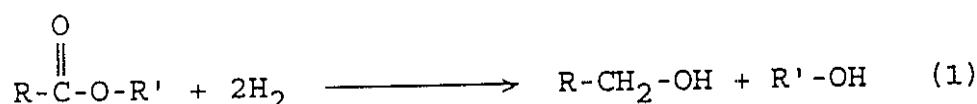
【0002】

10

【従来の技術】

カルボン酸モノエステルの水素化(より好ましくは、水添分解)によるアルコールの製法は知られている。この反応は次式(1)で表わされる:

【化1】



フライフェルダー(M. Freifelder)著、「接触水添」[ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社(John Wiley and Sons Inc.)発行、1978年]の第129頁以降には、選択される触媒はバリウムを助触媒とする亜クロム酸銅であることが記載されている。「有機反応」第1巻(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社発行、1954年)、第1章には、ホマー・アドキンス(Hpmer Adkins)による論文「エステルからアルコールへの接触水添」が掲載されている。該論文においては、「亜クロム酸銅」触媒は、酸化第二銅(CuO)と亜クロム酸第二銅(CuCr₂O₄)のほぼ等モル量の混合物として記載するのがより正確である旨提案されている。関連する参考文献としては、カーク・オズマーの「エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー」、第3版、第1巻、第733頁~第739頁を挙げることができる。

20

【0003】

30

エステルの水素化によるアルコールの製造に係わる特許文献としては、US-A-2040944、UA-A-2079414、UA-A-2091800およびFR-A-1276722等が例示される。

【0004】

特定のエステルおよびジエステルを気相で水素化することが知られている。例えば、気相中でのエステルの水素化触媒としては、還元酸化銅/酸化亜鉛触媒が提案されている。これに関する参考文献としては、GB-B-2116552およびWO-A-90/8121各明細書が挙げられる。

【0005】

ジカルボン酸エステル、例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸または2種もしくはそれ以上のこれらの混合物のジメチルエステルもしくはジエチルエステル、または2種もしくはそれ以上のこれらの混合物の接触水添によってジオール、例えば、ブタン-1,4-ジオールを製造する方法も知られている。この種の製法は、例えば、GB-A-1454440、GB-A-1464263、DE-A-2719867、UA-A-4032458およびUA-A-4172961等の各明細書に記載されている。

40

【0006】

マレイン酸、フマル酸、コハク酸および2種以上もしくはそれ以上のこれらの混合物から選択されるC₄ジカルボン酸のジエステル、代表的には、ジアルキルエステルの気相水素化によるブタン-1,4-ジオールの製法が提案されている。この方法における好適なジエステルはジ-(C₁~₄-アルキル)エステル、例えば、マレイン酸、フマル酸またはコハ

50

ク酸のジメチルエステルもしくはジエチルエステルとされている。この種の製法は、U A - A - 4 5 8 4 4 1 9、E P - A - 0 1 4 3 6 3 4、W O - A - 8 6 / 0 3 1 8 9、W O - A - 8 6 - 0 7 3 5 8 および W O - A - 8 8 / 0 0 9 3 7 等の各明細書に記載されている。

【 0 0 0 7 】

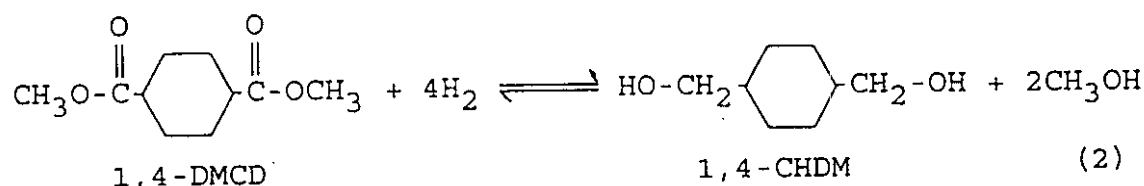
商業上重要な他のジオールは 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールである。この化合物はテレフタル酸との反応による高分子量線状縮合ポリマーの製造原料として使用されており、また、特定のポリエステルやポリエステルアミドを製造する中間体としても有用である。1, 4 - シクロヘキサンジメタノールのこの種の用途は、例えば、U A - A - 2 9 0 1 4 6 6 明細書に記載されている。

【 0 0 0 8 】

1, 4 - シクロヘキサンジメタノール（ヘキサヒドロテレフタルアルコール）を製造する方法は、U S - A - 2 1 0 5 6 6 4 の実施例 3 に記載されているように、スラリー相反応器中、銅クロマイト触媒の存在下、3, 0 0 0 psia（約 2 0 6 . 8 4 バール）の圧力と 2 5 5 の温度で実施する、ジエチル 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート（ジエチルヘキサヒドロテレフタレート）の水素化を含むものである。収率は、7 7 . 5 % と言われている。

ジメチル 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート（DMCD）の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール（CHDM）への水素化は、次式（2）で示される：

【 化 2 】



【 0 0 0 9 】

1, 4 - シクロヘキサンジメタノールおよびその関連アルコール類の製法は、U A - A - 2 1 0 5 6 6 4 が 1 9 3 8 年に公表され以来、いくつか提案されている。これらの製法は、ほとんどの場合、液相中での水素化反応に関するものである。これらの製法におけるシス/トランス異性体選択性（U A - A - 2 9 1 7 5 4 9、G B - A - 9 8 8 3 1 6 および U A - A - 4 9 9 9 0 9 0 各明細書参照）、触媒（G B - A - 9 8 8 3 1 6 および U A - A - 3 3 3 4 1 4 9 各明細書参照）およびプラント操作条件（U A - A - 5 0 3 0 7 7 1 明細書参照）に関する一般的な知見は知られている。

【 0 0 1 0 】

カルボン酸モノエステル、ジカルボン酸モノエステル、ジカルボン酸ジエステル、アルデヒド、オレフィン性不飽和アルデヒドおよび 2 種またはそれ以上の混合物から選択される対応する水素化可能な原料の水素化によって、アルコール類とジオール類から選択されるヒドロキシル化合物を製造する場合の問題点は、望ましくない副生成物が生成することである。この種の副生成物は、例えば、1 種もしくは 2 種以上の生成物同士の反応、または該生成物と出発原料もしくは中間生成物との反応によって発生する。カプリン酸メチルまたはオレイン酸メチルの水素化反応の場合、メタノールが所望の生成物であって、ジメチルエーテルが副生成物である。また、この種の生成物と副生成物はマレイン酸ジメチルの気相水素化反応の場合も生成する。脂肪酸のアルキルエステルの水素化反応の場合に生成する別のタイプの副生成物は、所望のアルコールに対応するアルカン並びにエステルの酸成分から誘導されるアルコールとエステルのアルキル成分から誘導されるアルキルアルコールとの反応で形成されるエーテル類である。脂肪酸のアルキルエステル混合物、例えば、C₈ ~ C₁₈ 混合脂肪酸のメチルエステルの水素化反応の場合、この種の副生成物である

アルカンおよびメチルエーテル類は、所望の生成物であるアルコール類の沸点に接近した沸点を有する。従って、この種の副生成物は、蒸留のような常套の方法によっては、所望の生成物から容易に分離することはできない。さらに、混合アルコール生成物中へのこの種の副生成物の混入は、該生成物の下流部門、例えば、洗剤の製造において有害な効果をもたらす。

【 0 0 1 1 】

n - ブチルアルデヒドの気相水素化反応の場合の可能な副生成物には、酪酸n - ブチルとジ - n - ブチルエーテルが含まれる。エステル副生成物である酪酸n - ブチルは水素化によって有用な生成物(n - ブタノール)に変換することができるが、ジ - n - ブチルエーテルは容易に水素化できないので、不要な副生成物である。2 - エチルヘキサノール - 2の水素化反応の場合、可能な副生成物は2 - エチルヘキシル 2 - エチルヘキサノエートとジ - (2 - エチルヘキシル)エーテルであるが、後者はより望ましくない副生成物である。

