(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0157021
(43) 공개일자 2024년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/88 (2006.01) *C07C 29/149* (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 29/88 (2013.01)
C07C 29/149 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027022
(22) 출원일자(국제) 2023년03월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월12일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2023/050543
(87) 국제공개번호 WO 2023/170409
국제공개일자 2023년09월14일
(30) 우선권주장
2203264.3 2022년03월09일 영국(GB)

(71) 출원인
존슨 매티 데이비 테크놀로지스 리미티드
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25 5티에이치 플로어
(72) 발명자
클랙튼, 헨리 아더
영국 더블유2 6엘쥐 런던 이스트본 테라스 10 씨/오 존슨 매티
고든, 폴
영국 티에스17 6피와이 스톡튼-온-테스 프린스톤 드라이브 씨/오 존슨 매티
리드, 그라함
영국 더블유2 6엘쥐 런던 이스트본 테라스 10 씨/오 존슨 매티
(74) 대리인
양영준, 류현경

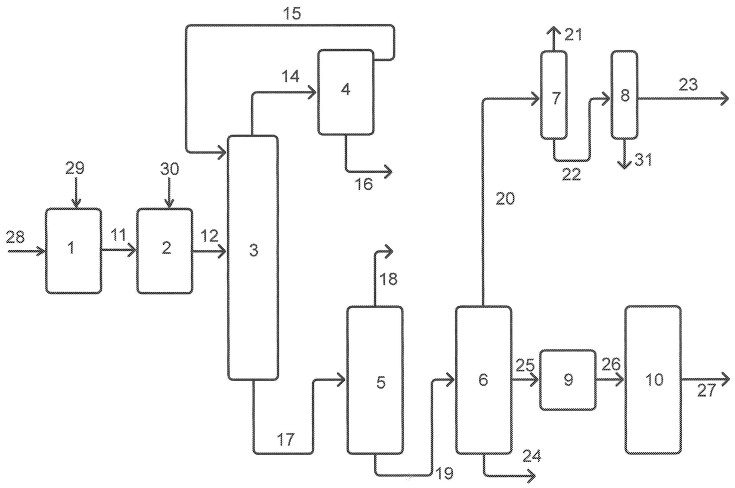
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **정제된 1,4-부탄디올 스트림의 제조 방법**

(57) 요 약

정제된 1,4-부탄디올 스트림의 제조 방법이 개시된다. 방법은 1,4-부탄디올, γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 알칸올을 포함하는 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 형성하기 위한 하나 이상의 혼합된 증기/액체상 반응 단계에서의 디알킬 숙시네이트의 수소화분해(hydrogenolysis) 단계 및 γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 알칸올 중 적어도 일부가 1,4-부탄디올로부터 제거되는, 정제 공정에 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 통과시키는 단계, 및 미정제 1,4-부탄디올 스트림보다 더 높은 농도의 1,4-부탄디올을 갖는 정제된 1,4-부탄디올 스트림을 정제 공정으로부터 회수하는 단계를 포함한다. 정제 공정은 1,4-부탄디올 및 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 중간 스트림이 촉매층에 통과되어, 중간 스트림의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 감소시키는 폴리싱 섹션을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 31/207 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

정제된 1,4-부탄디올 스트림의 제조 방법으로서, 상기 방법은 1,4-부탄디올, γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 알칸올을 포함하는 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 형성하기 위한 하나 이상의 혼합된 증기/액체상 반응 단계에서의 디알킬 숙시네이트의 수소화분해(hydrogenolysis) 단계 및

γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 알칸올 중 적어도 일부가 1,4-부탄디올로부터 제거되는, 정제 공정에 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 통과시키는 단계, 및

정제 공정이 1,4-부탄디올 및 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 중간 스트림이 촉매층 위에 통과되어 중간 스트림의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 감소시키는 폴리싱 섹션을 포함하는, 미정제 1,4-부탄디올 스트림보다 더 높은 농도의 1,4-부탄디올을 갖는 정제된 1,4-부탄디올 스트림을 정제 공정으로부터 회수하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중간 스트림이 알칸올 또는 물을 추가로 포함하고, 중간 스트림이 촉매층 위에서 수소와 접촉되는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 촉매층에서 수소 압력이 20 barg 내지 60 barg인, 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 중간 스트림이 산을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 산이 정제 공정에서 γ-부티로락톤으로부터 형성되는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 디알킬 숙시네이트가 디알킬 말레에이트의 수소화에 의해 생성되는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 수소화가 하나 이상의 별도의 혼합된 증기/액체상 반응 단계에서 이루어지는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매층에서의 온도가 40℃ 내지 160℃인, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매층이 활성 금속을 포함하고, 바람직하게는 니켈, 구리, 팔라듐, 백금, 로듐 및 루테늄 중 적어도 하나를 포함하는 촉매를 포함하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 촉매가 바람직하게는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 아연, 크롬, 탄소 또는 이들의 혼합물을 포함하는 지지체를 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리싱 섹션이 정제 공정에서 형성된 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 제거하도록 정제 공정의 다운스트림 말단을 향해 배치되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 정제 공정이 적어도 하나의 진공 증류 컬럼을 포함하고 폴리싱 섹션이 적어도 하나의 진공 증류 컬럼의 다운스트림에 배치되는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리싱 섹션이 1,4-부탄디올 및 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 공급물 스트림과 물을 혼합하여 중간 스트림을 형성하는 단계 및

중간 스트림을, 촉매층을 포함하는 폴리싱 반응기에, 수소를 포함하는 스트림과 함께 통과시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 중간 스트림에 비해 감소된 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 갖는 폴리싱 반응기 유출물 스트림이 폴리싱 반응기로부터 취출되고; 물이 바람직하게는 물 스트리퍼 컬럼에서 폴리싱 반응기 유출물 스트림으로부터 제거되어, 공급물 스트림보다 더 낮은 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 갖는 폴리싱된 1,4-부탄디올 스트림을 수득하는, 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 공급물 스트림 중의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 농도가 미정제 1,4-부탄디올 스트림 중의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 농도의 적어도 1.5배인, 방법.

청구항 16

정제된 1,4-부탄디올 스트림의 제조 방법으로서, 상기 방법은 1,4-부탄디올, γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란, 알칸올 및 0.15 중량% 미만의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 형성하기 위한 디알킬 숙시네이트의 수소화분해 단계 및

γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 알칸올 중 적어도 일부가 1,4-부탄디올로부터 제거되는, 정제 공정에 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 통과시키는 단계, 및

정제 공정이 1,4-부탄디올 및 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 중간 스트림이 촉매층 위에 통과되어 중간 스트림의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 감소시키는 폴리싱 섹션을 포함하는, 미정제 1,4-부탄디올 스트림보다 더 높은 농도의 1,4-부탄디올을 갖는 정제된 1,4-부탄디올 스트림을 정제 공정으로부터 회수하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 중간 스트림 중의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 농도가 미정제 1,4-부탄디올 스트림 중의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 농도의 적어도 1.5배인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 정제된 1,4-부탄디올 스트림의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 그러나 배타적이지는 않게, 본 발명은 하나 이상의 혼합된 증기/액체상 반응 단계에서의 디알킬 숙시네이트의 수소화분해(hydrogenolysis) 이후 정제된 1,4-부탄디올 스트림의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 부탄-1,4-디올은 플라스틱, 예컨대 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS) 및 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)의 제조에서 단량체로서 사용된다. 이는 또한 γ-부티로락톤 및 중요한 용매,

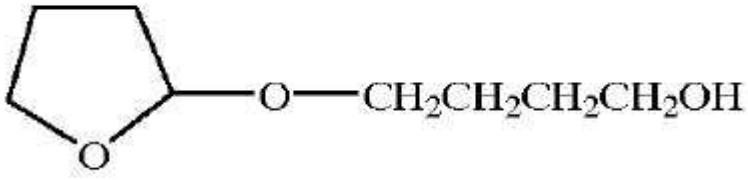
테트라히드로푸란의 생산을 위한 중간체로서 사용된다.

[0003] 부탄-1,4-디올을 위한 한 가지 경로는, 이후 수소화되어 부탄-1,4-디올을 생성하는 부틴-1,4-디올을 수득하기 위한 레페(Reppe) 반응에 의한 아세틸렌과 포름알데히드의 반응을 포함한다.

[0004] 부탄-1,4-디올의 또 다른 제조 방법은 출발 물질로서 말레산 무수물을 사용한다. 이는 알칸올, 일반적으로 C_1 내지 C_4 알칸올 예컨대 메탄올 또는 에탄올로 에스테르화되어 상응하는 디알킬 말레에이트를 산출하고, 이는 이후 디알킬 숙시네이트로 수소화되고 수소화분해되어 부탄-1,4-디올 및 알칸올을 산출하고, 이는 추가 디알킬 말레에이트를 생성하도록 재순환될 수 있다. 말레산 무수물로부터의 디알킬 말레에이트의 제조를 위한 방법 및 시설은 예를 들어 미국 특허 US4795824호 및 국제공개 WO90/08127호에 기재되어 있다. 부탄-1,4-디올을 산출하기 위한 디알킬 말레에이트의 증기-상 수소화는 미국 특허 US4584419호, US4751334호, 및 국제공개 WO88/00937호에 추가로 논의되어 있다.

