

(19) (KR)
(12) (A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C07C 29/149
C07C 29/132
C07C 31/20

(11)
(43)

10-2005-0007603
2005 01 19

(21)	10-2004-7020099		
(22)	2004 12 10		
	2004 12 10		
(86)	PCT/EP2003/006100	(87)	WO 2003/104175
(86)	2003 06 11	(87)	2003 12 18

(30)	10225929.1	2002 06 11	(DE)
------	------------	------------	------

(71)	-67056	- -	38
------	--------	-----	----

(72)	'		
	67549	10	
	'		
	67117	2	
	'		
	67591	25	
	'		
	67063	- -	11
	'		
	55276	- -	115
	'		
	68165	12	
	'		
	69121		98
	'		
	67251		9
	'		
	67067	- -	7
	'		
	67117		43

(74)

:

(54)

2

C₄- () (a) C₄-² 1,4-
 0 300 2 60 1 (b) (a) (b) 150 240
 0.3 0.2 % (c) (b) 15 100 2 1,4-
 15 (d) (e) 95 % 5
 95 %, 10 80 % CuO 5 %, 5 95 %, 20 90
 % 가

1,4- , , , 가
 가 1 2 가

MA (SA) (GBL)
 가 (THF), n- (BuOH) () n-
 . GBL (BDO) GBL THF가 BDO GBL . BDO가
 THF (MA) 가 (GBL) (氣相) GBL BDO 가 . MA
 가 가

가 GBL BDO -
 MA 가 MA 가

MA (THF)
 EP-A 0 322 140 MA SA 가 A, A,
 THF GBL B , 90 95 % THF Ag Au 20 . 40 (bar) GBL THF
 VA, , B MA

US 4,965,378 US 5,072,009 가 , 가 Si, Ge, Sn Pb
 가 THF (95 31.4 %)가

EP-A 0 404 408 US 5,072,009 M
 A
 GBL .2 GBL
 THF 가
 US 5,149,836 1 MA
 (crude) GBL THF THF
 WO 99/38856 MA 92 96 % GBL 가
 EP-A 638 565 78 % CuO, 20 % Cr₂O₃ 2 % SiO₂
 MA - - , GBL 98 %
 MA (chromium-free)
 GB-A 1 168 220 MA SA - GBL GBL
 GBL 94 %가 MA
 DE-A 2 404 493 MA, SA, - - -
 WO 91/16132 150 350 400 , Al₂O₃, ZnO Cu
 O (on
 -stream time) 가 MA GBL
 CuO ZnO 가 US 6,297,389 MA
 92 96 % MSA GBL MA
 WO 95/22539 , MA MA () SA
 GBL 99 % GBL
 WO 99/35136 1 MA
 GBL THF 2
 WO 97/24346 MA GBL 92 % -
 GBL BDO
 DE-A 1 277 233 가
 GB-A 1 230 276 180 230 - GBL B
 DO
 DE-A 2 231 986 가 , , , , ,
 가 가 , , , , ,
 DE-A 2 501 499 BDO , GBL,
 (170) , -

Pd J01121-228-A

(Dasunin, Maeva, Z. Org. chim. 1 (1965), No. 6, p996-1000, JA 5366/69, JA 7 240770, J4 9024-906, J49087-610) GBL BDO

GBL US 4,652,685
 . 41 , 60 68 % BDO 92 97 %가
 US 5,406,004 US 5,395,990 GBL 150 350 10.3
 138 가
 GBL BDO
 CuO ZnO 가 WO 82/03854 . 28.5 217
 BDO 98.4 %가 GBL
 0 318 129 가 US 4,797,382, US 4,885,411 EP-A
 GBL
 A - 1 6 %가 GBL US 5,030,773
 가 가 MA GBL 가
 가 BDO 11 % GBL 17 %가
 JP-A 0 634 567 (250) GBL BDO
 BDO WO 99/35113
 2 3 GBL THF . GBL 3 BDO
 250 WO 99/35114 GBL, BDO 60 100 180
 GBL BDO WO 99/52845 가 가
 EP-A 0 382 050 GBL
 MA BDO
 DE 2 845 905 가
 MA 250 350
 MA BDO THF
 EP-A 0 373 947 . MA GBL , MA 1,4- MA가

THF BDO

CN-A 1 113 831, CN-A 1 116 615, CN-A 1 138 018 CN-A 1 047 328
. CN-A 1 137 944 , , , .