10

【 0 0 1 2 】

副生成物の生成は、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールの製造の場合も問題である。生成する副生成物は、供給される不純物、再循環される水素ガス流中に含まれるメタノールおよび水素化反応の出発物質と生成物を含む反応系において形成されるものと考えられる。このため、例えば、GB - A - 9 8 8 3 1 6 明細書には、水素化反応を「比較的温和な条件」下でおこなうことによって、この種の副生成物の発生を最少限に抑制することに関する議論がなされている(該明細書、第2頁、第55行～第79行参照)。「比較的温和な条件」という用語は、温度が少なくとも200、好ましくは240～300で、圧力が200～300気圧(202.65 bar～303.98 bar)の条件を意味する(該明細書、第2頁、第26行～第32行参照)。望ましくない副生成物の問題は、UA - A - 3 3 3 4 1 4 9 明細書の実施例において言及されており、特定の副生成物は、実施例で得られた結果を示す表中に掲載されているが、該副生成物を最少限にする方法は該明細書には記載されていない。

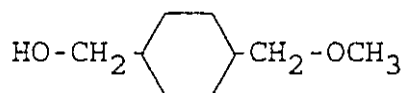
20

【 0 0 1 3 】

前記の反応式(2)によってシクロヘキサンジメタノールを製造する水素化反応において生成する主要な副生成物のうちの1種は、シクロヘキサンジメタノール自体とその共生成物であるメタノールとの反応によって形成される生成物である。シクロヘキサンジメタノールが1, 4 - 異性体の場合、この反応による生成物は、次式で表わされるモノメチルエーテルである1 - ヒドロキシメチル - 4 - メトキシメチル - シクロヘキサンである：

30

【 化 3 】

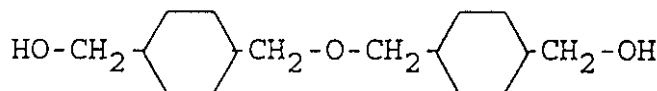


【 0 0 1 4 】

1, 4 - シクロヘキサンの製造時に生成する別の副生成物は、次式で表わされるジ - メチルエーテルであるジ - (4 - ヒドロキシ - メチルシクロヘキシルメチル)エーテルである：

40

【 化 4 】



【 0 0 1 5 】

最終的な精製をおこなう蒸留に付す前の1, 4 - シクロヘキサンジメタノール粗製物中に

50

は、さらに別の副生成物が少量含まれる。

【0016】

水素化反応系中でのこの種の副生成物の発生は、貴重なシクロヘキサンジメタノール生成物の損失とメタノールの消費量を増大させる。最終生成物であるシクロヘキサンジメタノール中に副生成物が混入すると、該副生成物を除去するための蒸留工程が必要となる。高分子量ポリエステル製造用1,4-シクロヘキサンジメタノール中へのモノエーテルである1-ヒドロキシメチル-4-メトキシメチルシクロヘキサンの混入は回避するのが望ましい。何故ならば、該モノエーテルは連鎖停止剤として機能して低品位のポリエステルをもたらすからである。

【0017】

マレイン酸ジアルキルの水素化によるブタン-1,4-ジオールの製法において生成する代表的な副生成物には、 γ -ブチロラクトン、対応するコハク酸ジアルキルおよびテトラヒドロフランが含まれる。コハク酸ジアルキルと γ -ブチロラクトンを水素化してブタン-1,4-ジオールにすることは可能であるが、テトラヒドロフランをブタン-1,4-ジオールに変換することは容易ではない。場合によっては、テトラヒドロフランはそれ自体貴重な生成物である。しかしながら、ブタン-1,4-ジオールの製造が主目的の場合、テトラヒドロフランは、ブタン-1,4-ジオールの収率を低減させる望ましくない副生成物とみなされる。一方、副生成物として γ -ブチロラクトンまたはコハク酸ジアルキルが生成しても、これらの生成物の一方もしくは両方は、水素化反応系中へ再循環させることによって、所望の生成物であるブタン-1,4-ジオールに変換させることができるので、望ましくない副生成物とはならない。

【0018】

触媒として固有の機能を発揮するために必要な多くの物性、例えば、細孔拡散係数等は、触媒の形態によって決定されることが認められている。触媒ペレットの形態は完全に記述することはできないが、平均的な特性、例えば、比表面積(利用可能な全面積)、比多孔度(利用可能な全細孔容積)、孔径分布(細孔径の関数としての細孔容積分布)、平均細孔径および粒径分布等によってほぼ規定することができる。

【0019】

マルチン(Martyn V. Twigg)編、「触媒便覧」[ウォルフ・パブリッシング社(Wolfe Publishing Ltd.)発行、第2版(1989年)]には、細孔を、例えば、マクロ細孔($> 30 \sim 35$ nm)、微細孔(< 2 nm)およびメソ細孔(中間孔径)に分類する方法が記載されている。しかしながら、孔径のこれらの範囲は任意的なものであって、これらの定義的な孔径の範囲の代わりに、別の便宜的な孔径の範囲を使用することもできる。

【0020】

触媒の平均的な特性によって、触媒ペレットの形態を記述することができるが、該形態の記述に用いた特性のうちの一つが変化したときに、触媒の性能にどのような効果がもたらされるかを予測することはできない。従って、平均的な特性の一部または全部が変化したときに、触媒の性能、特に、副生成物の生成速度にどのような効果がもたらされるかを予測することはできない。

【0021】

発明の要旨

したがって、この発明の目的はn-ブタノール、2-エチルヘキサノールまたは2-プロピルヘブタノールのようなアルコール類もしくはシクロヘキサンジメタノールまたはブタン-1,4-ジオールのようなジオール類を、このような方法に伴う副生成物を既知の先行技術に較べてかなり少なくして、相当するアルデヒド、エステルまたはジエステルの水素化によって製造する方法を提供することである。

【0022】

この発明の方法に従えば、カルボン酸のモノエステル、ジカルボン酸のモノエステル、ジカルボン酸のジエステル、ラクトン、アルデヒド、オレフィン性不飽和アルデヒド、およびそれらの2種類以上の混合物から選ばれる水素化を受け易い物質の水素化による、アル

10

20

30

40

50

コール類及びジオール類から選ばれるヒドロキシル化合物の製造法が提供され、その方法には次の工程が含まれる：

(a) 全表面積が少なくとも約 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ で、孔容積の 50 % を越える部分が約 40 nm より小さい孔径範囲の孔によってできているような孔径分布を有し、全表面積の 50 % を越える部分が約 7 nm から約 40 nm の孔径範囲の孔によって出来ている粒状の水素化触媒を充填している水素化ゾーンを準備する工程；

