

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C07C 33/46

(45) 공고일자 1999년06월 15일

(11) 등록번호 10-0198163

(24) 등록일자 1999년02월 26일

|            |  |             |                |
|------------|--|-------------|----------------|
| (21) 출원번호  | 10-1992-0003420  | (65) 공개번호   | 특 1993-0002292 |
| (22) 출원일자  | 1992년03월 02일   | (43) 공개일자   | 1993년02월 22일   |
| (30) 우선권주장 | 7/735391 1991년07월 24일 미국(US)   |             |                |
| (73) 특허권자  | 헥스트 세라니이즈 코오포레이션   | 아이리인 티이 브라운 |                |
| (72) 발명자   | 미국 뉴저지주 서머빌시 루우트 202-206 노오스<br>제리 디이 언러<br>미합중국 텍사스주 코어퍼스 크리스티시 브래드쇼오 622<br>데브라 에이 라이언<br>미합중국 텍사스주 코어퍼스 크리스티시 오버브룩 서어클 4914<br>아이언니 콜러우<br>미합중국 텍사스주 코어퍼스 크리스티시 어커쉬넷 서어클 4522 |             |                |
| (74) 대리인   | 차순영, 차윤근   |             |                |

심사관 : 박우근

(54) 1,3-프로판디올의 제조방법

요약

1,3 - 프로판디올은 5옹스트롬 초과인 기공 크기를 갖는 충분히 수화된, 알루미나 - 결합 제올라이트 존재하에 수용액에서 아크롤레인을 수화하여 3 - 히드록시 프로판알을 형성하고 니켈 촉매의 존재 하에 대표적으로 수용액에서 3 - 히드록시프로판알을 수소화하여 제조된다.

명세서

[발명의 명칭]

1, 3 - 프로판디올의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 1,3-프로판디올의 제조방법에 관한 것이다.

1,3-프로판디올(PDO)은, 우수한 양탄자 섬유로서 특히 가치있는 폴리에스테르인 폴리(1,3-프로필 테레프탈레이트)(PPT)를 위한 효능적으로 매력적인 공단량체이다. 또한 다기능의 소분자로서 글리콜에 상업적으로 관심이 있다.

이들의 용도는 폴리우레탄을 위한 단량체 성분으로서 및 많은 환식 화합물내의 성분으로서 대표적이다. 로동 및 조촉매에 의해서 및 아크롤레인의 수화 및 결과의 3-히드록시프로판알의 수소화에 의해서 촉매되는 에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소로부터의 합성을 포함하는 PDO의 합성에 관한 많은 방법이 이미 제시되었다. 아크롤레인은 쉽게 이용할 수 있는 반응성 유기 화합물이다.

미합중국 제2,434,110호는 아크롤레인이 산성 촉매의 존재 하에서 수화되어 3-히드록시프로판알(HPA)을 형성할 수 있음을 공개한다. 반응은 바람직하게 물 및 촉매로서 산, 예컨대, 황산, 인산, 또는 이들 산의 산염기 아크롤레인 5-30중량% 용액을 사용하여 고온에서 일어난다. 그런다음 수화동안 얻는 반응 혼합물은 예컨대 라니니켈로서 활성 수소화 촉매의 존재하에서 수소화 된다. 설명된 방법의 단점은 수화와 동시에 일어나는 축합반응으로 기인되는 낮은 수율의 HPA이다.

미합중국 제3,536,763호는 관능기가 카르복실산인 약산성 양이온 교환수지의 존재하에서 수행되는 수화 반응을 설명한다. 반응은 40-120°C에서 일어났다. 바람직하게는 약 0.1내지 약 5%의 카르복실기가 알칼리 카르복실레이트, 알칼리 토금속 카르복실레이트, 또는 토금속 카르복실레이트의 형태로 존재한다.