[0005] 디알킬 숙시네이트, 예컨대 디메틸 숙시네이트 또는 디에틸 숙시네이트의 수소화분해에서, 소정량의 가치있는 부산물, γ-부티로락톤 및 테트라히드로푸란이 또한 생성될 수 있다. 이러한 부산물에 관한 준비된 시장이 존재하기 때문에, 부탄-1,4-디올과의 이의 공동-생성은 단점이 아니다. 또한, 수소화분해 생성물 혼합물은 일반적으로 부수적 양의 상응하는 디알킬 숙시네이트, n-부탄올, 상응하는 디알킬 알콕시숙시네이트, 예를 들어 디에틸 에톡시숙시네이트, 및 물을 함유할 것이다.

[0006] 또 다른 부수적 부산물은 시클릭 아세탈, 즉 하기 화학식의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란으로서 식별되었다:



[0007]

[0008] 시클릭 아세탈 부산물, 즉 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란은, 이의 비점이 부탄-1,4-디올의 비점과 매우 가깝기 때문에 그리고 이는 그와 함께 공비혼합물을 형성하기 때문에 문제가 된다. 따라서, 통상적인 증류 기술을 사용하여 본질적으로 이러한 시클릭 아세탈이 없는 부탄-1,4-디올 생성물을 생성하는 것은 불가능하지는 않지만 어렵다. 따라서, 선행기술에서 이러한 수소화분해 경로에 의해 생성된 부탄-1,4-디올은 전형적으로 약 0.15 중량% 내지 약 0.20 중량%의 시클릭 아세탈과 함께 통틀어 약 0.02 중량% 이하를 포함하는 다른 불순물을 함유하는 것으로 이야기된다. 부탄-1,4-디올에서, 보다 미량의 시클릭 아세탈, 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란의 존재는, 이것이 발색 물질이고 이에 따라 부탄-1,4-디올에서 발색을 야기하기 때문에 단점이다.

[0009] 국제공개 WO9736846A1호, WO2006037957A1호 및 WO2013034881A1호는 부탄-1,4-디올의 정제 방법을 기재한다.

[0010] 국제공개 WO9736846A1호는, 시클릭 아세탈, 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란이 수소화분해 반응의 순서에서 잠재적 중간체인 4-히드록시부티르알데히드와 부탄-1,4-디올의 반응에 의해 형성될 수 있거나 부탄-1,4-디올 그 자체의 탈수소화에 의해 형성될 수 있다는 것을 제안한다. 국제공개 WO9736846A1호는 이후 부수적 양의 시클릭 아세탈, 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 함유하는 실질적 무수 부탄-1,4-디올 공급물의 정제 방법을 기재하며, 이는 수소화 촉매의 존재 하에 수소화 영역에서 부탄-1,4-디올 공급물을 수소화하는 단계, 감소된 함량의 2-(4'-히드록시부톡시)테트라히드로푸란을 갖는 부탄-1,4-디올 생성물을 수소화 영역으로부터 회수하는 단계를 포함하고, 수소화가 부탄-1,4-디올 공급물의 중량을 기준으로, 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%의 물의 존재 하에 실행됨을 특징으로 한다. 상기 방법에서, 첨가된 물의 양은 약 20:1 내지 약 500:1의 물: 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 몰비에 상응할 수 있다.

[0011] 국제공개 WO2006037957A1호는, 시클릭 아세탈, 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란이, 수소화분해 반응의 순서에서 잠재적 중간체인 2-히드록시테트라히드로푸란과 1,4-부탄디올의 반응에 의해 형성될 수 있고/있거나 이는 1,4-부탄디올의 히드록시부티로알데히드로의 탈수소화 및 이의 더 안정한 2-히드록시테트라히드로푸란으로의 고리화에 의해 형성될 수 있음을 제안한다. 국제공개 WO2006037957A1호는 이후 1,4-부탄디올 및 부수적 양의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 및/또는 이의 전구체를 포함하는 미정제 액체 공급물 스트림의 정

제 방법을 기재하며, 여기서 방법은 수소화 조건에서 액체상 중의 불균질 액체 내성 구리 촉매(heterogeneous liquid tolerant copper catalyst) 위에 반응 영역에서 수소의 존재 하에 미정제 공급물을 통과시키는 단계 및 미정제 액체 공급물 스트림보다 더 낮은 양의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 갖는 1,4-부탄디올의 정제된 스트림을 회수하는 단계를 포함한다.

[0012] 국제공개 WO2013034881A1호는 이전의 방법에서의 4-히드록시부틸(4-히드록시부티레이트)의 형성과 관련된 문제를 확인한다. 4-히드록시부틸(4-히드록시부티레이트)의 형성은 4-히드록시부틸(4-히드록시부티레이트)가 특정 조건 하에 1,4-부탄디올 및 γ-부티로락톤으로 되돌아갈 수 있는 평형 반응이다. 국제공개 WO2013034881A1호는, 선행기술의 증류 방식에서 이러한 중질 구성성분은 통상적 또는 분할된 벽 컬럼의 하부에서 분별되고, 컬럼 리보일러 및 섬프(sump)의 높은 온도 및 높은 체류 시간 영역에서, 구성성분 예컨대 4-히드록시부틸(4-히드록시부티레이트)이 반응하여 γ-부티로락톤을 포함하는 더 경질의 구성성분으로 재구성됨을 확인한다. 이는 예를 들어 섬프에서 반응의 결과인 경질 구성성분, 예컨대 γ-부티로락톤이 통상적 측면 취출 방식을 갖는 시스템으로부터 오버헤드에서 제거될 수 없다는 점에서 통상적 증류 방식에 문제를 야기한다. 이는 컬럼 섬프에서의 중질 구성성분의 반응에 의해 생성되는 경질 구성성분이 다시 컬럼 위로 이동하고 경질 구성성분으로 생성물 측면 취출물을 오염시켜 측면 취출물에서 제거될 수 있는 생성물의 순도를 제한하기 때문이다. 국제공개 WO2013034881A1호는 또한 에스테르의 수소화, 예컨대 미국 특허 US4584419호, US4751334호 및 국제공개 WO88/00937호에 기재된 것에서, 3-(4-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란이 불순물로서 형성되고, 이는 이것이 상기 논의된 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란과 상이하다는 것을 이해할 것임을 확인한다. 국제공개 WO2013034881호는, 섬프에서 형성된 추가적 γ-부티로락톤의 존재가 이를 최종 1,4-부탄디올 증류 컬럼에서 3-(4-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 제거하기 더 어렵게 만들 것이고 이에 따라 통상적 분리 방법에 의해 가능한 1,4-부탄디올의 순도를 추가로 제한함을 개시하고 있다. 국제공개 WO2013034881A1호는 이후 하기 단계를 포함하는 1,4-부탄디올을 포함하는 스트림의 정제 방법을 개시하고 있다:

[0013] (a) 1,4-부탄디올 및 γ-부티로락톤, 2-(4-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란, 4-히드록시부틸(4-히드록시부티레이트), 및 3-(4-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 중 하나 이상을 포함하는 미정제 생성물 스트림을 제1 증류 컬럼에 공급하는 단계;

[0014] (b) 1,4-부탄디올, 및 경질 구성성분을 포함하는 측면-취출물을 제거하는 단계, 상기 경질 구성성분은 제1 증류 컬럼에서의 반응에 의해 생성된 것 중 적어도 일부를 포함함;

[0015] (c) 스트림을 수소화 영역에 통과시키는 단계;

[0016] (d) 단계 (c)로부터의 스트림을 수소화 촉매의 존재 하에 수소화 영역에서 수소화시키고, 감소된 함량의 2-(4-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 갖고, 선택적으로는 추가적으로 γ-부티로락톤의 반응에 의해 형성된 (4-히드록시부틸)-4-히드록시부티레이트를 포함하는 1,4-부탄디올 생성물 스트림을 수소화 영역으로부터 회수하는 단계;

[0017] (e) 단계 (d)로부터의 1,4~부탄디올 생성물 스트림을 (4-히드록시부틸)-4-히드록시부티레이트가 하부물 스트림으로서 제거되도록 작동되는 제2 증류 컬럼에 통과시키고, 1,4-부탄디올 스트림을 오버헤드물로서 제거하는 단계; 및

[0018] (f) (e)에서 제거된 오버헤드 스트림을 제3 증류 컬럼에 통과시키고 정제된 1,4-부탄디올 스트림을 회수하는 단계.