(b) 水素と水素化を受け易い物質とを含む混合物の供給流を水素化ゾーンへ供給する工程；

(c) 水素化を受け易い物質を効果的に水素化する温度および圧力条件に水素化ゾーンを維持する工程；

(d) 水素化ゾーンからヒドロキシル化合物を含む生成物流を回収する工程。

【0023】

この発明で用いる触媒はその全表面積の 50 % 未満が約 3.7 nm から約 7 nm の孔径範囲の孔によって出来ているのが好ましい。

【0024】

この発明の方法は供給流を液体状態で水素化ゾーンに供給する液相法として運転することができる、その場合触媒床は本質的に全体に液相によって濡れている。普通はこのような液相法は、特に水素化される物質がエステルまたはジエステルである場合は、比較的高圧を伴う。しかし、この方法は、触媒床全体にわたって触媒表面に液相がほとんどあるいは全然存在しない蒸気相法として運転するのが好ましく、あるいはもしヒドロキシル化合物が水素化を受け易い化合物よりも揮発性が低いなら、部分的蒸気相法として運転するのが好ましい。どちらの場合にも、供給流は本質的に液体を含まない蒸気形態で水素化ゾーンに供給する。したがって、供給流は入口温度が混合物の露点以上の温度で水素化ゾーンに供給する。多くの場合、特に、ヒドロキシル化合物が水素化を受け易い物質より揮発性であるか、または同等の揮発性である場合には、水素化ゾーン全体が蒸気相の条件となるように運転されるであろう。しかし、もしヒドロキシル化合物が、ジメチル-1,4-シクロヘキサジカルボキシレートの水素化して1,4-シクロヘキサジメタノールを生成する場合のように、水素化を受け易い物質よりも揮発性が低ければ、特に供給流の温度がその露点に近ければ、触媒上にヒドロキシル化合物に富んだ液体が凝縮する可能性がある。このようなヒドロキシル化合物に富んだ液体の触媒上への凝縮は、ヒドロキシル化合物に富んだ液体中に存在する水素化を受け易い物質の水素化の熱がヒドロキシル化合物の熱沈静効果によって抑えることができるからこの発明の方法にとって悪いことではない。しかし、もし蒸気相供給条件の利点の実現できるなら供給流は触媒床の入口部でその露点以上の温度であることが大切である。この発明の方法で蒸気相供給条件を採用するならば、液相運転と比較して、一般により低い運転圧力を使用することが可能になるという利点がある。これは一般的に建設費用のみならず、設備の運転費用でも重要且つ有益な効果を有する。

【0025】

したがって、この発明の方法は液相法として運転することはできるけれども、蒸気相供給条件を採用するのが好ましい。この場合には、工程(b)で入口温度が混合物の露点以上になるように入口温度で供給流を供給するように運転する。工程(d)では生成物流はその露点以上の出口温度で蒸気形態で回収してもよい。これに代わるものとして、特にヒドロキシル化合物が水素化を受け易い物質よりも揮発性が低ければ、生成物流は工程(d)で生成物流の露点より低い出口温度で液体と蒸気の混合物として回収してもよい。

【0026】

この発明は、カルボン酸のモノエステル、ジカルボン酸のモノエステル、ジカルボン酸のジエステル、アルデヒド、オレフィン性不飽和アルデヒドおよびこれらのふたつ以上の混合物から選ばれる水素化を受け易い物質の水素化に於いて、副生成物の生成が使用する水素化触媒の孔径分布に影響されるという驚くべき発見に基づいている。

【0027】

水素化を受け易い物質がアルキルまたはジアルキルエステル、例えば脂肪族モノカルボン酸の炭素数 1 から 4 のアルキルエステルまたはジカルボン酸の炭素数 1 から 4 のジアルキルエステルである場合、生成物流にはアルキルアルコール、例えばメタノールとエステルまたはジエステルの酸側成分から由来するアルコールまたはジオールの混合物が含まれるであろう。これらヒドロキシル物質はそれ同志または別のヒドロキシル物質と反応してそれぞれのエーテルを生成する。このように、例えば、水素化を受け易い物質がジメチル-1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレートである場合は、生成物にはメタノールと 1, 4-シクロヘキサンジメタノールが含まれ、副生成物としてモノエーテルである 1-ヒドロキシメチル-4-メトキシメチルシクロヘキサン、およびジエーテルであるジ-(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチル)エーテルが含まれる。

10

【0028】

この発明の目的にとっては、孔径分布をいくつかの孔径範囲によって定義するのが便利である。それぞれの範囲そのものはかなり任意性があるけれども、それでも区分することは有用である。この発明の目的にとって、孔径範囲を次のように定義する： -

<u>孔径範囲</u>	<u>名称</u>
約 40 nm ~ 約 7500 nm	超巨大範囲
約 7 nm ~ 約 40 nm	巨大範囲
約 3.7 nm ~ 約 7 nm	中間範囲
約 3.7 nm より小さい	微小範囲

20

孔径範囲を定義する値はナノメートルで表し、各孔の名目直径とする。実際、触媒全体を通して孔は不規則な断面形をしており、一般に長さ方向にも断面は一様ではない。

【0029】

一般に、小さい孔は触媒の全表面積を増すであろうから、小さい孔を多量に含有することが触媒として望ましいと普通は考えられている。しかし、この発明に導いた研究の過程で、シクロヘキサンジメタノールまたはブタン-1, 4-ジオールのようなジオールの製造法としては、中間範囲（すなわち、約 3.7 nm から約 7 nm）の孔によって作られた触媒の孔体積が多すぎる場合は必要としない副生成物の生成が増加することを発見した。更に、巨大範囲の孔によって体積作られた 50% を越える触媒を選べば、このような副生成物の生成を最小になるということも発見した。好ましい触媒としては約 7 nm から約 40 nm の孔径範囲を持つ孔によって作られた孔体積が少なくとも約 70% から約 85% 以上を持つものである。同じ化学的性質を持ち、その孔径分布が異なるという点でのみその物理的性質が異なるふたつの触媒は、一般により有益な効果を示す巨大範囲（即ち、約 7 nm から約 40 nm）の孔をより多く有する触媒とは異なって、相当異なる生成物混合物を生成するであろう。

30

【0030】

普通 m^2/g で表される触媒の試料の全表面積は「連続流動法による窒素吸着を用いた触媒の表面積の 1 点測定用標準試験法 (Standard Test Method for Single-Point Determination of Surface Area of Catalysts Using Nitrogen Adsorption by Continuous Flow Method)」と標題した ASTM 試験法呼称 D 4567-86 に記載されているよく知られた BET 方程式近似によって測定できる。この方法では、表面から吸着された蒸気を除くために触媒試料を不活性ガスの流れの中で加熱することにより脱ガスし、続いて、液体窒素浴に試料を浸漬することにより、ヘリウム中の一定窒素濃度の流動混合物から窒素の吸着を引き起こす。吸着が終了したとき、試料は室温に暖められて脱着し、その結果流動混合物中の窒素濃度を増す。脱着した窒素ガスの量は熱伝導度の変化を感じ取って決定される。しかし、「触媒表面積の標準測定法 (Standard Test Method for Surface Area of Catalysts)」と標題した ASTM 呼称 D 3683-92 に記載されたようにして測定するのが好ましい。これには種々の低圧レベルで触媒試料によって吸着された窒素ガスの体積

40

50

を測定することによって触媒の表面積を決定する方法が書かれている。試験装置中の一定体積の窒素に触媒表面積を入れることによって生じる圧力差を測定し、BETの表面積を測定するために用いる。少なくとも4つのデータ点を用いる。

【0031】

「水銀圧入ポロシメトリーによる触媒のポア体積分布決定用の標準測定法 (Standard Test Method for Determination Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry)」と標題したASTM呼称D 4284-92には、触媒試料の孔体積分布を測定することのできる方法の記載がある。一般には孔体積分布は mm^3/g で表される。この試験では、湿り気のない液体水銀を触媒の孔へ強制的に押し込み、種々の圧力で圧入した水銀の体積を測定することにより圧入された孔体積を決定する。

10

【0032】

触媒の全表面積として得られた値と、孔体積分布測定とからそれぞれの孔径分布の孔が提供する表面積を計算することが可能となる。

【0033】

触媒の酸性度は、それが副生成物の形成に影響を与えるであろうから、しばしば重要になる。触媒の酸性度の適当な測定法はASTM試験法呼称D 4824-88に記載されている。これは、触媒表面から吸着された蒸気を除くために触媒を真空中で加熱して脱ガスし、次いで脱ガスした触媒を、静的体積測定システム中で過剰の気体アンモニアに晒すという技術を使用する。過剰のアンモニアは液体窒素によって冷却したトラップ中で凍らせて除去する。晒し前のアンモニアの体積とトラップで回収したアンモニアの体積との差を測定して、化学吸着したアンモニアの量、したがって触媒表面の酸性度を計算するのに使用する。普通は酸性度は mmol/g で表される。