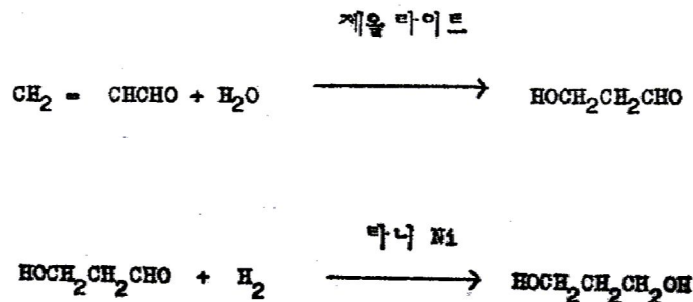
최근의 특허 활동은 PDO의 전통적인 제조방법을 개선하는데 꽤 상당한 관심이 있음을 입증한다. 이들 개선중 하나는 로동 촉매를 사용하는 에틸렌 옥사이드 카르보닐화에 의해서 일단계로 PDO를 제조하는 방법을 공개하는 미합중국 제4,873,378호, 미합중국 제4,873,379호 및 미합중국 제4,935,554호에서 공개되었다.

미합중국 제5,015,789호에서 Degussa는 아크롤레인의 수화를 일으키는 촉매로서 산 또는 염기성의 포스포산기를 함유하는 산성 양이온 교환수지를 사용하는 아크롤레인의 PDO로의 수화/수소화 경로 및 촉매와 미반응 아크롤레인의 분리를 설명한다. 이것 다음에 HPA의 통상적인 수소화 반응이 따른다.

본 발명의 목적은 수성HPA 용액이 중성이고 반응기를 나간후 어떠한 염도 함유하지 않도록 교체 제올라이트 촉매상에서의 HPA제조를 설명하고 특허 청구하는 것이며 과량의 아크롤레인을 제거하는 외에 다른

처리없이 수용액을 수소화하는 것이다. 본 발명의 방법에 따라서, 아크롤레인은 알루미늄과 결합제를 함유하는 5옹스트롬 이상의 기공 크기의 수화된 알루미늄 - 결합 제올라이트 촉매의 존재하에 수용액에서 수화되고, 임의의 미반응 아크롤레인의 제거후, 결과의 수용액은 당분야에서 알려진 방법에 따라서 적절한 수소화 촉매의 존재 하에서 수소화된다. 라니 니켈은 수소화에서 적절한 촉매다. 반응 순서는 아래에서 나타낸다.

### 반응식 1



대부분의 원하지 않는 부산물은 HPA가 자체와 반응하여 HPA이량체를 형성하거나 아크롤레인과 반응하여 여러가지 고분자량 화합물을 형성함으로 발생한다. 아크롤레인은 또한 그 자체와 반응하여 소위 열 이량체를 형성할 수 있다. 촉매로서 수화된 알루미늄 - 결합 제올라이트는 이들 HPA의 이차 반응이 일어나는 능력을 상당히 감소시킨다.

본 발명의 방법에 따라서 하기 결과가 아크롤레인의 수화 및 미반응 아크롤레인의 제거 후 HPA의 후속 수소화에서 얻어질 수 있다.

- 반응기를 통하는 통과당 아크롤레인의 40 - 60% 전환율.
- 반응기로 복귀하여 재순환하기 위한 미전환 아크롤레인의 99% 회수율. 그러므로 아크롤레인의 99%전환율.
- 아크롤레인의 HPA에 대한 86 - 90% 선택도.
- 아크롤레인 제거후 용액내 HPA 8 - 12%.

HPA에 대한 높은 선택도에 대한 열쇠는 하기인 것으로 보인다.

- 제올라이트 촉매에 의한 겔보기 형상의 선택적 촉매작용.
- 촉매 기공내 물분자의 존재.
- 조 수성 HPA가 반응기를 떠나면, 촉매, 촉매염 또는 다른 외부 물질의 부재. 이것은 미전환 아크롤레인의 용이하고 효율적인 제거 및 그들이 차갑게 유지되는 한(5℃) 비교적 안정한 용액을 가능케 한다.