CN-A 182 639 , , , 가 GBL MA

CN-A 182 732 200 250 30 70 MA
BDO . MA

MA BDO

MA , DE-A 2 455 617 BDO 3 1 GBL
GBL SA . 2 (80 200)
SA GBL GBL , , GBL
GBL 3 -

US 4,301,077 MA BDO

DE-A 3 726 510 MA ,

JO 2025-434-A - 가 , MA 40
53.3 % , GBL 40.2 % 2

EP-A 373 946 - - MA BDO

BDO THF JO 2233-627-A (- -), JO 2233-630-A ()
, MA BDO THF BDO가 .
, 가 JO-A 2233-632 .

EP-A 431 923 1 MA GBL THF , 2
BDO THF 2

US 5,196,602 2 MA SA () GBL MA , 2 Ru-
BDO . 1

) , MA , n- MA (, MA ,

가 MA가 , 가 ,
가 , 100

322 140, WO 91/16132 DE-A 240 44 93

MA

WO 92/43234 30

BDO GBL THF 150 300 5 100
 (Journal of Catalysis 150, pp. 177-185 (1994))
 Cu/Mn/Ba/Cr Cu/Zn/Mg/Cr
 MA 가

WO 99/35139 (Cu-Zn), WO 95/22539 (Cu-Zn-Zr) US 5,122,49
 5 (Cu-Zn-Al)
 GBL, THF () BDO MA

MA BDO BDO 가
 THF

BDO MA GBL MA 가 2
 BDO

1 GBL MA WO 97/43234
 BDO 가

MA 1
 MA BDO BDO 가 THF

(a) C₄ - 200 300 2 60 1

(b) (a)

(c) (b) 150 240 15 100 2
 1,4-

(d)

(e)

%, 5 95 %, 20 90 % 5 95 %, 10 80 % CuO 5
 1 2

C₄ - () 2 - 1,4-

BDO

가 ,

SA (c)
DO

가

BDO

SA
B

1 (a)

SA

SA

MA

n-

MA

가

MA

MA

, C₄- (n- , C₄-)

n-

n-

(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6 , , -

)

MA

30

() 20 160 , 30 80

가

(i)

() (,) , ()

.3가

가

MA

150 400

140

(,) , C₁-C₁₈- 가 , n-

(,) , -C₁-C₄- (, n-

-2,3-

-1,4-

-C₁-C₄-

(

C₁-C₄-

(14 30

-2,3-

-1,4-

(

),

)가

MA 5 400 g/

(offgas)

MA가

MA

10 %

MA,

MA가

MA

(

MA (crude MA)

MA가 H₂/MA 20 400
 MA- n-
 % 0.01 MA MA 0.01 1 %, 0.1 1 %, 0.1 0.8
 0.01 1 %, 0.05 0.3 % MA
 가 , MA , 0.1 %, 0.5
 가 / MA 1
 1 SA 가 가 SA
 SA , 가 SA 2
 0.3 0.2 % SA 1 %
 가 , SA가 2 2
 GBL 2
 10 60 1
 2 GBL 가 2 1 GBL
 1 GBL- 2 , 2
 , 1
 2 10 60
 THF n-
 BDO 2 GBL -BDO 1 () 2 ,
 2
 1 1 200 300 , 235 270 1
 245 280 가 , 가 210 310 ,
 가 ,

. 가 5 30 , 5 15 , 5 10
 가 , GBL BDO . MA가 , SA
 () SA
 MA가 BDO 가 가
 . THF, n- n- , 가 가가 .
 2 () 150 260 , 175 225 , 180
 200 가 BDO . GBL
 , BDO GBL GBL BDO 가 , THF, n- n-
 가가 .
 가 110 , 40 , 20
 가 (BDO+GBL) .
 1 2 60 MA , 2 20 GBL , THF 5 15
 .
 2 15 100 , 35 80 , 50 70
 2 GBL , GBL BDO 가 .
 1 0.02 1, 0.05 0.5 kg / .
 SA MA 1 가 2 0.02 1.5, 0.1 1
 kg / 가 가 GBL
 / 가 5 , 20 600 / 가
 20 200, 40 150 1 / ,
 . 가 50 100 .
 / , , 가 1 2
 . , , 가 , ,
 n- , 가 , ,
 .
 20 45 THF, 0 60 ,
 .
 가 , 1 2 , , 2 ,
 . 1 2 ,
 가 가 .
 가

DO THF가 .