20

【0034】

好ましい触媒は全表面積が少なくとも約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも約 $25\text{ m}^2/\text{g}$ を持つものである。特に好ましいものは少なくとも約 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましいものは少なくとも約 $40\text{ m}^2/\text{g}$ から約 $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の全表面積を持つものである。典型的な触媒は少なくとも約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の全表面積を持っている。また触媒の全表面積の少なくとも約60%、そしてより好ましくは少なくとも約70%から約85%あるいはそれ以上が巨大範囲、即ち約7から約 40 nm の孔によって作られていることおよび全表面積の約15%以下から約40%、好ましくは約25%以下が中間範囲即ち約 3.7 nm から約 7 nm の孔によって作られていることが好ましい。

30

【0035】

触媒の酸性度はできるだけ低いのが好ましい。典型的なものとしては約 0.40 mmol/g より低いこと、例えば約 0.20 mmol/g より低いこと、より好ましくは約 0.15 mmol/g から約 0.05 mmol/g またはそれより低いことである。

【0036】

この発明は更に次の工程を含むシクロヘキサジメタノールの製造法を提供する：

(a) 全表面積が少なくとも約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ で、孔容積の50%を越える部分が約 40 nm より小さい孔径範囲の孔によってできているような孔径分布を有し、全表面積の50%を越える部分が約 7 nm から約 40 nm の孔径範囲の孔によって出来ている粒状の水素化触媒を充填している水素化ゾーンを準備する工程；

40

(b) 水素とジアルキルシクロヘキサジカルボキシレートとを含む混合物の供給流を水素化ゾーンへ供給する工程；

(c) 約150 から約350 の温度および約150 psia (約10.34バール) から約2000 psia (約137.90バール) に水素化ゾーンを維持する工程；および

(d) 水素化ゾーンからシクロヘキサジメタノールを含む生成物流を回収する工程。このようなプロセスでは、シクロヘキサジメタノールが1,4-シクロヘキサジメタノールであり、ジアルキルシクロヘキサジカルボキシレートがジメチル1,4-シクロヘキサジカルボキシレートであり、水素化ゾーンが約200 から約260 の温度および約

50

450 p s i a (約31.03バール)から約1000 p s i a (約68.95バール)の圧力に維持され、そして触媒がCuO/ZnO、亜クロム酸銅およびマンガン促進銅触媒の還元型から選ばれるのが好ましい。

【0037】

好ましい方法形態は、ジアルキルシクロヘキサンジカルボキシレートがジ- (炭素数1から4個のアルキル) シクロヘキサンジカルボキシレート、例えばジメチル、ジエチル、ジ-n-または-i s o-プロピル、またはジ-n-、-i s o-または-s e c-ブチル シクロヘキサンジカルボキシレートであり、より好ましくはジメチルシクロヘキサンジカルボキシレートである。

【0038】

この方法はジメチル1,4-シクロヘキサンジカルボキシレートを水素化して1,4-シクロヘキサンジメタノールを生成するために使用するに好都合であるが、この発明の方法はジメチル1,2-シクロヘキサンジカルボキシレート、ジメチル1,3-シクロヘキサンジカルボキシレートまたはジメチル1,4-シクロヘキサンジカルボキシレートのいずれかまたはすべてのものを水素化するためにも等しく用いてもよいことは当業界の熟練者には理解されよう。またこれは、ブタン-1,4-ジオールを生成するために、ジアルキルエステル、好ましくはマレイン酸、フマル酸、琥珀酸またはそれらの2種以上の混合物のような炭素数4個のジカルボン酸のジ- (炭素数1から4個のアルキル) エステル (例えば、ジメチルまたはジエチルマレイン酸エステル) を水素化するためにも応用できる。ガンマ-ブチロラクトンまたはイブシロン-カプロラクトンのような、例えば4個から約16個の炭素を含むラクトンは、この発明の開示にしたがって水素化して、ブタン-1,4-ジオールまたはヘキサン-1,6-ジオールのような相当するジオールとすることができる。この発明の方法はまた、例えば約30個までの炭素を含有するアルデヒド類を水素化して高収率でアルコール類を製造するためにも使用することができる。このような反応例としては、n-ブチルアルデヒドのn-ブタノールへの水素化、2-メチルプロパノールの2-メチルプロパノールへの水素化、n-バレールアルデヒドのn-ペンタノールへの水素化、2-エチルヘキセン-2-アルの2-エチルヘキサノールへの水素化、2-プロピルヘプト-2-エナールの2-プロピルヘプタノールへの水素化および4-メトキシカルボニルシクロヘキサニカルボキシアルデヒドの1,4-シクロヘキサンジメタノールへの水素化がある。同様の利点は、モノカルボン酸類のモノエステルのアルコール類への水素化、例えば炭素数1から22個のアルキルカルボン酸のメチルまたはエチルエステルのようなアルキルエステル、をアルコール類へ水素化する場合にも期待できる。このような反応例には炭素数8から18個の飽和および不飽和脂肪酸のメチルエステル類およびこれらの混合物の水素化も含まれる。ジオールを生成する他の水素化反応にはグルタル酸、ピメリン酸およびアゼライン酸のジ- (炭素数1から4このアルキル) エステル類の水素化が含まれる。

【0039】

この発明の方法は通常は少なくとも約100 そして約350 以下の供給温度で操作される。供給温度は約150 から約300 の範囲が好ましく、最も好ましいのは約200 から約260 である。

【0040】

典型的な供給圧力は約150 p s i a (約10.34バール)から約2000 p s i a (約137.90バール)の範囲である。しかし好ましくは供給圧力は約450 p s i a (31.03バール)から約1000 p s i a (約68.95バール)である。

【0041】

蒸気相供給条件下で運転する場合には蒸気の供給流はその露点以上として、水素化を受け易い物質が触媒床の入口部または各触媒床のところで蒸気相で存在するようにしなければならない。これは蒸気状態の供給混合物の組成を、選ばれた運転条件で混合物の温度が触媒床の入口部または各触媒床のところで常にその圧力でのその露点以上であるように制御しなければならないことを意味する。「露点」という言葉は、気体と蒸気の混合物がちょうど液体の霧またはフィルムとして結露する温度を意味する。通常この露点液体は、通常

10

20

30

40

50

の蒸気/液体規準を満足するすべての凝縮性成分を含むであろう。一般には水素化ゾーンへの蒸気供給混合物の入口温度は運転圧力での露点の約5 から約10 高めあるいは更に高温である。

【0042】

この発明の方法で使用する蒸気混合物を形成する通常の方法は、飽和または部分飽和蒸気混合物を形成するように加熱した水素含有気体の流れの中へ液状の水素化を受け易い物質またはその溶液をスプレーすることである。これに代わるものとして、液状の水素化を受け易い物質またはその溶液中へ加熱した水素含有気体を吹き込むことによって、このような蒸気混合物を得ることができる。飽和蒸気混合物ができれば、それから、触媒と接触する前に部分的に飽和した蒸気混合物を作るために、更に加熱するか、より高温の気体で希釈すべきである。