아크롤레인은 산의 존재하에서 비촉매적으로 및 촉매적으로 수화될 수 있다. 일반적으로 선택도는 용액 내에 HPA 적당량을 갖기에 충분한 아크롤레인 전환율이 존재하면 약 50 - 65%이다. 여기에서 보고된 선택도는 표준화한 것이다. 일반적으로 말하면 HPA로의 불충분한 전환을 또는 그에 대한 선택도 또는 둘다 존재한다. 이것은 가용성 산 또는 산 이온 교환수지가 사용되면 사실이다.

5옹스트롬이상의 기공 크기를 갖는 몇몇의 수화된 알루미늄 - 결합 제올라이트 촉매를 사용하여 이것에 대한 예외를 발견하였다. 이들은 적당한 비율에서 상당히 높은 선택도(85 - 90%)로 HPA를 생성한다. 이들 수화된, 알루미늄 - 결합 제올라이트의 특정한 예는 예컨대, 실리카 : 알루미늄 비율 32 - 38 및 약 5.8옹스트롬의 기공 구멍을 갖는 UOP로부터의 MF1로서 ZSM-5형 촉매, 약 7.8옹스트롬의 기공 구멍을 갖는 합성 모오데나이트인, 역시 UOP로부터의 LZM - 8 및 약7옹스트롬의 기공 크기를 갖는 Y-제올라이트인 LZY - 84이다. 여기에서 제공된 설명에 제한되기를 원하지 않지만, 본 발명의 실행에서 환원동안 관찰된 현상을 설명하려는 의도로 그들을 제공한다. 알루미늄은 제올라이트 기공으로 들어가기 전에 아크롤레인 또는 물을 약간 예비활성화 하는 것으로 생각한다. 또한 이 개선된 선택도에 관한 이유는 제올라이트에 의해 부과된 형상 선택도 및 알루미늄과 결합제와 제올라이트간의 상승으로 기인되는 것으로 생각된다.

본 발명의 방법에 따라서 촉매는 물로 잘 세척하여 그의 기공을 포화시킨다. 그런다음 아크롤레인과 물을 일괄식으로 또는 연속방식으로 촉매에 공급한다. 물 대 아크롤레인의 적절한 중량비는 약 2대 1내지 약 20대 1이다. 가장 바람직한 범위는 약 4:1 내지 약 10:1이다. 수화가 일어나도록 하는 반응기의 온도는 약 주위의 실온 내지 약 반응 혼합물의 비점일 수 있다. 100℃ 이상의 온도는 감소된 선택도를 일으키는 한편 50℃이하의 반응온도는 매우 느린 반응속도를 일으킨다. 그런 이유로, 적절한 반응온도는 약 50℃내지 약 100℃이다. 적절한 온도에서 반응은 증발에 의한 아크롤레인 손실을 최소화하기 위해서 반응물을 액체 상태로 유지하기 위해 대기압 이상에서 시행된다.

원하면, 예컨대 하이드로커는, 하이드로커는 일메틸 에테르 등 같은 중합 억제제가 효과적인 양으로 아크롤레인 - 물 혼합물에 첨가되어 바람직한 수화반응을 억제함없이 아크롤레인의 중합을 감소시킬 수 있다.

반응은 직류관 또는 루프 반응기내, 교반되는 용기에서 연속적으로 또는 불연속적으로 수행할 수 있다. 반응기를 통과하는 유량은 주어진 온도와 아크롤레인 농도에서 전환율 및 선택도를 최대로 하도록 조정될 수 있다.

촉매는 물리적 분리, 경사, 여과 등에 의해서 반응 혼합물로 부터 제거되고 결과의 수용액은 미전환 아크롤레인으로 부터 제거된다. 아크롤레인이 반응기로 복귀될 수 있으므로 이 분리는 언제나 추천된다. 분리는 당 분야에서 잘 알려진 방법으로, 특히 증류에 의해 수행될 수 있다. 용액의 유기성분의 분해를 최소화하기 위해 액체와 열원간에 제한된 접촉시간하에 감압에서의 증류가 특히 유용하다. 증류를 수행함에 있어 얇은 필름 또는 와이핑된(wiped) 필름 증발기의 사용이 특히 가치있다. HPA의 수용액은 부가의 처리없이 상기 장치를 사용하여 수소화될 수 있는 잔류 물질이다.