[0019] 선행기술 예컨대 국제공개 WO2006037957A1호는, 적어도 하나의 C_4 화합물에서 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 및 이의 전구체의 양은 피크 아세탈 시험(Peak Acetal Test)을 사용하여 측정될 수 있음을 개시하고 있다. 피크 아세탈 시험은 120℃에서 1,4-부탄디올 미정제 수소화 생성물로부터의 경질물의 제거 및 이후 3시간 동안 160℃에서의 추가 가열을 포함하는 것으로서 개시된다. 이소맨틀(isomantle) 가열기, 둥근 바닥 플라스크, 컨덴서 및 수집 용기를 사용하여 수행되는 가열은 대기압에서 질소 블랭킷 하에 수행된다. 과정은 아세탈의 전구체의 반응을 허용하고 이에 따라 미정제 수소화 생성물이 표준 증류 시스템에 의한 정제에 적용된 경우 생성물 1,4-부탄디올 스트림에서 가능한 최대 아세탈 함량을 보고하는 것으로서 선행기술에 개시되어 있다. 잔류물은 이후 기체 크로마토그래피에 의해 분석된다.

[0020] 국제공개 WO9736846A1호는, 미국 특허 US4584419호, US4751334호 또는 국제공개 WO88/00937호의 수소화분해 경로에 의해 생성된 부탄-1,4-디올은 전형적으로 약 0.15 중량% 내지 약 0.20 중량%의 시클릭 아세탈을 함유함을

제안한다.

[0021] 국제공개 WO2006037957A1호는 동일한 개시내용을 포함하지만, 본 발명에 따른 스트림의 처리 이후 약 0.2 중량%로의 감소와 함께, 0.429 중량% 이상의 미정제 수소화 스트림에 대한 피크 아세탈 시험을 개시하고 있다.

[0022] 국제공개 WO2013034881A1호는 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 수준을 다루지 않는다.

[0023] Conser SpA 명의의 국제공개 WO2013076747A1호는, 디알킬 말레에이트의 촉매적 수소화에 의한 1,4-부탄디올 및 테트라히드로푸란의 제조 방법을 개시하고 있다. 방법은 본질적으로 하기 단계로 이루어진다:

[0024] a) 반응의 제1 단계에서 디알킬 말레에이트의 스트림을 적합한 촉매를 통해 수소화시켜 디알킬 숙시네이트를 생성하는 단계;

[0025] b) 상이한 적합한 촉매를 사용하여, 반응의 제2 단계에서 디알킬 숙시네이트를 추가로 수소화하여, 주로 1,4-부탄디올과 함께, 공동-생성물로서 감마-부티로락톤 및 테트라히드로푸란을 생성하는 단계.

[0026] 반응 단계 모두에서, 수소/유기 공급물 비율, 압력 및 온도로서 조건은 혼합된 액체/증기상에서 반응기를 유지하기 위한 정도이다.

[0027] 국제공개 WO2013076747A1호는 또한 놀랍게도 예상되는 것보다 더 유리한 정도로, 혼합된 상에서 및 2개의 단계에서 상기 기재된 국제공개 WO2013076747A1호 반응을 사용하여 생성된 시험은, 국제공개 WO2013076747A1호가 명시하는 부산물 시클릭 아세탈, 2-(히드록시부톡시)-테트라히드로푸란의 형성이, BDO의 것과 매우 가까운 이의 비점이 증기상에서의 다른 유사한 방법에 비해 상당히 감소되기 때문에 특히 원치않는 불순물을 나타냄을 보여주었다. 국제공개 WO2013076747A1호가 나타내는 2-(히드록시부톡시)-테트라히드로푸란은, 다른 선행기술 및 이러한 문헌의 나머지 부분에서 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란으로서 나타내어지는 것과 동일한 시클릭 아세탈임에 주목한다. 국제공개 WO2013076747A1호는, 부산물 시클릭 아세탈 형성에서 이러한 감소는 이를 미국 특허 US2007/0260073호(국제공개 WO2006037957A1호에 해당함)과 대조하여, 국제공개 WO2013076747A1호 발명의 추가적이고 무시할 수 없는 이점을 나타냄을 명시한다. 국제공개 WO2013076747A1호는, 미국 특허 US2007/0260073호가 아세탈의 감소는 액체상에서 수소의 스트림과 그리고 또 다른 수소화분해 반응기에서, 일반적으로 증기상에서, 생성된 부탄디올과 국제공개 WO2013076747A1호 발명에 기재된 동일한 유형의 촉매의 존재하에 접촉시킴으로써 달성될 수 있다는 것을 교시함을 나타낸다. 국제공개 WO2013076747A1호는, 국제공개 WO2013076747A1호 발명이 액체상에서 추가적 정제 단계의 어떠한 필요도 없이, 혼합된 액체-기체상에서 수소화분해 반응을 단순히 수행함으로써, 아세탈 오염과 관련하여, 보다 더 양호한 결과에 도달함을 나타낸다. 다른 말로는, 국제공개 WO2013076747A1호는, 국제공개 WO2013076747A1호에 개시된 혼합된 액체 기체-상 수소화분해가 혼합된 액체-기체상 수소화분해에서 감소된 부산물 시클릭 아세탈 형성으로 인해 미국 특허 US2007/0230073호에서와 같은 폴리싱(polishing) 수소화를 필요로 하지 않음을 의미한다고 이야기하고 있다.

[0028] 그러나 본 출원인은 놀랍게도, 심지어 디알킬 숙시네이트의 수소화분해에 의해 생성된 미정제 1,4-부탄디올 스트림에서 낮은 수준의 시클릭 아세탈 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란이 존재하는 경우에도, 알칸올 및 가치있는 부산물 예컨대 γ-부티로락톤 및 테트라히드로푸란을 제거하기 위한 정제 이후 정제된 1,4-부탄디올에서 여전히 허용불가능하게 높은 수준일 수 있음을 밝혀냈다.

[0029] 본 발명의 바람직한 실시형태는, 선행기술의 상기 단점들 중 하나 이상을 극복하고자 한다. 특히, 본 발명의 바람직한 실시형태는, 낮은 수준의 시클릭 아세탈 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란과 함께 정제된 1,4-부탄디올의 개선된 제조 방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

[0030] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 정제된 1,4-부탄디올 스트림의 제조 방법으로서, 1,4-부탄디올, γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 알칸올을 포함하는 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 형성하기 위한 하나 이상의 혼합된 증기/액체상 반응 단계에서의 디알킬 숙시네이트의 수소화분해 단계 및 γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 알칸올 중 적어도 일부가 1,4-부탄디올로부터 제거되는, 정제 공정에 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 통과시키는 단계, 및 정제 공정이 1,4-부탄디올 및 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 중간 스트림이 촉매층 위에 통과되어 중간 스트림의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 감소시키는 폴리싱 섹션을 포함하는, 미정제 1,4-부탄디올 스트림보다 더 높은 농도의 1,4-부탄디올을 갖는 정제된 1,4-부탄디올 스트림을 정제 공정으로부터 회수하는 단계를 포함하는, 방법이 제공된다.

[0031] 본 발명이 유리할 수 있는 특정 방법은 혼합된-상 수소화분해, 예를 들어 국제공개 WO2013076747A1호에 개시된 혼합된 상 수소화분해를 포함하는 방법이다. 상기 혼합된 상 수소화분해 방법은, 수소화분해 생성물에서 낮은 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 수준으로 인해 유익한 것으로 선행기술에서 주장되어 왔다. 그러나, 본 출원인은 추가 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란이 1,4-부탄디올의 정제 동안 생성될 수 있고 본 발명의 방법이 이에 따라 혼합된 상 수소화분해 방법에 대한 가치있는 부가임이 밝혀졌다.

[0032] 디알킬 숙시네이트는 디알킬 말레에이트의 수소화에 의해 생성될 수 있다. 바람직하게는, 디알킬 말레에이트의 디알킬 숙시네이트로의 수소화는 수소화분해의 업스트림에서 하나 이상의 별도의 반응 단계로 수행된다. 바람직하게는 상이한 촉매는, 디알킬 말레에이트의 디알킬 숙시네이트로의 수소화 및 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 생성하기 위한 디알킬 숙시네이트의 수소화분해에 사용된다. 바람직하게는 반응 단계는 혼합된 증기/액체상 반응 단계이다. 즉, 반응 단계에서 조건은 혼합된 액체/증기상을 유지하기 위한 정도이다. 이는 예를 들어 조건 중 하나 이상 예컨대 수소 대 유기 공급물의 공급 비율, 압력 및 온도를 조절함으로써 달성될 수 있다. 그러나 일부 실시형태에서, 디알킬 말레에이트의 디알킬 숙시네이트로의 수소화는 디알킬 숙시네이트의 수소화분해와 동일한 하나 이상의 반응 단계로 수행될 수 있다. 상기 실시형태에서, 디알킬 말레에이트는 하나 이상의 반응 단계에 공급될 수 있고, 여기서 디알킬 말레에이트는 디알킬 숙시네이트로의 수소화를 거치고, 이는 이후 동일한 반응 영역에서 수소화분해를 거쳐 1,4-부탄디올과 함께, 전형적으로 공동-생성물 γ-부티로락톤 및 테트라히드로푸란을 형성한다. 따라서 디알킬 숙시네이트는 반응 단계에서 중간체로서 볼 수 있다. 바람직하게는 반응 단계는 혼합된 증기/액체상 반응 단계이다. 즉, 반응 단계에서 조건은 혼합된 액체/증기상을 유지하기 위한 정도이다. 이는 예를 들어 조건 중 하나 이상 예컨대 수소 대 유기 공급물의 공급 비율, 압력 및 온도를 조절함으로써 달성될 수 있다.