10

【0043】

蒸気状態の供給流を触媒床の入口部または各触媒床のところで運転圧力での露点以上に維持するために、「水素含有気体：水素化を受け易い物質」のモル比を少なくとも約10：1から約8000：1、好ましくは約200：1から約1000：1の範囲にすることである。しかし、ヒドロキシル化合物が水素化を受け易い物質よりもかなり揮発性が低い場合には各触媒床のすべての部分または各種触媒床と接する蒸気混合物がヒドロキシル化合物に富んだ液体の凝縮を防止するために必ずしもその露点よりもずっと高温にする必要はない。例えば、1,4-シクロヘキサジメタノールは、出発物質であるエーテル、ジメチル1,4-シクロヘキサジカルボキシレートよりも揮発性が低い、しかしこの場合に、供給流は全体に蒸気相であるが、1,4-シクロヘキサジメタノールに富む液体の一部が触媒床を通過する際に触媒上に凝集を生じるように運転することができる。

20

【0044】

本発明方法で用いられる水素含有気体は、新鮮なメイクアップ(make-up)気体またはメイクアップ気体とリサイクル(recycle)気体の混合物を含むことが出来る。メイクアップ気体は、水素とCOやCO₂のような任意の少量成分とアルゴン、窒素またはメタンのような不活性ガスの混合物であって、少なくとも70モル%の水素を含有するものであってよい。メイクアップ気体は、好ましくは少なくとも90モル%、更に好ましくは少なくとも97モル%の水素を含有していてもよい。メイクアップ気体は、適当な方法、例えば天然ガスの部分的酸化または蒸気改質、続いて水性ガス移動反応およびCO₂吸収、続いて必要に応じ、酸化炭素の残留痕跡の少なくとも幾分かのメタン化により生成することが出来る。高純度水素メイクアップ気体が必要ならば、圧力旋回吸収(pressure swing absorption)を用いることも出来る。気体リサイクルを利用する場合、リサイクル気体は、通常、水素化ゾーンの下流の成績体回収段階で十分に凝縮されなかった水素化反応成績体の1種またはそれ以上を少量含有する。

30

例えば、気体リサイクルを用いるジアルキル(例えばジメチル)シクロヘキサジカルボキシレートの水素化の場合には、気体リサイクル流には僅かながらアルカノール(例えばメタノール)を含むであろう。

【0045】

この発明の方法では供給流を気体状態で運転するが、水素化ゾーンへの水素化を受け易い物質の供給速度を空間速度として表現し、その空間速度を液体の時間当たりの空間速度として表すのが便利である。故に、供給速度を、水素化可能物質の蒸気化ゾーンへの液体供給速度の、水素化触媒容量に対する比率で表現するのが便利である。よって、水素化可能物質の水素化触媒を通過する均等(equivalent)液体毎時空間速度は、好ましくは約0.05~約4.0 h⁻¹である。言い換えると、液体水素化可能物質を、触媒の単位容量当たり、毎時不飽和化合物の単位容量約0.05~約4.0に等しい速度(即ち、触媒m³当たり約0.05~4.0 m³ h⁻¹)で蒸気化ゾーンに供給するのが好ましい。更に具体的には、液体毎時空間速度は、約0.1 h⁻¹~約1.0 h⁻¹である。もし水素化を受け易い物質がある温度で固体であるなら、それを十分加熱して溶融するかあるいはそれを適当な不活性溶媒に溶解することが必要かもしれない。後者の場合、液体の時間当たりの空間速度を測定する

40

50

に当たっては溶媒は無視する。

【0046】

蒸気状態の供給流が水素化ゾーンを通過する速度は水素化を受け易い物質の気化ゾーンへの供給速度および「水素含有気体：水素化を受け易い物質」のモル比に依存するということとは当業界の熟練者には容易にわかるであろう。

【0047】

ジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレートを原料として使用する場合は、かなりの量のジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレートを含むストック原料を使用してよい。原料のエステルであるジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレートは高純度ジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレート、技術グレードジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレート、シス-ジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレート、またはトランス-ジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレートとして商品として入手できる。高純度、シス-ジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレートおよびトランス-ジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレートは、これらの等級のものを作るのに更に生成工程が必要となるので、この発明の方法にあっての好ましい原料ストックは技術グレードのジメチル 1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレートである。

【0048】

この発明の方法で使用する粒状触媒は、エステル、ラクトンあるいはアルデヒドを相当するアルコール類またはジオール類に水素化または水添加水分解するのを接触することができる触媒であれば何でもよい。それを適当な形、例えばペレット、リングまたは鞍型に成型してもよい。

【0049】

典型的なエステル水素化触媒には、銅含有触媒およびVIII族金属含有触媒が含まれる。適当な銅含有触媒の例として、アルミナ上銅触媒、還元型酸化銅 / 酸化亜鉛触媒（促進剤があるものまたはないもの）、マンガンの促進銅触媒、および還元型亜クロム酸銅触媒（促進剤があるものまたはないもの）があり、一方適当なVIII族金属含有の触媒には、白金触媒およびパラジウム触媒がある。適当な酸化銅 / 酸化亜鉛触媒前駆体としては、CuO / ZnO 混合物を含んでおり、Cu : Zn重量比が、約 0.4 : 1 ~ 2 : 1 であるものが含まれる。例として、DRD 92 / 71 と呼ばれる触媒前駆体がある。促進酸化銅 / 酸化亜鉛前駆体は、CuO / ZnO 混合物を含んでおり、その Cu : Zn重量比が、約 0.4 : 1 ~ 2 : 1 の範囲のものであり、約 0.1 ~ 1.5 重量%のバリウム、マンガンの混合物により促進化される。このように促進化 CuO / ZnO 混合物には、DRD 92 / 92 の呼称で入手可能な Mn - 促進化 CuO / ZnO 前駆体がある。適切な銅クロマイト触媒前駆体には、約 0.1 : 1 ~ 4 : 1、好ましくは約 0.5 : 1 ~ 4 : 1 の範囲の Cu : Cr重量比を持つものが含まれる。この型の触媒前駆体は、DRD 89 / 21 または PG 85 / 1 なる呼称で入手可能である。促進化銅クロマイト前駆体は、約 0.1 : 1 ~ 4 : 1、好ましくは約 0.5 : 1 ~ 4 : 1 の範囲の Cu : Cr重量比を有するものが含まれ、約 0.1 重量% ~ 1.5 重量%のバリウム、マンガンの混合物により反応促進される。マンガンの促進化銅触媒前駆体は、典型的には、約 2 : 1 ~ 10 : 1 の Cu : Mn重量比を有しており、通常、約 2 : 1 ~ 4 : 1 の Cu : Al重量比となるようにアルミナ支持体を含有している。その具体例としては、触媒前駆体 DRD 92 / 89 がある。

【0050】

上記一般呼称 DRD または PG を有する触媒は、全てイギリス、クリヴランド・TS 18・3HA、ストックトン・オン・ティーズ、ボウスフィールド・レーン、P.O.Box 37 のディビー・リサーチ・アンド・デベロップメント・リミテッドから入手することが出来る。

【0051】

使用出来ると考えられる他の触媒としては、P.S.Weher により Journal of Catalysis, 136, 420 - 426 (1992) により記載された型の Pd / ZnO 触媒、US - A - 4 837 368

10

20

30

40

50

およびUS - A - 5 1 8 5 4 7 6 に開示された型の担持パラジウム / 亜鉛触媒、US - A - 4 9 2 9 7 7 7 に開示された型の化学的混合銅 - チタン酸化物などがある。

【 0 0 5 2 】

更に本発明方法において使用の対象となる触媒としては、A . El Mansour らがAngew.Chem. , 101 , 360 (1989) に報告したロジウム / スズ触媒などを挙げることが出来る。

【 0 0 5 3 】

本発明方法で使用される触媒の物理的支持体としては、支持体として知られているものを適宜に使用することが可能であり、そのような支持体は、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、アルミナ - シリカ、シリコンカーバイド、ジルコニア、チタニア、またはそれらの適当な組合せなどの物質により提供される。