HPA의 촉매적 수소화는 전형적인 수소화 반응기에서 알려진 방법으로 수용액에서 액상으로 수행된다. 촉매는 현탁형태로 존재할 수 있거나 지지될 수 있거나 고정된 베드 촉매의 일부 또는 성분일 수 있다. 특히 적당한 촉매는 예컨대, 라니 니켈, 지지된 니켈, 및 탄소상 팔라듐이다. 수소화는 보통 촉매와 아크롤레인의 제거로 부터 회수된 HPA수용액으로 약 25℃ 내지 약 125℃에서 수행된다.

하기의 실시예는 본 발명에 의해서 계획된 군내의 수개의 촉매를 사용하여 연속 실행의 연장된 시간동안 얻은 우수한 전환율 및 선택도를 입증한다. 실시예는 예증 목적을 위한 것이며 그것에 본 발명을 제한하려는 것은 아니다.

#### [실시예]

연속적 연구는 연속 흐름 반응기에서 수행하였다. 촉매 충전물은 하기와 같았다: 1) MF1 / 알루미늄아 결함, 14/16 메쉬 입자; 2) MF1/ 알루미늄아, 혼합된 입자 크기, 14/16 및 35/40 메쉬; 3) MF1/ 알루미늄아 결함, 18/20 메쉬 입자; 4) 상기 1) 및 2)로부터의 촉매를 사용하는 MF1 / 알루미늄아 결함, 혼합된 메쉬, 14/16 및 35/40. 5) LZM - 8/ 알루미늄아 결함, 혼합된 입자 크기, 14/16 및 35/40 메쉬.

반응기는 자켓이 있는 2.54cm(1인치) 내직경의 스테인레스 강관 2.13m(7피트)길이를 구성된다. 내부피는 약 1250ml였다. 예열된 물을 사용하여 반응기를 가열하였다. 예열된 물은 증기 버킷 및 냉각수 버킷으로 구성된다. 온도는 반응기의 중간 열전기쌍에 조절점을 갖는 냉각수 공급라인상의 모우터 밸브에 의해서 조절되었다. 일반적으로, 온도는 컬럼에서 2℃씩 변화했다. 차압 셀을 사용하여 반응기내 반응물의 수준을 조절했다. 배압 조절기를 사용하여 압력을 조절했다. 압력은 아크롤레인이 증발되지 못하기에 충분할 정도로 높은 한 중요한 변수는 아님을 알았다. 조 반응혼합물은 수준 조절기에 의해 정상으로부터 제거되는 한편 바람직한 농도의 아크롤레인 수용액을 바람직한 속도(중량으로 측정)로 컬럼의 바닥으로 펌핑하였다. 조 반응혼합물은 냉각 수액기로 즉시 인도하였다. 흐름 시료는 분석을 위해서 간격을 두고 취했고, 복합 시료는 수액기가 바뀔때마다 취했다. 최종 요점은 촉매가 투입된 후 언제나 수 갤론의 물로 세척하는 것이었다. 그러므로, 촉매는 언제나 임의의 아크롤레인 도입 전에 물로 충전했다. 물은 적어도 6배 몰초과량으로 아크롤레인과 함께 공급하였다. 생성물을 반응기로부터 제거한 후, 미반응 아크롤레인은 와이핑된 필름 증발기에서 제거되었고 재순환시켰다. HPA의 생성은 이중 촉매로 일어나므로, 조 반응혼합물이 반응기를 나갈 때 어떠한 외부 물질도 함유하지 않았다. 이 사실은 아크롤레인의 제거를 효율적이고 간단하게 한다. 이 반응혼합물이 냉각된 채로 있는 한 (약 5℃이하), 그것은 비교적 안정하고 현저한 열화없이 아크롤레인 제거 전 또는 후에 수주일동안 보관될 수 있었다. 그러나, 실온 또는 그 이상에서는, 1일 및 때때로 약 수시간내에 변화를 관찰하였다. 고온에서 용액이 머무는 시간을 최소화하기 위해서 최소의 체류시간 증류 시스템을 사용하는 것이 확실히 중요하다.