[0033] 예를 들어, 디알킬 말레에이트의 1,4-부탄디올로의 혼합된 상 수소화 및 수소화분해는, 디알킬 말레에이트가 촉매를 통해 수소화되어 디알킬 숙시네이트를 생성하는 제1 반응 단계 및 디알킬 숙시네이트가 전형적으로 공동-생성물 γ-부티로락톤 및 테트라히드로푸란과 함께 1,4-부탄디올로 추가로 수소화되는 제2 반응 단계를 포함할 수 있다. 바람직하게는 제2 반응 단계는 비록 일부 실시형태에서 촉매가 동일할 수 있기는 하지만, 제1 반응 단계와 상이한 촉매를 통해 수행된다. 예를 들어 제1 반응 단계에서 촉매는 예를 들어 탄소 또는 알루미나를 포함하는 지지체 상에 지지된 팔라듐을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제2 반응 단계에서 촉매는 구리, 예컨대 구리-크로마이트 촉매 또는 구리-아연 산화물 촉매를 포함할 수 있다. 각각의 반응 단계에서, 조건은 혼합된 액체/증기상을 유지하기 위한 정도이다. 이는 조건 중 하나 이상 예컨대 수소 대 유기 공급물의 공급 비율, 압력 및 온도를 조절함으로써 달성될 수 있다. 바람직하게는 제1 반응 단계는 제1 반응기에서 수행되고 제2 반응 단계는 제2 반응기에서 수행되지만, 일부 실시형태에서 2개의 단계는 예를 들어 둘 이상의 영역을 갖는 단일 반응기에서 수행될 수 있다.

[0034] 수소의 공급원, 전형적으로 수소 기체는, 전형적으로 수소화분해가 이루어지는 반응 단계에 첨가될 것이다.

[0035] 바람직하게는 폴리싱 섹션에서의 촉매층은 활성 금속을 포함하는 촉매를 포함한다. 활성 금속은 백금족 금속을 포함할 수 있다. 활성 금속은 니켈 또는 구리를 포함할 수 있다. 바람직하게는 활성 금속은 니켈, 구리, 팔라듐, 백금, 로듐 및 루테늄 중 적어도 하나를 포함한다. 바람직하게는 촉매는 지지체를 포함한다. 바람직하게는 지지체는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 아연, 크롬, 탄소 또는 이들의 혼합물 예컨대 실리카/알루미나 또는 지르코니아/알루미나를 포함한다. 일부 경우에, 실리카는 지지체의 열수 안정성을 개선시킬 수 있는, 지지체에 첨가될 수 있다.

[0036] 바람직하게는 중간 스트림은 촉매층 위에서 수소와 접촉된다. 수소는 예를 들어 수소 기체 스트림으로서 도입될 수 있다.

[0037] 바람직하게는 촉매층에서 수소 압력은 20 barg 내지 60 barg, 더 바람직하게는 30 barg 내지 50 barg, 가장 바람직하게는 약 40 barg이다. 바람직하게는 촉매층에서 온도는 40℃ 내지 160℃, 더 바람직하게는 80℃ 내지 120℃이다. 바람직하게는 중간 스트림은 물 또는 알칸올, 가장 바람직하게는 물을 추가로 포함하고, 중간 스트림은 촉매층 위에서 수소와 접촉된다. 바람직하게는 물 또는 알칸올은 중간 스트림의 0 중량% 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 보다 더 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%, 보다 더 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 10 중량% 내지 20 중량%의 양이다.

[0038] 따라서, 유리하게는, 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란은 가수분해된 후 수소화된다. 물은 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란으로서 가장 바람직하고, 이후 유리하게는 가수분해된 후 수소화되어 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 1 몰당 1,4-부탄디올 2몰을 회수한다. 물은 이후 증류에 의해 제거되고 재순환

될 수 있다.

[0039] 바람직하게는 폴리싱 섹션은 트리클(trickle) 층을 포함하고; 즉, 촉매층은 트리클 층이고, 더 바람직하게는 반응기는 각각의 촉매층 사이의 유동 분배기와 함께 다중 촉매층을 포함한다.

[0040] 바람직하게는 중간 스트림은 산을 포함한다. 산은 중간 스트림에 직접 첨가될 수 있다. 그러나, 바람직하게는 산은 산-형성 종을 중간 스트림에 첨가하거나, 가장 바람직하게는 중간 스트림으로부터 산-형성 종을 제거하지 않거나 완전히 제거하지 않음으로써 첨가된다. 바람직하게는 산-형성 종은 γ-부티로락톤이다. 예를 들어, 정제 공정은 γ-부티로락톤 생성물로서 미정제 1,4-부탄디올 스트림 중에 있는 γ-부티로락톤을 분리할 수 있는 한편, γ-부티로락톤의 일부는 분리되지 않고 남을 수 있고 중간 스트림에 포함될 수 있다. 산은 유리하게는 아세탈, 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란의 헤미-아세탈로의 가수분해를 촉진시킬 수 있고, 이는 이후 아세탈 그 자체보다 더 빠르게 수소화될 수 있다. 따라서 산의 존재는 속도-제한 단계로서 가수분해를 제거하고 전체 반응 속도를 개선시킬 수 있다. γ-부티로락톤으로부터 산을 형성하는 것은 별도의 산 스트림이 이후 공정에 산을 첨가하는 데 필요하지 않기 때문에 유리할 수 있다.

[0041] 바람직하게는 폴리싱 섹션은 정제 공정의 다운스트림 말단을 향해 배치된다. 이러한 방식으로, 폴리싱 섹션은 바람직하게는 수소화분해에서 형성된 또는 수소화분해에서 형성된 전구체로부터의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란, 및 또한 정제 공정에서 다른 방식으로 형성된 임의의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 제거한다. 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란은, 예를 들어 정제 공정에의, 특히 정제 공정의 진공 컬럼에의 공기의 유입으로 인해, 또는 디알킬 숙시네이트의 수소화분해로부터의 미세물의 존재 하에 촉매작용될 수 있는 1,4-부탄디올의 탈수소화에 의해 형성될 수 있다.

[0042] 바람직하게는 정제 공정은 적어도 하나 진공 증류 컬럼을 포함하고 폴리싱 섹션은 적어도 하나의 진공 증류 컬럼의 다운스트림에 배치된다.

[0043] 한 실시형태에서, 폴리싱 섹션은 정제 공정에서 마지막 장치일 수 있다. 상기 실시형태는 폴리싱 섹션이 폴리싱 섹션을 포함하지 않는 기존 정제 공정에 대해 개량된다는 점에서 유리할 수 있다.

[0044] 한 실시형태에서, 미정제 1,4-부탄디올 스트림은, 바람직하게는 테트라히드로푸란이 오버헤드 스트림에서 취출되고 및 γ-부티로락톤 및 1,4-부탄디올이 하부물 스트림에서 취출되도록 작동되는 미정제 컬럼에 통과될 수 있다. 오버헤드 스트림은 바람직하게는 THF 컬럼, 또는 그로부터 정제된 테트라히드로푸란이 바람직하게는 테트라히드로푸란 및 알칸올의 미정제 컬럼에 대한 재순환과 함께, 회수되는 컬럼에 통과된다. 바람직하게는 하부물 스트림은 경질물 컬럼에 통과되고, 여기서 알칸올은 바람직하게는 오버헤드 스트림에서 제거되고, γ-부티로락톤 및 1,4-부탄디올은 바람직하게는 중질물 컬럼에 통과되는 추가 하부물 스트림에서 취출된다. 중질물 컬럼에서, γ-부티로락톤 및 디메틸-숙시네이트는 바람직하게는 오버헤드에서 취해지고, 1,4-부탄디올은 바람직하게는 1,4-부탄디올 측면 배출물로서 취출되고 중질물은 바람직하게는 중질 하부물 스트림으로서 제거된다. 경질물 컬럼 및 중질물 컬럼 중 하나 또는 둘 모두는 바람직하게는 진공 증류 컬럼이다. γ-부티로락톤은 바람직하게는 γ-부티로락톤으로부터의 재순환을 위해 디메틸-숙시네이트를 분리하는 DMS 재순환 컬럼, 및 남은 중질 구성성분이 바람직하게는 제거되어, 전형적으로 γ-부티로락톤 중질물 컬럼으로부터의 측면 배출물로서 취해진 정제된 γ-부티로락톤 스트림을 형성하는 γ-부티로락톤 중질물 컬럼을 통해 정제된다. 1,4-부탄디올 측면 배출물은 바람직하게는 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란의 제거를 위해 폴리싱 섹션에 통과된다. 폴리싱 섹션으로부터 회수된 폴리싱된 1,4-부탄디올 스트림은 바람직하게는 BDO 생성물 컬럼에 통과되고 이로부터 정제된 1,4-부탄디올은 바람직하게는 측면 배출물로서 취해진다. 일부 실시형태에서 측면 배출물은 측면-스트리퍼 컬럼에 통과되어 정제된 1,4-부탄디올을 생성할 수 있다.