MgO, CaO, SrO, BaO Mn₂O₃, ZnO, MgO, CaO, SrO BaO ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, ZnO/Al₂O₃ SiO₂, TiO₂, ZrO₂

1:1 SiO₂ MgO, CaO () ZnO 100:1 1:2 ZnO/Al₂O₃ 200:1

95 %, 5 95 %, 15 80 % , 5 %
 5 95 %, 20 85 %

가

가 1 14 (IUPAC IA A IB B)
 가 Pd 1 %, 0.5 %, 0.2 % 가

가 () 가 , 0 10 % 가

가

MA C₄-
 / 가 가 가 / ,
) (가 100 350) 가 (가)

(spall) BET (ribbed) 10 300 m²/g, 15
 m²/g, 175 m²/g, > 1 m²/g, > 2 m²/g (N₂O) > 0.2

0 nm 0.01 ml/g, > 100 nm 0.025 ml/g, > 200 nm >5
 0.05 ml/g . > 4 nm > 50 nm (macropore)
 > 10 %, > 20 %, > 30 % 가 4 nm DIN 66133 300 μm 가 (mercury intru
 sion) 가 () 가

BL , THF, BDO G

< 1ss>

a)

b)

180 가 ,
1

[1]

()	(l/h, STP)	(l/h, STP)
120	10	550
30	25	400
15	60	100
180	60	0

c)

MA 가 (245) MA 가 GBL,

< 1d>

d) n-

1b 1b 1a 220 ml 130 ml

500 ppm, 1000 1500 ppm 100 ppm n-

()

2

< 1>

a)

50 pH 6.2
 CuO 70 % ZnO 30 %
 300 3 % 가 3 mm

b)

1 180 가 ,

< 1 >

()	(l/h, STP)	(l/h, STP)
120	10	550
30	25	400
15	60	100
180	60	0

c)

MA 가 (245) MA 가 GBL,

255 , 5 0.27 kg/L cat h MA 85:1, GBL 91
 %, THF 5 %, BDO 1 % BSA 1 %

< 2 >

a)

50 pH 6.8 (100 %
) ZnO 64 % Al₂O₃ 36 %
 1 425
 가 70 (가 CuO 16.6 % ZnO 83.4 %)
 pH 가 2 70 pH 7.4
 1 가 430 1.5 % , 5
 % 가 1.5 mm, 1.5 mm 1 330
 가 50 N CuO 66 %/ZnO 24 %/Al₂O₃ 5 %/Cu 5 %

b)

1b

c)

1c

2a

220 ml

130 ml

1b

SA 50 % 1 MA . 180
 , 60 , 0.15 kg/L cat h (: GBL , 200 : 1) , BDO 87 %, GBL 7 %, THF 5 %

(57)

1.

(a) C₄ - 200 300 2 60 1

(b) (a) , 0.3 0.2 %

(c) (b) - 150 240 15 100 2
 1,4-

(d) , ,

(e) , ,

%, 5 , 95 %, 20 90 % 95 %, 10 80 % CuO 5
 1 , 2

C₄ - () 2 - 1,4-

2.

1 , 1 가 235 270 , 2 가 175 22
 5 , 180 200 .

3.

1 2 , 1 가 210 310 , 245 280 ,
 가 5 10 5 30 , 5 15 ,

4.

1 3 , 1 2 20 , 5 15 ,
 2 35 80 , 50 70 .

5.

1 4 , 1 가 0.02 1, 0.05 0.5 kg
 / . , 2 가 0.02 1.5, 0.1 1 kg /

6.

1 5 , / 가 > 5, 20 600 .

7.

6 , 1 / 20 200, 40 150, 50 100

8.

1 7 , 가 , , ,

9.

8 , 가 1 .

10.

8 9 , 가 2 .

11.

1 10 , 1 () 2

12.

1 11 , ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, Mg
 O, CaO, SrO, BaO Mn₂O₃ , ZnO/Al₂O₃ , Al₂O₃
 , , , SiO₂, TiO₂, ZrO₂
 ZnO, MgO, CaO, SrO BaO

13.

1 12 , ZnO, 100:1 1:2 ZnO/Al₂O₃
 200:1 1:1 SiO₂ MgO, CaO () ZnO

14.

1 13 , 가 1 14 가 , P
 d, 가 , ,

15.

1 14 , 가 , (ribbed) ,
 , , (spall) .

16.

1 15 , BET 10 300 m²/g, 15
 175 m²/g, 20 150 m²/g .

17.

1 16 , > 0.2 m²/g, > 1 m²
 /g, > 2 m²/g .

18.

1 17 , 1 2 가 ,

19.

1 18 , 가, > 50 nm 0.01 ml/
 g, > 100 nm 0.025 ml/g, > 200 nm 0.05 ml/g .

20.

1 19 , > 4 nm > 50 nm
 > 10 %, > 20 %, > 30 % .

21.

1 20 , .

22.

1 21 , , C₄ - n-

23.

1 22 가 , , , ,
 150 400 140 , , , ,
 -C₁ -C₄ - , 14 30 -2,3- () -1,4-
 , C₁ -C₁₈ - 가
 -n- , , , , , , , ,
 , n- , .

24.

1 23 , , ,
 10 % .

25.

1 24 , , , , .

26.

1 25 , (SA)가 , .