하기 결과는 메쉬 크기에 있어서 또는 조성에 있어서 상이한 촉매를 사용하는 연장된 시간동안에, 시행에 따라 조건을 변화시키면서 상기에서 확인된 5개의 연속실행에서 얻었다.

1) MF1 / 알루미늄아 결함, 14/16메쉬 입자. 단위장치는 15주 동안 24시간/일 5일/주 시행되었다. 따라서, 촉매는 있다손치더라도 거의 없는 관찰가능한 촉매 탈활성하에 약 100시간/주 또는 전체 약 1500시간동안 작동온도에서 아크롤레인에 노출되었다. 보고된 체류시간은 약 600ml의 공극 부피에 의해서 결정된 실제의 액체 체류시간이다. 공간-시간수율(STY)[촉매의 g/리터. 시간]은 촉매 공급을 기준으로 한다. 그것은 얻어진 생성물의 실제 중량 및 복합시료 내 HPA의 양을 기준으로 한다. 반응기가 80℃이고 18 - 19%아크롤레인인 시간동안에, 아크롤레인의 전환율은 HPA에 대한 선택도 87.7%와 함께 평균 44.3%였고 아크롤레인의 98% 이상이 얻어진다. 2-3시간 범위의 체류시간 하에 HPA선택도는 조 생성물에서 7-10% HPA하에, 평균 87.7%인 86-90% 범위였다. 아크롤레인 전환율은 평균 44.27%인 35-45%였다. STY는 공급량에 따라 14-18g/리터. 시간이었다. 질량 책임은 98-100%였고 기체-액체 크로마토그래피 책임은 95-100%였다. 18% 이하의 공급물내 아크롤레인의 농도를 약 12중량%까지 계단식으로 감소시켜 전환율을 46.0%로 및 선택도를 91.7%로 증가시켰다. STY는 12g/리터. 시간으로 감소되었다. 아크롤레인 농도를 6중량%로 및 체류시간을 8.2시간으로 감소시켜 전환율을 77%까지 증가시켰으나 선택도는 73%로 감소되었다. 적어도 반-정량적으로, 아크롤레인에 대한 반응은 일차이다. 그러므로, 보다 낮은 아크롤레인 공급 농도는 보다 낮은 STY를 초래한다. 선택도는 체류시간 및 생성물 내의 HPA양의 함수이다. 18% 아크롤레인 시행에 비교하여, 보다 높은 아크롤레인 전환율을 얻기 위해 체류시간은 보다 길어야 할 필요가 있기 때문에 선택도는 생성물 내 HPA의 주어진 양에 관해 보다 낮다. 공급물내 아크롤레인의 용해도 한계(20%)가 97% 아크롤레인을 갖는 수성 아크롤레인을 혼합함으로써 즉, 30%까지 초과되었을 때, STY는 18%아크롤레인 시행과 동일한 범위(16.3-21g/리터. 시간)였다. 97% 아크롤레인 및 수성 아크롤레인은 30%의 아크롤레인 농도를 갖는 반응기 공급을 얻기 위하여 동시에 공급되었다.(반응기와 공급물간의 정적 혼합기는 두 흐름을 혼합하는데 사용되었다). 18% 시행에서 나타난 시행들에서 관찰된 명백한 일차 운동학적 반응과 달리, 반응은 18% 아크롤레인 이상의 아크롤레인에서는 거의 0차인 것으로 나타났다. 반응기의 온도가 70℃로 감소되거나 100℃로 증가되었을 때 전환율 및 선택도는 80℃에서 얻은 결과와 매한가지였다. 일견, 보다 낮은 온도로 인한 선택도에서 임의의 추측되는 이득은 바람직한 전환율을 얻는데 필요한 증가된 체류시간에 의해 상쇄되었다.