10

【 0 0 5 4 】

この発明の方法で使用するに特に好ましい触媒は銅含有触媒であり、特に還元型の亜クロム酸銅、促進剤含有亜クロム酸銅、および上述したマンガン促進型の銅触媒前駆体が好ましい。

【 0 0 5 5 】

n - ブチルアルデヒド、または 2 - エチルヘクス - 2 - エナールのようなアルデヒドを、n - ブタノールまたは 2 - エチルヘキサノールのような相当するアルコールへと水素化する際には、何らかの適当なアルデヒド水素化触媒、例えば還元型 CuO / ZnO 混合体、還元型亜クロム酸銅、還元型促進剤含有亜クロム酸銅、または還元型マンガン促進型銅触媒を用いることもできる。

20

【 0 0 5 6 】

この発明の方法は単一の触媒床を用いて実施することができるが、また直列に配置した 2 以上の水素化リアクターからなる水素化ゾーンを使用することも考えられる。

【 0 0 5 7 】

そのまたは各水素化ゾーンは、シェル - アンド - チューブ型反応器を備えることが出来、これは等温またはほぼ等温の条件下、管内の触媒および反対に殻内の冷却剤で操作され得る多管式反応器から成ることがある。しかしながら、普通は、建設費が低い点で断熱式反応器を用いるのが好ましい。このような断熱式反応器は、水素化触媒の単一充填部を有してもよく、また同じもしくは異なった水素化触媒の触媒床の 2 つまたはそれ以上を有していてもよい。所望ならば、外部または内部のインターベッド(inter-bed)熱交換器を設け、入口温度を断熱型水素化反応器の入り口から下流の 1 つまたはそれ以上の触媒床に調節してもよい。

30

【 0 0 5 8 】

この発明は次の実施例によって更に詳細に記載されている。実施例で使用される触媒 A および B の組成および物理的性質は表 1 に記載してある。

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

触媒	組成物 重量%			酸性度 mmol/g	表面積 m ² /g	密度 g/cm ³	孔容積mm ³ /g(%)			表面積分布m ² /g(%)		
	Cu	Mn	Al				超巨大	巨大	中間	超巨大	巨大	中間
A DRD 92/89 タイプA	41.1	6.2	20.4	0.11	47	1.452	3.6 (1.72)	186 (89.04)	19.3 (9.24)	0.131 (0.28)	38.24 (81.41)	8.6 (18.31)
B DRD 92/89 タイプB	42.3	6.8	19.7	0.10	50	1.452	17.0 (8.57)	115.7 (58.35)	65.6 (33.08)	0.70 (1.4)	14.96 (29.92)	34.34 (68.68)

注釈：－

1. 超巨大＝40 nmから7500 nm
2. 巨大＝7 nmから40 nm
3. 中間＝3.7 nmから7 nm

【0060】

【実施例】

実施例 1 および 2

高純度ジメチル 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートの水素添加を図 1 に示す実験装置を用いて検討した。

高純度品の組成はトランス-ジメチル 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート 36 . 16 重量 %、シス-ジメチル 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート 63 . 26 重量 %、式

10

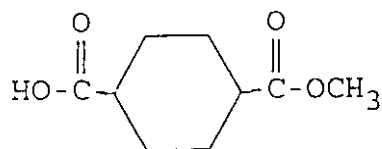
20

30

40

50

【化 5】



で示されるメチル水素 1,4-シクロヘキサジカルボキシレート 0.17 重量%および水 0.07 重量%および残部が不純物である。

10

【0061】

商業的プラントでは、水素ガスを、水素添加生成物から分離して有利には水素添加域へ再循環させている。水素再循環流れは所定量の、ジメチル 1,4-シクロヘキサジカルボキシレートの水添によって生成したメタノール蒸気を含んでいる。よって、商業プラントの水素添加域に供給された蒸気混合物は、一般に水素および不飽和有機化合物に加え、メタノールを含んでいる。以下に記載の実験装置は、商業的操作で得られるであろう結果を正確に予測できるものでなければならず、このため、蒸発器へ供給される液体供給物につき、商業プラントの再循環水素流れに含まれるであろう所定量のメタノールに相当する所定量の液体メタノールによって修正した。以下に記載の実験装置では水素を再循環させるが、再循環水素流れ中に含まれる所定量のメタノールは、対応する商業的再循環流れに含まれるものよりも比較的少ない量とした。この差異が生じたのは、実験装置内の再循環ガスが、商業プラントで好適に冷却される温度よりも実質的に低い温度に冷却されるためである。このため、実験上の再循環水素流れから、より多量のメタノールが「たたき出される」。実験装置と商業プラントの間のこの不一致は、実験装置に用いられる器具、とくに分析器具の精巧さにより必然的なものである。この実施例および後続の全ての実施例において、メタノールを実験用の液体生成物に対し、実験用再循環水素流れ中に実際に存在するメタノール量を差し引いた、仮に実験装置を商業的な条件下に操作した場合に実験用再循環流れ中に存在する釣りあったメタノール量と実質的に等しい用量で添加する。当該実施例では、変換率や単位時間当たりの空間速度のような全てのパラメーターは、メタノール不存在下の基準で算出した。

20

30

【0062】

実験用装置は図 1 に示した。約 70 重量%メタノール溶液の高純度グレードのジメチル 1,4-シクロヘキサジカルボキシレートを貯蔵器 100 からバルブ 101、ライン 102 およびバルブ 103 により液体供給ポンプ 104 へ供給する。ピュレット 105 は緩衝的な供給を付与する一方、ピュレット 106 はバルブ 101 をコントロールする液体レベルコントローラ(図示せず)を付設して備え、その結果、液体供給物の、貯蔵器 100 から液体供給ポンプ 104 への一定の水頭での供給が保証される。液体供給物を非返還バルブ 107 および単離バルブ 108 を介してライン 109 へポンプ供給するが、ここは、加熱液体が 6 mm x 6 mm のガラスリング 112 床上方の絶縁蒸発器 111 内に入る前に電気加熱テープ 110 で加熱することができる。ステンレススチール・デミスターパッド 113 は蒸発器 111 の頂部に付設する。高温水素含有ガスの流れはライン 114 の蒸発器 111 の底部に供給する。ドレインバルブ 116 を付設して備える液体ドレインライン 115 は蒸発器 111 の基部から未蒸発液体供給物質(たとえば、重質類)の回収を可能にさせる。蒸発器 111 へ供給された液体供給物の蒸発は、加熱テープ 117 により促進される。ジメチル 1,4-シクロヘキサジカルボキシレートおよび水素からなる飽和蒸発混合物は、蒸発器 111 の頂部からライン 118 により回収する。蒸気混合物は、粒状アルミナ上マンガニ活性化銅水素添加触媒 121 (300 ml、428.1 g)床を含む水素添加反応器 120 の頂部に入る前に、加熱テープ 119 により加熱して当該混合物の露点以上の温度に上昇させる。当該触媒は表 I の触媒 A である。ガラスリングは反応器 120 内の触媒床 121 の上下に充填する。蒸気混合物は、ジメチル 1,4-シクロヘキサジカルボキシレートの