[0045] 바람직하게는 폴리싱 섹션은 중간 스트림에 물, 또는 일부 실시형태에서 알칸올을 첨가한 후, 중간 스트림을 수소를 포함하는 스트림과 함께 폴리싱 반응기에 통과시키는 것을 포함한다. 중간 스트림에 비해 감소된 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 갖는 폴리싱 반응기 유출물 스트림은 폴리싱 반응기로부터 취출된다. 물은 바람직하게는 물 스트리퍼 컬럼에서 폴리싱 반응기 유출물 스트림으로부터 제거되고, 바람직하게는 재순환된다. 물 제거 이후, 중간 스트림보다 더 낮은 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 갖는 폴리싱된 1,4-부탄디올 스트림이 수득된다.

[0046] 폴리싱 섹션의 실시형태에서, 중간 스트림은 바람직하게는 이것이 물과 혼합되는 공급 드럼(feed drum)에 공급된다. 공급 드럼으로부터, 중간 스트림은 바람직하게는 트리클 촉매층 및 더 바람직하게는 각각의 촉매층 사이의 흐름 분배기와 함께 다중 촉매층을 포함하는 폴리싱 반응기에 공급된다. 수소의 공급원, 바람직하게는 수소

기체를 포함하는 스트림은 또한 바람직하게는 폴리싱 반응기에 공급된다. 중간 스트림 및 수소 기체를 포함하는 스트림 둘 모두는 바람직하게는 폴리싱 반응기의 상부에서 또는 상부 근처에서 공급된다. 예를 들어, 스트림 둘 모두는 폴리싱 반응기의 헤드스페이스 또는 폴리싱 반응기의 최상부 촉매층 위에 공급될 수 있다. 감소된 함량의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 갖는 폴리싱 반응기 유출물 스트림은 폴리싱 반응기로부터 취출된다. 폴리싱 반응기 유출물 스트림은 바람직하게는 반응기의 하부에서 또는 하부 근처에서, 예를 들어 폴리싱 반응기의 최하부 촉매층 아래로부터 취출된다. 폴리싱 반응기 유출물 스트림은 바람직하게는 필터에 통과된 이후 녹-아웃(knock-out) 드럼에 통과된다. 녹-아웃 드럼으로부터, 액체 스트림은 바람직하게는 물 스트리퍼 컬럼에 공급되고, 이로부터 폴리싱된 1,4-부탄디올 스트림이 바람직하게는 물 스트리퍼 컬럼의 하부로부터 취출된다. 물 스트리퍼 컬럼으로부터의 오버헤드 스트림은 바람직하게는 물을 포함하고, 이는 바람직하게는 응축되고 공급 드럼에 재순환된다.

[0047] 폴리싱 섹션에 공급된 중간 스트림에서 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 농도는 디알킬-숙시네이트의 수소화분해로부터의 미정제 1,4-부탄디올 스트림에서의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 농도의 적어도 1.5배, 바람직하게는 적어도 2배이다. 따라서, 미정제 1,4-부탄디올 스트림에서 아세탈 수준은 허용가능한 것처럼 보일 수 있지만, 정제 공정에서 생성된 추가적 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란은, 본 발명의 폴리싱 섹션 없이, 정제된 1,4-부탄디올 스트림이 너무 높은 아세탈 수준을 가지도록 아세탈 수준을 상승시킬 수 있다. 따라서 본 발명은 디알킬-숙시네이트의 수소화분해의 다운스트림에서 아세탈 제거를 필요로 하지 않을 것으로 예상되지 않을 공정의 유의한 이점을 제공할 수 있다.

[0048] 바람직하게는 정제된 1,4-부탄디올 스트림은 0.15 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.8 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.6 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.4 중량% 미만의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함한다.

[0049] 디알킬 숙시네이트는 바람직하게는 C_1-C_6 알킬 기, 더 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 기를 포함한다. 특히 바람직한 것은 디메틸 숙시네이트 및 디에틸 숙시네이트, 더 바람직하게는 디메틸 숙시네이트이다. 디알킬 말레에이트는 바람직하게는 C_1-C_6 알킬 기, 더 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 기를 포함한다. 특히 바람직한 것은 디메틸 말레에이트 및 디에틸 말레에이트, 더 바람직하게는 디메틸 말레에이트이다.

[0050] 본 발명은 선행기술이 폴리싱 섹션을 필요로 하지 않음을 주장하는, 혼합된 상 수소화분해 공정을 사용하여 특히 유리할 수 있는 한편, 본 발명은 미정제 1,4-부탄디올 스트림 중의 낮은 수준의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 생성하는 것으로 드러난 다른 수소화분해 방법에 동등하게 적용가능할 수 있다. 본 발명자들은 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란이 단지 수소화분해의 부산물로서, 또는 수소화분해의 부산물로서 형성된 전구체의 결과물로서 생성되지만, 또한 정제 공정에서 이루어지는 추가 반응으로부터 형성된다는 점을 인식하였다. 따라서, 수소화분해에서 나오는 미정제 1,4-부탄디올 스트림 중의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 수준이 이미 허용가능하게 낮은 것으로 드러났더라도, 본 발명에 따른 폴리싱 섹션은 정제 공정에서 형성된 새로운 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 처리하는 데 여전히 유리하다. 따라서, 본 발명의 제2 양태에 따르면, 정제된 1,4-부탄디올 스트림의 제조 방법으로서, 1,4-부탄디올, γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란, 알칸올 및 0.15 중량% 미만의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 형성하기 위한 디알킬 숙시네이트의 수소화분해 단계 및 γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 알칸올 중 적어도 일부가 1,4-부탄디올로부터 제거되는, 정제 공정에 미정제 1,4-부탄디올 스트림을 통과시키는 단계, 및 정제 공정이 1,4-부탄디올 및 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 중간 스트림이 촉매층 위에 통과되어 중간 스트림의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 감소시키는 폴리싱 섹션을 포함하는, 미정제 1,4-부탄디올 스트림보다 더 높은 농도의 1,4-부탄디올을 갖는 정제된 1,4-부탄디올 스트림을 정제 공정으로부터 회수하는 단계를 포함하는, 방법이 제공된다.

[0051] 바람직하게는 미정제 1,4-부탄디올 스트림은 0.1 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.75 중량% 미만의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함한다. 미정제 1,4-부탄디올 스트림은 0.7 중량% 미만, 또는 0.6 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만, 또는 0.4 중량% 미만, 또는 0.3 중량% 미만, 또는 0.2 중량% 미만의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함할 수 있다. 상기 낮은 수준은 문면상 최종 생성물 중 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 수준에 문제가 없을 것임을 시사할 것이나, 본 발명자들은 새로운 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란이 정제 공정에서 형성될 수 있고 본 발명에 따른 폴리싱 섹션을 포함하는 정제 공정이 이에 따라 여전히 유리할 수 있음을 인식하였다.

[0052] 중간 스트림 중의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 농도는 디알킬-숙시네이트의 수소화분해로부터의 미

정제 1,4-부탄디올 스트림 중의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 농도의 적어도 1.5배, 바람직하게는 적어도 2배일 수 있다. 예를 들어, 중간 스트림은 적어도 0.2 중량%, 더 바람직하게는 적어도 0.25 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 0.3 중량%의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함할 수 있다.

[0053] 바람직하게는 중간 스트림은 촉매층 위에서 수소와 접촉된다. 수소는 예를 들어 수소 기체 스트림으로서 도입될 수 있다.

[0054] 바람직하게는 촉매층에서 수소 압력은 20 barg 내지 60 barg, 더 바람직하게는 30 barg 내지 50 barg, 가장 바람직하게는 약 40 barg이다. 바람직하게는 촉매층에서 온도는 40℃ 내지 160℃, 더 바람직하게는 80℃ 내지 120℃이다.