2) MFI /알루미나 결함, 혼합된 입자크기 14/16메쉬 및 35/40메쉬.

이 시행의 목적은 반응기에서 촉매 투입 및 표면적을 증가시키는 것이었다. 그것은 기공 크기 및 입자간 표면적의 반응에, 특히 HPA로의 선택도 및 아크롤레인 전환율에 미치는 영향을 결정하려는 시도였다. 초기의 증거는 중질 최종물 형성이 촉매 입자간의 틈새기 공간에서 일어나는 한편 수화는 기공에서 일어남을 나타냈다. 촉매는 600-700시간동안 아크롤레인에 노출되었다. 그 시간동안에 활성도에 있어서 뚜렷한 강하는 없었다. 비교되는 온도 및 체류시간에서, 아크롤레인의 전환율은 훨씬 높고(반응이 훨씬 빨랐음) HPA선택도는 훨씬 낮았다. 18중량%의 아크롤레인 농도, 80℃에서 약 2시간 체류시간에서, 전환율은 64 - 82%범위였고 선택도는 63-77%였다. STY는 32g/리터. 시간범위였다. 결국 88-90%의 선택도는 공급물내 아크롤레인 농도를 15중량%로 감소시킴으로써 얻어졌다.

3)MFI/알루미나 결함; 18/20메쉬 입자. 이 변형에서 보다 작은 입자 크기를 제공했을때 보다 낮은 작동 온도가 사용될 수 있도록 STY는 보다 높으리라고 처음에 생각했다. 추측상, 이것은 보다 높은 HPA선택도를 초래할 것이다. 따라서, 이 촉매에 관한 실험은 60℃ 및 공급물내 15%아크롤레인에서 출발하였다. HPA농도는 예상된 범위인 한편, HPA선택도는 실망스럽게도 82-85%로 낮았다. 그런 다음 온도는 HPA선택도를 개선시키기 위해 60℃에서 80℃로 올렸다. 선택도는 70℃를 제외하고는 낮게 유지되었다. 이 경우에, 86-88%의 HPA선택도는 7-9% 범위의 HPA농도로 얻어졌다. STY는 촉매 변형물1에서 발견된 것보다 훨씬 높지는 않은 단지 약22g/리터. 시간이었다. 다시 한번 검토하기 최적 온도는 HPA농도가 약8%이고, HPA선택도가 86-88%이고 STY는 38-39g/리터. 시간인 80℃ 부근이다.

4) MFI/알루미나 결함, 혼합된 메쉬, 14/16및 35/40, (상기1) 및 2)로부터의 촉매) 약 110℃에서 이전에 건조된 시행 1) 및 2)로부터의 촉매입자는 다시 체질되었다. 두종류의 입자 크기는 촉매 변형물 2에서 보다 좋은 혼합을 얻기 위해서 회전식 건조기에서 혼합하였다. 그렇게 얻은 촉매를 반응기에 투입하였다. 약 100시간의 연구결과는 촉매가 여전히 활성이 있고 실험 오차내에서, 촉매 변형물 2와 동일한 결과, 즉, 반응기 유출액내 7-9%HPA, 86-88%HPA선택도, 및 STY20-30g/리터. 시간을 제공했음을 입증했다.

5)LZM-8/알루미나 결함, 혼합된 입자크기, 14/16및 35/40 메쉬. 이 촉매로 2주의 시행을 수행했다. 이 촉매로 유출액내 HPA농도 및 HPA선택도 간에 유사한 평균이 발견된다. 80℃에서, 86-88%HPA선택도는 15 중량% 아크롤레인에서 얻었다. 그러나, 이 촉매의 가장 재미있는 특징은 그것이 45-50g/리터. 시간범위의 STY로 MFI보다 활성적인 것으로 나타난다는 사실이었다. 그러나 MFI와는 반대로, 이촉매를 위한 최적 온도는 80℃가 아닌 약 60℃일 수 있다.