40

50

1, 4-シクロヘキサンジメタノールへの転化が断熱条件で生じる触媒床 121 介し下方に進行する。断熱性は、反応器 120 周囲の絶縁物質内の電気加熱テープ(図示せず)により、好適な位置に配置した熱電対(図示せず)のコントロールの下に維持される。総反応は穏やかな発熱反応で、触媒床の温度は通常約 1 ~ 2 上昇する。水素添加生成混合物は、ライン 122 の水添反応器 120 に存在し、熱交換器 123 を通過するが、この熱交換器は、水素添加生成混合物の冷却と、ライン 124 からの水素含有ガスの供給物の加熱を同時に行う。ライン 122 における 1, 4-シクロヘキサンジメタノールの大半の凝縮は熱交換器 123 で起こる。ライン 124 のガスはライン 125 からの水素含有ガスからなり、所望によりライン 126 から供給されたメタン、アルゴン、窒素などの不活性ガスの混合物または単独の不活性ガスを含む。ライン 125 のガスはライン 127 により供給された補給水素と、ライン 128 により供給された再循環水素から構成される。ライン 127 による補給水素は、ライン 129 および/またはライン 130 の流れにより、ライン 125 へ、圧力コントローラ 131 ~ 136 および高純度水素シリンダー(図示せず)からのマスフロー・コントローラ 137 のシステムを介して供給する。

10

【0063】

熱交換器 123 からの加熱水素含有ガスは、ライン 114 を通過し、さらに電氣的加熱テープ 138 により加熱し、蒸発器 111 へ供給する。

【0064】

熱交換器 123 からの冷却水素添加生成物はライン 139 を通過し、さらにクーラー 140 で室温付近の温度に冷却する。クーラー 140 からの液体/蒸気混合物はライン 141 を通過して、第 1 ノックアウト・ポット 142 に入るが、ここに液体水素添加生成物が集められ、バルブ 143、ライン 144 およびコントロールバルブ 145 による最終的な供給によって製品ライン 146 へ送られる。水素および未凝縮メタノールからなる蒸気混合物は、ライン 147 のノックアウト・ポット 142 の頂部に存在し、さらにクーラー 148 で温度 10 度に冷却される。クーラー 148 からの付加的に冷却した液体/蒸気混合物は、ライン 149 を介し、第 2 ノックアウト・ポット 150 へ供給するが、ここに凝縮メタノールが集められ、バルブ 151 およびライン 152 を介する最終的な供給により製品ライン 146 へ送る。ノックアウト・ポット 150 からのガスおよび未凝縮物質は、ライン 153 を介し吸引ポット 154 を通ってライン 155 内に入り、次いでバルブ 156 を介してガス再循環圧縮器 157 へ送る。ガスは、バルブ 158、ライン 128、125、124 および 114 を介して貯蔵器 111 へ再循環する。窒素などの不活性ガス濃度のコントロールのために、再循環ガス中に、パージガス流をライン 159 のシステムからバルブ 160 のコントロールの下に流入させる。

20

30

参照番号 161 バイパスバルブを示す。

【0065】

本発明の装置の始動時点で、触媒充填物を反応器 120 へ内に入れ、次いで窒素で当該反応器をパージする。触媒充填物を次いで E P - A - 0301853 開示と同様の方法に従い還元した。

【0066】

高純度ジメチル 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートを実量にメタノールで希釈し、126 ml/h (単位時間当たり 0.42 h⁻¹ の液体スペース・ペロシティーに相当)の割合で蒸発器 111 にポンプ搬送した。ライン 118 中の蒸気混合物の水素含有ガス：ジメチル 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートのモル比は 703 : 1 であった。反応機 120 を 220 度の温度および 900 psia (62.05 bar) の圧力に維持した。水素添加ゾーンをジメチル 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートとより揮発性の低い 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールの生成物両方の凝縮を防止する条件下で操作した。水素添加ゾーン全域の温度を操作圧における露点以上にした。

40

【0067】

ライン 146 の液体は、毛管ガスクロマトグラフィにより、長さ 15 m および内径 0.32 mm の溶融シリカカラム (DB ワックスの 0.25 μm 膜で内部被覆)、ヘリウム流速 2 ml / 分

50

(ガス供給分割比 = 100:1)およびフレイム・イオン化検出器を用い、定期的に分析した。当該機器はピーク・インテグレイターを有するチャート・レコーダーを備え、市販の試料である既知組成のジメチル1,4-シクロヘキサンジカルボキシレートを用いて検定した。また出口ガスを採取し、ガスクロマトグラフィによりクロマトグラフィ法を用いて分析した。ピークの同定は、当該物質の基準試料の分析によって観察された保持時間の比較およびマススペクトルにより確認した。反応混合物中に検出された化合物には、以下のものが含まれていた: 1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジメチル1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート、4-メトキシメチル・シクロヘキサノール、ジ(4-メトキシメチルシクロヘキシルメチル)エーテルおよびメタノール。

【0068】

10

得られた結果から、実施例1のジメチル1,4-シクロヘキサンジカルボキシレートは99.90モル%までシクロヘキサンジメタノール99.13%に選択的に転換され、残部は少量の副産物であった。実施例2では1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート99.92モルが1,4-シクロヘキサンジメタノール99.46%に転換した。貯蔵庫100からのジメチル1,4-シクロヘキサンジカルボキシレートの供給溶液中に存在するメタノールを差し引くと、水添反応の化学量論に従い変換されたジメチル1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート1モルごとに、メタノール2モルが検出された。結果を以下の表IIに、後続の実施例3~8の結果とともに掲げた。

【0069】

【表2】

20

実施例 番号	圧力 psia(bar)	温度 °C	ガス:DMCD モル比	LHSV $\frac{1}{h}$	DMCD転換 mol%	選択性			
						CHDM	BYPR	METH	DETH
1	900 (62.05)	220	703	0.42	99.90	99.13	0.57	0.11	0.19
2	900 (62.05)	220	696	0.40	99.92	99.46	0.35	0.09	0.10
3	901 (62.12)	219	726	0.49	99.66	99.46	0.37	0.07	0.10
4	900 (62.05)	220	704	0.51	99.49	99.54	0.30	0.08	0.08
5	900 (62.05)	220	685	0.62	98.73	99.43	0.36	0.06	0.15
6	900 (62.05)	220	683	0.62	99.80	99.48	0.31	0.07	0.14
7	899 (61.98)	220	676	0.41	99.69	96.99	0.89	1.45	0.67
8	899 (61.98)	220	302	0.43	99.79	98.11	1.09	0.67	0.13

表 2 の注:

DMCD: ジメチル 1, 4 - シクロヘキサジカルボキシレート

LHSV: 単位時間あたりの液体スペース・ベロシティー

CHDM: シクロヘキサジメタノール

BYPR: 種々の副産物

METH: 4 - メトキシメチルシクロヘキサメタノール

DETH: ジ - (4 - ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチル) エーテル

10

20

30

40

50

G a s : 98% v/v 以上の水素含有ガス

【0070】

実施例3から6

実施例1および2において水素添加ゾーンへ供給した高純度ジメチル1,4-シクロヘキサジカルボキシレートを、工業用グレード品に置き換えた。工業用グレード品の組成は、トランス-ジメチル1,4-シクロヘキサジカルボキシレート33.95重量%、シス-ジメチル1,4-シクロヘキサジカルボキシレート61.60重量%、メチル水素1,4-シクロヘキサジカルボキシレート1.59重量%、水0.07重量%およびジ-4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルエーテル含有の高沸点不純物が2.79重量%である。工業用グレード品には、実施例1および2で述べたごとくメタノールを追加する。結果の詳細は表IIに示した。これらの実施例において、蒸気混合物は露点以上で触媒と接触させた。

【0071】

実施例7および8（比較実施例）

実施例1から6で用いた、発明の範囲内孔径分布を持つ銅/マンガン/アルミニウムからなる触媒を表1の触媒B、即ちDRD92/89タイプB300mlに置き換えた。この触媒Bは、触媒A、即ちDRD92/89タイプAと同じ化学組成である。触媒（即ち触媒B）は、実施例1で述べた処理で活性化し、ジメチル1,4-シクロヘキサジカルボキシレート工業用グレード品を123 ml/h（単位時間当たり0.41 h⁻¹の液体スペース・ベロシティーに相当）の割合で蒸発器111に送り込んだ。水素添加ゾーンに達する蒸気混合物の水素含有ガス：エステルモール比は676：1であった。水素添加ゾーンを900 psi（62.05 bar）および220、即ちこの圧力下における反応混合物の露点以上に維持した。