[0055] 바람직하게는 중간 스트림은 물 또는 알칸올, 가장 바람직하게는 물을 추가로 포함하고, 중간 스트림은 촉매층 위에서 수소와 접촉된다. 바람직하게는 물 또는 알칸올은 중간 스트림의 0 중량% 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 보다 더 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%, 보다 더 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 10 중량% 내지 20 중량%의 양이다.

[0056] 바람직하게는 중간 스트림은 산을 포함한다. 산은 중간 스트림에 직접 첨가될 수 있다. 그러나, 바람직하게는 산은 산-형성 종을 중간 스트림에 첨가하거나, 가장 바람직하게는 중간 스트림으로부터 산-형성 종을 제거하지 않거나 완전히 제거하지 않음으로써 첨가된다. 바람직하게는 산-형성 종은 γ-부티로락톤이다. 예를 들어, 정제 공정은 γ-부티로락톤 생성물로서 미정제 1,4-부탄디올 스트림 중에 있는 γ-부티로락톤을 분리할 수 있는 한편, γ-부티로락톤의 일부는 분리되지 않고 남을 수 있고 중간 스트림에 포함될 수 있다.

[0057] 바람직하게는 폴리싱 섹션은 정제 공정의 다운스트림 말단을 향해 배치된다. 이러한 방식으로, 폴리싱 섹션은 바람직하게는 수소화분해에서 형성된 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 및 또한 정제 공정에서 형성된 임의의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 제거한다. 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란은 수소화분해에서 형성된 전구체로부터 정제 공정에서 형성될 수 있지만, 추가 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란은 또한 예를 들어 정제 공정에의, 특히 정제 공정의 진공 컬럼에의 공기의 유입으로 인해, 또는 디알킬 숙시네이트의 수소화분해로부터의 미세물의 존재 하에 촉매작용될 수 있는 1,4-부탄디올의 탈수소화에 의해 정제 공정에서 형성될 수 있다. 상기 추가 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 중 적어도 일부는 유리하게는 폴리싱 섹션에서 제거된다.

[0058] 바람직하게는 정제 공정은 적어도 하나 진공 증류 컬럼을 포함하고 폴리싱 섹션은 적어도 하나의 진공 증류 컬럼의 다운스트림에 배치된다.

[0059] 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란의 양은 상기 기재된 피크 아세탈 시험을 사용하여 측정된다. 피크 아세탈 시험은 120℃에서 측정하고자 하는 스트림으로부터의 경질물의 제거 및 3시간 동안 160℃에서의 추가 가열을 포함한다. 이소맨틀 가열기, 둥근 바닥 플라스크, 컨덴서 및 수집 용기를 사용하여 수행될 수 있는 가열은 대기압에서 질소 블랭킷 하에 수행된다. 잔류물은 이후 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 측정하기 위해 기체 크로마토그래피에 의해 분석된다. 절차는 스트림에서 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란의 전구체의 반응을 허용한다. 산업용 1,4-부탄디올 시설에서, 전구체는 반응하여 정제된 1,4-부탄디올 스트림이 회수될 때까지 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 형성할 것이고, 이에 따라 피크 아세탈 시험은 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 또는 측정되는 스트림에 이미 존재하는 전구체에 기인하는 최종 1,4-부탄디올 생성물에서 예상되는 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란의 양을 측정한다. 선행기술에서, 시험은 때때로 이에 따라 미정제 수소화분해 생성물이 표준 증류 시스템에 의한 정제에 적용된 경우 최종 생성물 1,4-부탄디올 스트림에서 가능한 최대 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 나타내는 것으로 제안되었다. 그러나, 상기 제시된 바와 같이, 본 발명자들은 새로운 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란이 예를 들어 공기 유입 또는 촉매 미세물로 인해 정제 공정 동안 형성되고, 심지어 피크 아세탈 시험이 허용가능한 것으로 드러날 미정제 1,4-부탄디올 스트림 중 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 수준을 보고하는 경우, 최종 생성물은 본 발명이 사용되지 않는 한 허용불가능한 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 수준을 함유할 수 있음을 인식하였다.

[0060] 본 발명의 제2 양태의 방법은 추가적으로 또는 대안적으로 예를 들어 본 발명의 제1 양태와 관련하여, 상기 기재된 임의의 특징을 포함할 수 있다.

[0061] 본 발명의 한 양태와 관련하여 기재된 특징은 본 발명의 또 다른 양태에 동등하게 적용가능할 수 있음이 인식될 것이다. 예를 들어, 본 발명의 제1 양태와 관련하여 기재된 특징은 본 발명의 제2 양태에 동등하게 적용가능할

수 있으며, 그 반대도 마찬가지이다. 일부 특징은 본 발명의 특정 양태에 적용 가능하지 않을 수 있으며, 본 발명의 특정 양태로부터 배제될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0062] 본 발명의 실시형태는 이제 첨부된 도면을 참조로 하여, 어떠한 제한적 의미도 없이 예시로서 기재될 것이다:

도 1은 본 발명의 실시형태를 포함하는 방법의 예시적 다이어그램이고;

도 2는 도 1의 방법에서 사용하기에 적합한 폴리싱 섹션의 예시이고;

도 3은 실험 1, 실험 2, 실험 3의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 도 1에서 디알킬 말레에이트의 공급물은 제1 반응기(1)에 공급되고, 이에 수소(29)가 또한 공급된다. 디알킬 말레에이트 중 적어도 일부는 제1 반응기(1)에서 디알킬 숙시네이트로 수소화된다. 디알킬 숙시네이트를 포함하는 스트림(11)은 제1 반응기(1)로부터 취출되고 추가 수소(30)가 또한 공급되는 제2 반응기(2)에 공급된다. 제2 반응기(2)에서, 디알킬 숙시네이트 중 적어도 일부는 수소화분해에 의해 1,4-부탄디올로 전환된다. 이러한 실시형태에서, 반응기(1) 및 반응기(2) 둘 모두는 혼합된 증기/액체상에서 작동되지만, 다른 실시형태에서 이는 증기상 또는 액체상에서 작동될 수 있다. 다른 실시형태에서, 오로지 하나의 반응기만이 존재할 수 있다. 상기 실시형태에서, 하나의 반응기에 대한 공급물은 예를 들어 숙신산으로부터 생성된 디알킬 숙시네이트를 포함할 수 있거나, 이는 예를 들어 말레산 무수물로부터 생성된 디알킬 말레에이트를 포함할 수 있다. 이것이 디알킬 말레에이트를 포함하는 경우, 하나의 반응기에서 반응물은 디알킬 말레에이트의 디알킬 숙시네이트로의 수소화 및 디알킬 숙시네이트의 1,4-부탄디올로의 후속 수소화분해 둘 모두를 포함할 것이다. 다른 실시형태에서, 수소는 제1 반응기(1)만에 공급될 수 있거나, 제2 반응기(2)에 공급된 수소는 제1 반응기(1)로부터 회수된 수소의 적어도 일부일 수 있다. 1,4-부탄디올, γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 알칸올을 포함하는 미정제 1,4-부탄디올 스트림(12)은 제2 반응기로부터 회수되고 정제 공정에 통과된다. 미정제 1,4-부탄디올 스트림(12)은 테트라히드로푸란이 오버헤드 스트림(14)에서 취출되고 및 γ-부티로락톤 및 1,4-부탄디올이 하부물 스트림(17)에서 취출되도록 작동되는 미정제 컬럼(3)에 공급된다. 오버헤드 스트림(14)은 전형적으로 하나 이상의 컬럼을 포함하는 THF 분리 장치(4)에 통과되고, 그로부터 정제된 테트라히드로푸란(16)이 테트라히드로푸란 및 알칸올의 미정제 컬럼(3)에 대한 재순환(15)과 함께 회수된다. 하부물 스트림(17)은 경질물 컬럼(5)에 통과되고, 여기서 알칸올은 오버헤드 알칸올 스트림(18)에서 제거되고, γ-부티로락톤 및 1,4-부탄디올은 중질물 컬럼(6)에 통과되는 추가 하부물 스트림(19)에서 취출된다. 중질물 컬럼(6)에서, γ-부티로락톤 및 디메틸-숙시네이트는 미정제 γ-부티로락톤 스트림(20)에서 오버헤드에서 취출되고, 1,4-부탄디올은 1,4-부탄디올 측면 배출물(25)로서 취출되고 중질물은 중질 하부물 스트림(24)으로서 제거된다. 이러한 실시형태에서, 경질물 컬럼(5) 및 중질물 컬럼(6)은 진공 증류 컬럼이다. 미정제 γ-부티로락톤 스트림(20)에서 γ-부티로락톤은, 디메틸-숙시네이트를 DMS 재순환물(21)로 분리하는 DMS 재순환 컬럼(7), 및 나머지 중질 구성성분이 제거된 중질물 스트림(31)으로서 제거되는 γ-부티로락톤 중질물 컬럼(8)을 통해 정제된다. 정제된 γ-부티로락톤 스트림(23)은, γ-부티로락톤 중질물 컬럼(8)으로부터의 측면 배출물로서 취해진다. 1,4-부탄디올 측면 배출물(25)은 1,4-부탄디올 및 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 중간 스트림이 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란의 제거를 위해 촉매층 위에 통과되는 폴리싱 섹션(9)에 공급물 스트림으로서 통과된다. 적합한 폴리싱 섹션(9)의 예시적 실시형태는 아래에서 및 도 2에서 기재된다. 폴리싱 섹션(9)로부터 회수된 폴리싱된 1,4-부탄디올 스트림(26)은 그로부터 정제된 1,4-부탄디올 스트림(27)이 측면 배출물로서 취해지는 BDO 생성물 컬럼(10)에 통과된다. 일부 실시형태에서 측면 배출물은 측면-스트리퍼 컬럼에 통과되어 정제된 1,4-부탄디올을 생성할 수 있다. 대안적으로 일부 실시형태에서 BDO 생성물 컬럼(10) 이전에 1,4-부탄디올 예비-컬럼이 존재할 수 있다. 정제된 1,4-부탄디올 스트림(27)은 미정제 1,4-부탄디올 스트림(12)보다 더 높은 농도의 1,4-부탄디올을 갖는다. 1,4-부탄디올 측면 배출물(25)은, 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란이 미정제 컬럼(3), 경질물 컬럼(5) 및 중질물 컬럼(6) 중 하나 이상에서 형성되기 때문에, 미정제 1,4-부탄디올 스트림(12)보다 더 높은 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 갖는다. 폴리싱 섹션(9)은 유리하게는 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 다시 허용가능한 수준으로 감소시켜, 정제된 1,4-부탄디올 스트림(27)이 1,4-부탄디올 측면 배출물(25)에서의 것보다 더 낮고 1,4-부탄디올의 원하는 다운스트림 용도를 위한 사양을 충족시키는 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 농도를 갖는다. 도 1의 실시형태에서, 폴리싱 섹션(9)은 BDO 생성물 컬럼(10) 앞에 있다. 그러나, 폴리싱 섹션(9)은 정제 공정의 다른 지점에 있을 수 있고,