#### [일괄식 실시예]

상기에서 확인된 촉매는 아크롤레인을 HPA로 수화하기 위해서 일괄식 작업으로 사용되었다. 비교되는 온도 및 농도를 사용하여, 보고된 연속 시행에서와 유사한 결과를 얻었다. 또한, UOP로부터 LZY-84로 명명되는 다른 알루미나-결함 제올라이트 촉매를 일괄식 작업에서 사용하였다. 결과는 하기와 같다.

[표 1]

| 온도(°C) | 시간(시간) | 아크롤레인 중량% | 전환율%  | 선택도% |
|--------|--------|-----------|-------|------|
| 60     | 4      | 17.32     | 59.35 | 70.5 |
| 50     | 4      | 16.83     | 40.70 | 94.3 |

실험결과로서 하기의 전반적인 관찰이 이루어졌다.

- 반응기 온도와 아크롤레인 체류시간 사이에 강한 상호작용이 있다.
- 보다 적은 범위로, 초기의 아크롤레인 농도와 다른 두 변형물간에 상호 작용이 있었다.
- 대부분의 조건 하에서 반응은 아크롤레인에 있어서 일차로 나타났다.

-대부분의 부산물은 HPA와 그 자체와 또는 아크롤레인의 이차 반응으로부터 발생하므로, HPA선택도는 용액내 HPA양과 일반적으로 역상관 관계이다. 아크롤레인의 전환율, 수화속도 및 HPA로의 선택도 사이에 균형이 있기 때문에, 최적의 HPA로의 선택도(85-90%) 및 HPA농도(용액내 7-10%HPA)로 인도하는 온도, 체류시간 및 초기의 아크롤레인 농도의 최적 조건이 있다. 본 발명을 수행하는데 최적의 온도 범위는 약 60℃내지 약 100℃이다. 본 발명의 방법을 위해서 바람직한 온도는 약 60℃내지 약 80℃이다. 체류시간 및 초기의 아크롤레인 농도는 어떤 촉매 변형물이 시험되느냐에 따라 변할 수 있었다. 모든 촉매 변형물에서 HPA 선택도는 HPA농도에 반비례하는 일반적인 경향을 알아냈다. 그러나, 일반적으로, 아크롤레인의 용해도(20중량%) 이상의 농도는 포화농도에서 보다 큰 전환율을 나타내지 않은 한편 10중량% 이하의 아크롤레인 농도는 경제적이지 않았다. 그러나, 보다 많은 HPA가 최종 용액에서 발견되었다. 그러나, 아크롤레인의 농도가 증가할수록 체류시간이 증가하여, 선택도 및 부산물의 농도를 낮추었다.

## [수소화 실시예]

## [실시예 1]

아크롤레인 수화로부터의 수용액은 진공하에 물제거에 의해서 농축되어 ~20중량% HPA를 함유했다. 이 용액 160g을 500cc스테인레스 강 오토클레이브에 투입하였다. 오토클레이브는 이미 ~50 $\mu$  입자 크기의 몰리브덴 촉진 라니니켈 촉매 9.4g 및 앞서의 HPA수소화로 부터의 수성 PD0로 습윤된 규조토 4g을 함유했다. 오토클레이브를 밀폐하고, 질소로 퍼어지한 다음 수소로 퍼어지했다. 교반을 시작하고, 오토클레이브를 40℃로 가열시켰다. 오토클레이브 압력을 수소로 전체 250psig로 조정했다. 반응압력은 청구되는 대로 수소를 공급함으로써 수소화 전체에 걸쳐 일정하게 유지하였다. 수소 취입을 85분 내에 중단한 다음 오토클레이브를 냉각하고, 배기하고, 질소로 퍼어지하고, 수성 PD0는 시료관을 통해 오토클레이브를 나가는 한편 그 자리에서 여과하였다. 생성물 흐름은 GC에 의해 분석하여 19.7중량%PD0, 1.0중량%HPA, 및 ~3중량%의 다른 종류였다. 이것은 사실상 100%의 선택도와 함께 95%의 HPA전환율에 해당한다.