【0072】

ジメチル1,4-シクロヘキサジカルボキシレートの99.69%が転換したが、選択的に1,4-シクロヘキサジメタノールに転換したのは、実施例7では、わずか96.99%であった。結果の詳細は表IIに示した。主な副産物は、1.45モール%のごとく高い4-メトキシメチルシクロヘキサンメタノールおよび0.67モール%のごとく高いジ-（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチル）エーテルであった。触媒Bで得られた数値は、同条件下の触媒Aで観察された、4-メトキシメチルシクロヘキサンメタノールおよびジ-（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチル）エーテルの低い生成率（それぞれ0.06から0.11モール%および0.08から0.19モール%）に劣るものである。つまり、触媒Bは、名目上触媒Aと類似した組成であるが、触媒Aと比べ、不要副産物である4-メトキシメチルシクロヘキサンメタノールを約20倍、およびジ-（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチル）エーテルを約8倍生成する。

【0073】

実施例8では、更に低い水素含有ガス：エステルモール比で実施したが、1,4-シクロヘキサジメタノールへの選択的転換率は触媒BではAに比べて低いままで、不要副産物である4-メトキシメチルシクロヘキサンメタノール、およびジ-（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチル）エーテルの生成率は更に高かった。

【0074】

実施例9および10

ジメチル1,4-シクロヘキサジカルボキシレートの代わりにジメチル1,2-シクロヘキサジカルボキシレートおよびジメチル1,3-シクロヘキサジカルボキシレートをそれぞれ用い、実施例1の操作を繰り返し実施した。類似した結果が得られた。

【0075】

実施例11

図1に示す実験装置に触媒A250ml（377.5g）を充填した。これを実施例1および2で述べた方法に従い、注意深く還元した。マレイン酸ジメチルを貯蔵機100より送りこんだ。反応機120からの初期出口温度を180、および圧力を900 psia（6

10

20

30

40

50

2 . 0 5 bar) とした。水素添加反応に用いる蒸気混合物の水素含有ガス：マレイン酸ジメチルのモル比は、4 8 0 : 1 であった。マレイン酸ジメチルを単位時間当たり $0 . 4 0 \text{ h}^{-1}$ の液体スペース・ベロシティーに相当する割合で送り出した。マレイン酸ジメチルは、ガスクロマトグラムからは検出されなかった。このことは、マレイン酸ジメチルの水素添加による、コハク酸ジメチル生成が、迅速かつ完全に行われたことを示している。転換したコハク酸ジメチルの生成物に対する割合は、9 9 . 0 モル% であった。生成物は、メタノール、テトラヒドロフラン、n - ブタノール、ガンマ - ブチロラクトン、コハク酸ジメチル、ブタン - 1 , 4 - ジオール、および水を含み、テトラヒドロフランの選択的な生成率は、反応初期段階では 2 . 7 4 モル% であったが、5 0 0 時間後には、0 . 5 モル% に下降した。

10

【 0 0 7 6 】

実施例 1 2 (比較実施例)

実施例 1 1 で充填した触媒を類似の触媒 B で置き換え、同様の還元操作を行ったところ、コハク酸ジメチル (マレイン酸ジメチルの主な水素化生成物) への転換は、9 6 . 0 モル% から 9 8 . 0 モル% であった。一方、テトラヒドロフランの選択的生成は、反応初期段階では 3 0 モル% まで上昇し、5 0 0 時間を超えると、1 0 モル% に下降した。

【 0 0 7 7 】

実施例 1 3

マレイン酸ジメチルの代わりに次のジエステルを用いて、実施例 1 1 および 1 2 の操作を繰り返し行った。:

20

- (i) フマル酸ジメチル
- (ii) マレイン酸ジエチル
- (iii) コハク酸ジエチル
- (iv) コハク酸ジメチル
- (v) グルタル酸ジメチル
- (vi) アジピン酸ジメチル
- (vii) ピマル酸ジメチル
- (viii) アゼライン酸ジメチル

実施例 1 1 および 1 2 と類似した結果が観察された。

【 0 0 7 8 】

30

実施例 1 4

触媒 A を用いて、次のアルデヒドに水素添加を行った。

- (i) n - ブチルアルデヒド
- (ii) n - バレルアルデヒド
- (iii) 2 - エチルヘキサ - 2 - エナール
- (iv) 4 - メトキシカルボニルシクロヘキシルカルボキシアリデヒド

触媒 B の場合と比べ、副産物の減少が見られた。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 5

実施例 1 から 1 2 に共通の操作を次のエステルを用いて、繰り返し行った。

40

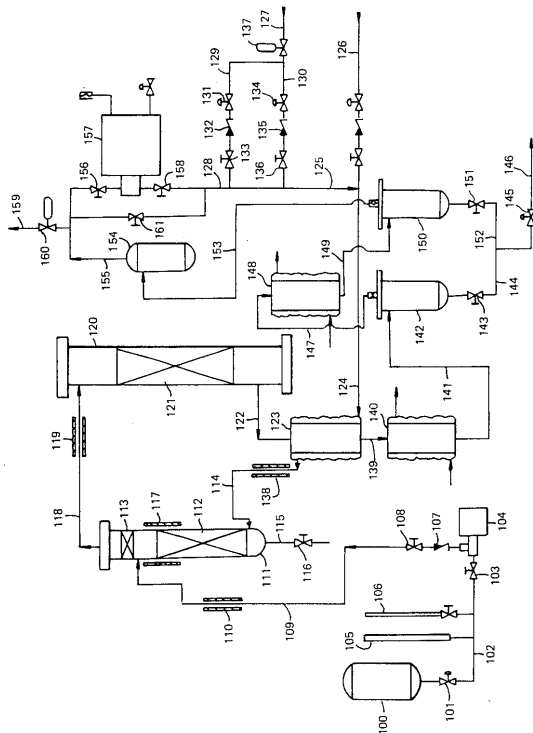
- (i) カプリン酸メチル
 - (ii) オレイン酸メチル
 - (iii) ラウリン酸メチル
 - (iv) ミリスチン酸メチル
 - (v) パルミチン酸メチル
 - (vi) ステアリン酸メチル
 - (vii) 沸点の範囲が明らかな脂肪酸の混合物を得られるように、" トッピングとテーリング " されたココナツオイルの加水分解により得られたメチルエステル混合物
- 触媒 A を用いたときに、触媒 B の場合と比べ、副産物の減少が見られた。

【 図面の簡単な説明 】

50

【図 1】 本発明の水素化を行なうための実験装置のフローチャート。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 1 J	27/224	(2006.01)	B 0 1 J	27/224	X
C 0 7 C	29/145	(2006.01)	C 0 7 C	29/145	
C 0 7 C	29/149	(2006.01)	C 0 7 C	29/149	
C 0 7 C	31/27	(2006.01)	C 0 7 C	31/27	
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

- (72)発明者 ジョン・スカーレット
イギリス、イングランド、ディエル１６・７ジェイゼット、ダーラム、スペニムーア、カーク・メリントン、クリーブランド・ビュー２番
- (72)発明者 マイケル・アンソニー・ウッド
イギリス、イングランド、ティエス７・０キューエス、クリーブランド、ミドルスポロー、ナンソープ、ウォッチゲイト９番

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開平０１－１２７０４２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０２２０３５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C07C 29/141
B01J 23/78
B01J 23/80
B01J 23/86
B01J 23/889
B01J 27/224
C07C 29/145
C07C 29/149
C07C 31/27
C07B 61/00