예를 들어 BDO 생성물 컬럼(10)의 다운스트림에 있을 수 있다. 상기 배열은 특히 폴리싱 섹션(9)이 시설에 대해 개량되는 경우 특히 유리할 수 있다.

[0064] 도 1과 관련하여 상기 기재된 방법에서 사용하기에 적합한 폴리싱 섹션(9)의 실시형태는 도 2에 예시된다. 폴리싱 섹션(9)의 다른 배열이 또한 가능하다는 것이 인식될 것이다. 도 2에서, 1,4-부탄디올 및 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 1,4-부탄디올 측면 배출물(25)은, 폴리싱 섹션(9)에 공급물 스트림으로서 공급된다. 폴리싱 섹션(9)에서, 1,4-부탄디올 측면 배출물(25)은 이것이 물 스트림(45)과 혼합되는 공급 드럼(40)에 공급된다. 공급 드럼(40)으로부터의 중간 스트림(46)은 각각의 층 사이에 흐름 분배기를 갖는 다중 촉매층을 포함하는 폴리싱 반응기(41)에 공급된다. 수소 기체를 포함하는 수소 공급물 스트림(53)은 또한 폴리싱 반응기(41)에 공급된다. 공급 드럼(40)으로부터의 중간 스트림(46) 및 수소 공급물 스트림(53) 둘 모두는 폴리싱 반응기(41)에서 최상부 촉매층 위에서 폴리싱 반응기(41)의 상부 근처에서 공급된다. 감소된 함량의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 갖는 폴리싱 반응기 유출물 스트림(47)은, 폴리싱 반응기(41)에서 최하부 촉매층 아래에서 폴리싱 반응기(41)의 하부 근처에서 취출된다. 폴리싱 반응기 유출물 스트림(42)은 필터(42)를 통해 통과되어, 여과된 폴리싱 반응기 유출물 스트림(48)을 형성하고, 이는 녹-아웃 드럼(43)에 통과된다. 녹-아웃 드럼(43)으로부터, 액체 스트림(49)은 그 하부로부터 폴리싱된 1,4-부탄디올 스트림(26)이 취출되는 물 스트리퍼 컬럼(44)에 공급된다. 폴리싱된 1,4-부탄디올 스트림(26)은 1,4-부탄디올 측면 배출물(25)보다 더 낮은 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 갖는다. 물 스트리퍼 컬럼(44)으로부터의 오버헤드 물 스트림(50)은 응축되고, 공급 드럼(40)에 재순환(52)되고, 퍼지(51)는 정제 공정에서 업스트림 지점에 재순환된다.

[0065] 실험

[0066] 실험 1

[0067] 500 ml 반응 용기에 400 g의 미정제 수소화 생성물을 충전하였다. 반응 용기를 불활성 질소 분위기 하에 120℃로 가열하고 경질 구성성분을 증류에 의해 제거하였다. 장치를 이후 추가 손실이 발생하지 않을 수 있음을 보장하기 위해 환류 방식으로 작동하도록 변경하고, 온도를 그 지점에서 샘플이 시간 경과에 따라 취해지고 GC에 의해 아세탈 함량에 관해 분석되는 160℃로 증가시켰다.

[0068] 이러한 시스템을 위한 최대 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 수준은 1800 ppm인 것으로 밝혀졌다. 이 실험의 그래픽적 요약은 도 3에서 볼 수 있다.

[0069] 실험 2

[0070] 공기를 질소 대신 사용하여 실험 1을 반복하였다. 결과는 시험의 처음 45분에 걸쳐 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 형성 속도가 질소를 사용한 경우와 일치하였음을 나타냈다. 그러나, 초기 아세탈 전구체는 제1 실험에 의해 나타난 바와 같이 소모되므로, 공기의 존재는 시험이 진행됨에 따라 아세탈의 유의한 증가를 야기하였다. 실험 1과 비교된 이 실험의 요약은 도 3에서 볼 수 있다.

[0071] 실험 3

[0072] 약 10 중량%의 분말화 수소화 촉매가 반응기에 첨가된 것을 제외하고는 실험 1을 반복하였다. 시간 경과에 따른 샘플의 분석은, 높은 수준의 촉매 미세물이 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란의 형성을 촉진시켰음을 시사한다. 실험 1과 비교된 이 실험의 요약은 도 3에서 볼 수 있다.

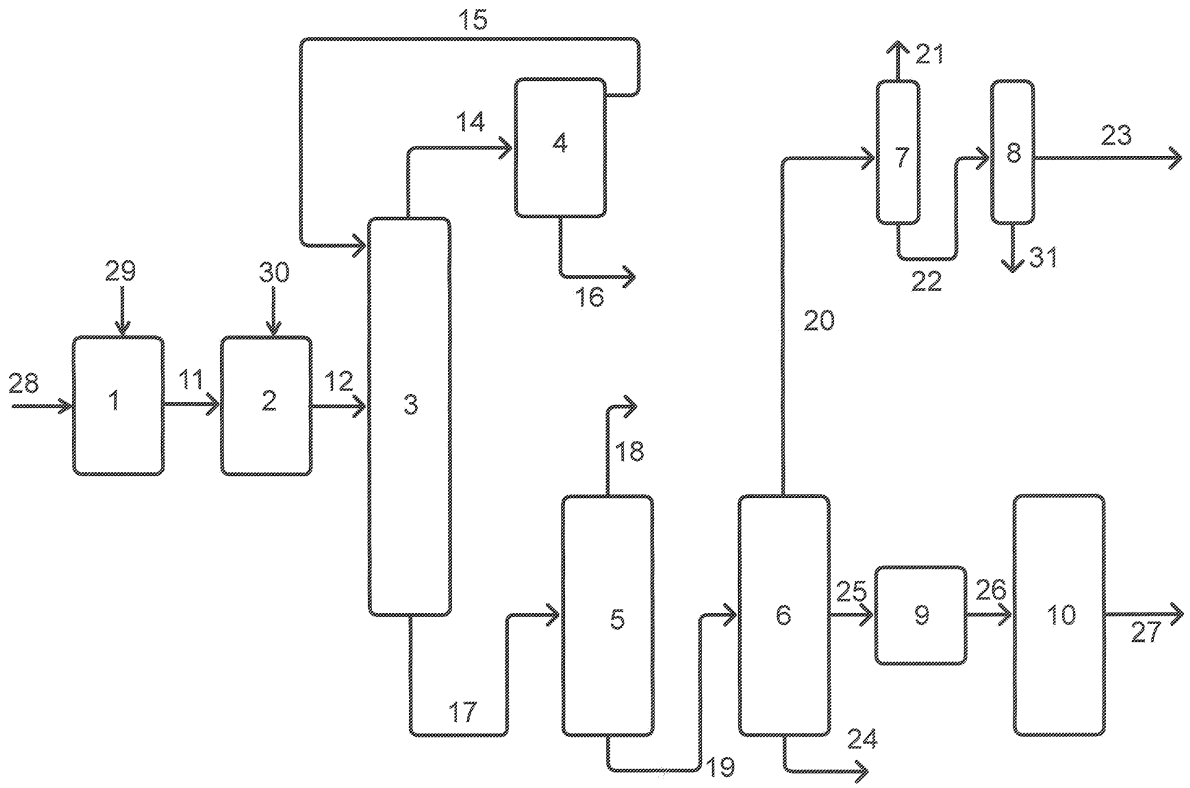
[0073] 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 수준이 1,4-부탄디올 생성물의 정제 동안 증가할 수 있는 두 가지 메커니즘을 입증한다. 결과로서, 심지어 피크 아세탈 시험에서 측정된 경우를 포함하여, 허용가능하게 낮은 수준의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 갖는 것으로 드러난 미정제 1,4-부탄디올 스트림은, 놀랍게도 정제된 1,4-부탄디올 스트림 중의 과도한 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 야기할 수 있다. 본 발명은 1,4-부탄디올 및 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 포함하는 중간 스트림이 촉매층 위에 통과되어 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 함량을 감소시키는 폴리싱 섹션을 포함하는 것에 의해 이러한 문제를 경감시킨다. 상기 폴리싱 섹션의 포함은, 미정제 1,4-부탄디올 스트림이 허용가능하게 낮은 수준의 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란을 갖는 것으로 드러난 경우, 특히 추가적인, 명백하게 불필요한 장비가 자본 및 운영 비용을 증가시킬 수 있기 때문에 직관에 반대된다. 그러나, 본 출원인은 실험 1 내지 실험 3에 의해 입증된 바와 같이, 2-(4'-히드록시부톡시)-테트라히드로푸란 수준은 정제 동안 증가할 수 있고, 본 발명의 폴리싱 섹션의 포함은 이에 따라 유리할 수 있음을 인식하였다. 예를 들어, 폴리싱 섹션의 비용은 정제 공정에의 공기 또