## [실시예 2]

실시예1에서와 유사한 용액은 진공하게 물제거로 농축하여 ~14중량% HPA를 함유했다. 이 용액 155g을 ~50 $\mu$  입자 크기의 몰리브덴 촉진 라니니켈 촉매 9.4g과 앞서의 HPA수소화로 부터의 수성 PD0로 습윤된 4g의 규조토를 포함한 오토클레이브에 투입하였다. 실시예1에서와 동일한 출발 과정 후, 오토클레이브를 95℃로 가열하고 수소압을 다시 전체 250psio로 조정하였다. 수소취입을 45분 내에 중단하고, 생성물 흐름을 실시예1에서와 같이 오토클레이브로부터 제거하였다. 생성물 흐름의 GC분석은 11.4중량% PD0, 1.2중량% 프로판올, 0.2중량% HPA, 및 ~1.5중량%의 다른 종류들을 나타냈다. 이것은 PD0로의 선택도 81%와 함께 HPA전환율 99%에 해당한다.

## [실시예 3]

아크롤레인 수화로부터 다른 용액은 진공하게 물제거에 이해서 농축하여 ~13중량% HPA를 함유했다. 이 용액 160g을, ~50 $\mu$  입자크기의 몰리브덴 촉진 라니니켈 촉매 9.4g과 앞서의 HPA수소화로부터의 수성PD0로 습윤된 규조토 4g을 포함한 오토클레이브에 투입하였다. 실시예1에서와 동일한 출발과정 후, 오토클레이브를 95℃로 가열하고 수소압을 전체 800psig로 조정하였다. 수소 취입을 15분 내에 중단하고, 생성물 흐름을 실시예1에서와 같이 오토클레이브로부터 제거하였다. 생성물 흐름의 GC분석은 10.4중량% PD0, 1.4중량% 프로판올, 0.3 중량% HPA, 및 ~2중량%다른 종류들을 나타냈다. 이것은 PD0로의 선택도 78%와 함께 HPA전환율 97%에 해당한다.

## [실시예 4]

실시예 1에서의 것과 유사한 용액은 진공 하에 물제거로 농축하여 ~10 중량% HPA를 함유했다. 이 용액 136g을 물 6.3g으로 습윤된 라니니켈 7.4g(규조토 없음)을 함유하는, 실시예1에서 설명된 오토클레이브에 투입하였다. 실시예1에서와 동일한 출발 과정 후, 오토클레이브를 50-55℃로 가열하고 수소압을 전체 300psig로 조정하였다. 수소 취입을 39분 후에 중단하고 생성물 흐름은 GC에 의해서 분석하여 8.7중량% 다른 종류들이었다. 이것은 PD0로의 선택도 93%와 함께 HPA전환율 95%에 해당한다.

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

수용액에서 아크롤레인을 수화하여 3-히드록시프로판알을 형성하고, 미반응 아크롤레인 제거하고, 결과의 3-히드록시프로판알 수용액을 수소화하여 1,3-프로판디올을 형성함으로 구성되는 1,3프로판디올의 제조 방법에 있어서, 5옴스트롬 초과와 기공 크기를 갖는 수화된 알루미나-결합 제올라이트 존재하에서 수화를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 수화는 반응압력에서 50℃내지 비점에서 수행되는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 수화는 2:1 내지 20:1중량비의 물과 아크롤레인으로 구성되는 아크롤레인 수용액으로 수행되는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 수화는 연속 방법으로 수행되는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 수화는 50℃ 내지 100℃에서 수행되는 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제4항에 있어서, 수소화는 라니 니켈의 존재하에서 수행되는 방법.