는 미세물의 원치않는 유입이 없는 것을 보장하는 데 필요한 측정 비용과 비교했을 때 선호될 수 있다.

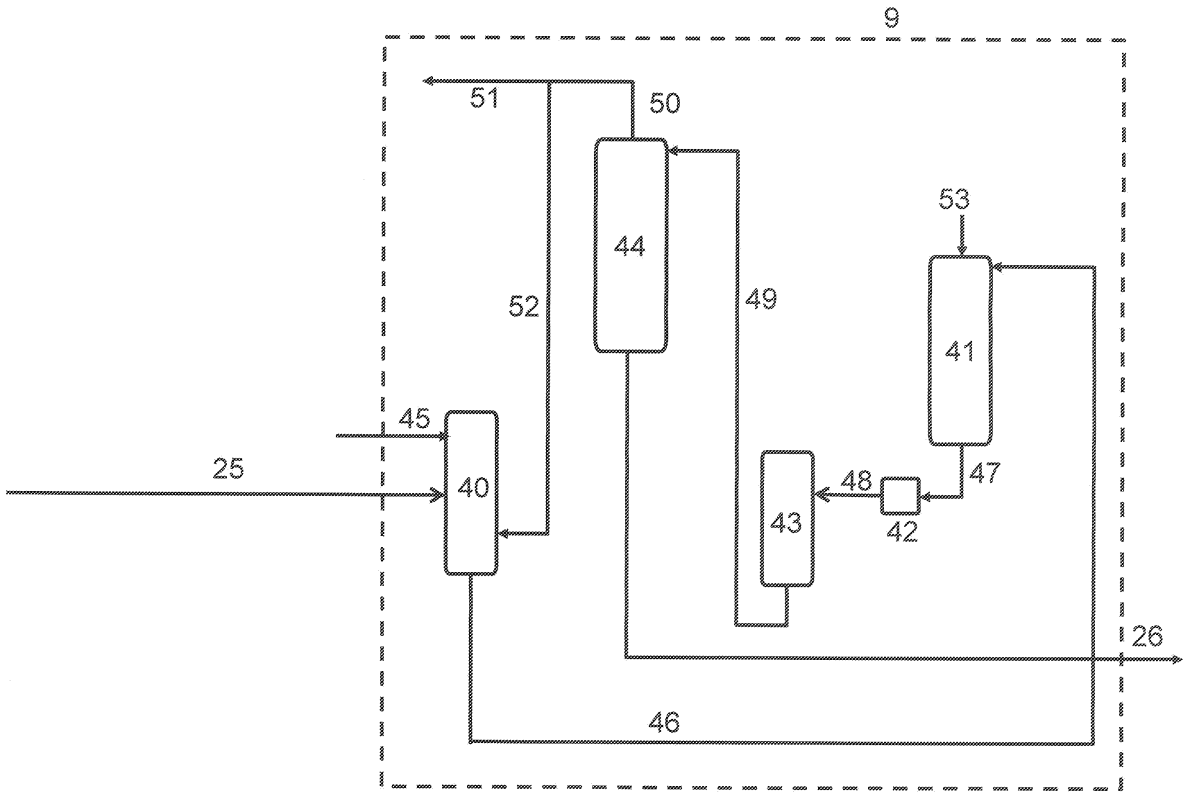
[0074] 상기 실시형태는 어떠한 제한적 의미도 없이 오로지 예로서 기재되었으며, 첨부된 청구범위에 의해 정의되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변경 및 수정이 가능함이 당업자에 의해 이해될 것이다. 예를 들어, 상이한 분리 순서, 또는 상이한 컬럼 수가 정제 공정에서 가능하고, 정제 공정 내의 폴리싱 섹션의 위치는 변경될 수 있다.

도면

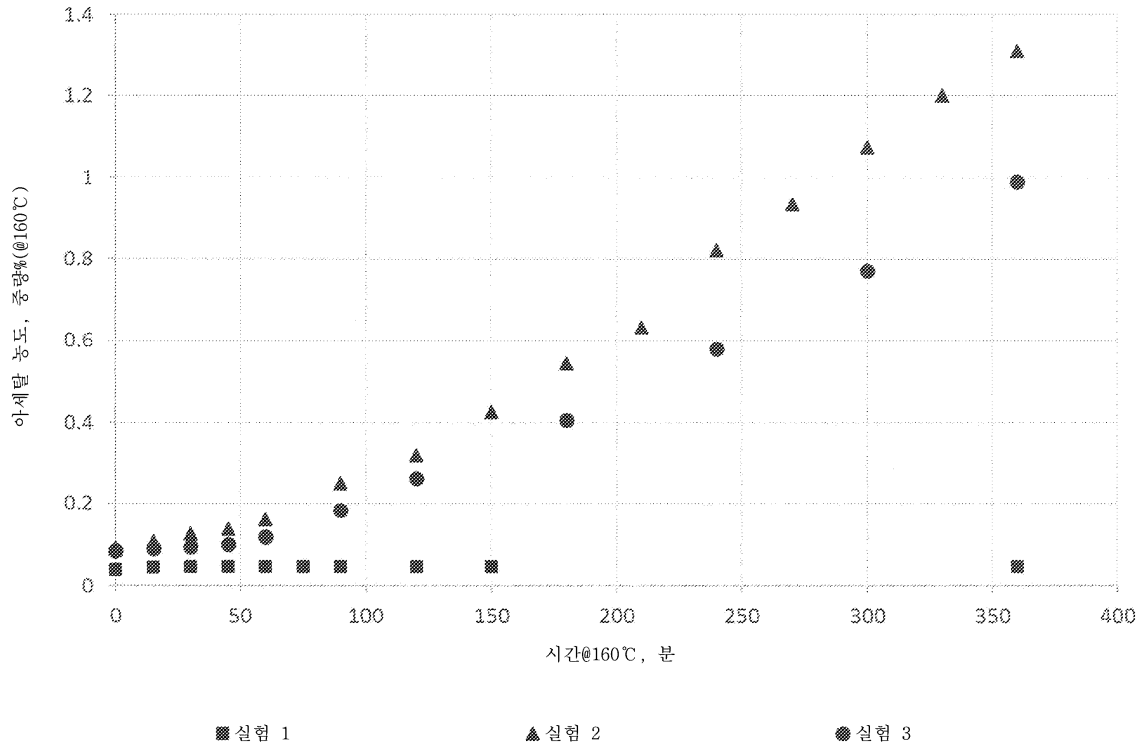
도면1



도면2


9
51
50
53
44
52
49
41
45
25
40
48
47
43
42
26
46

도면3


1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
아세탈 농도, 중량%(@160℃)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
시간@160℃, 분
실험 1
실험 2
실험 3