



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0056208  
(43) 공개일자 2016년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 29/147 (2006.01) C07C 35/08 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0156335  
(22) 출원일자 2014년11월11일  
심사청구일자 2014년11월11일

(71) 출원인  
롯데케미칼 주식회사  
서울특별시 동작구 보라매로5길 51 (신대방동)  
(72) 발명자  
박현우  
대전광역시 유성구 노은로 353, 302동 402호 (하  
기동, 송림마을3단지아파트)  
박성준  
대전광역시 유성구 가정로 65, 109동 306호 (신성  
동, 대림두레아파트)  
최영현  
대전광역시 유성구 가정로 43, 109동 1401호 (신  
성동, 삼성한울아파트)  
(74) 대리인  
박상훈

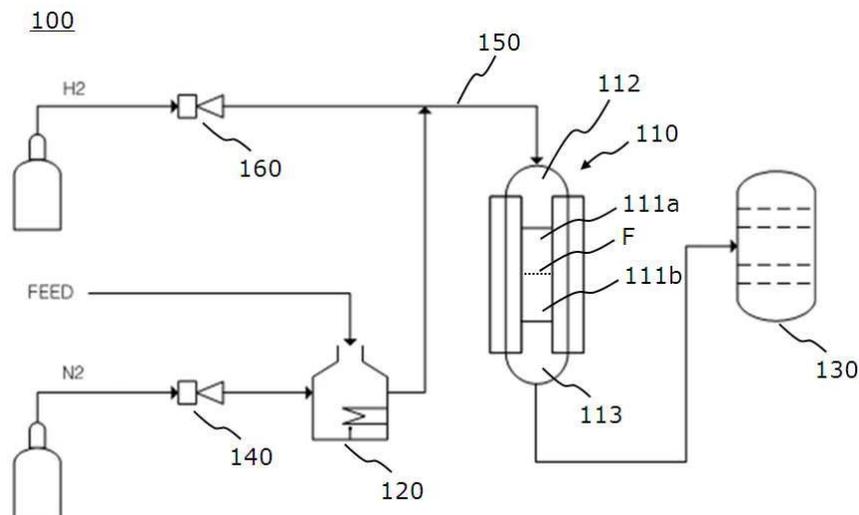
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 직접 제조방법

(57) 요약

테레프탈산을 환원시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법에 있어서, 기존에 알려진 2단계 공정을 1단계로 줄이면서도 높은 수율과 순도를 갖는 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하고, 시스와 트랜스 이성질체의 비율을 조절하여 원하는 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조할 수 있는 방법이 개시된다. 본 발명은 테레프탈산을 환원시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법에 있어서, 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매와, 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1 : 0.8~1.2 : 0.2~0.6의 중량비로 포함하는 제2금속 촉매가 고정층에 분할되어 순차적으로 주입된 반응기에 상기 테레프탈산을 투입하여, 상기 제1금속 촉매에 의한 상기 테레프탈산의 환원 및 상기 제2금속 촉매에 의한 상기 환원된 테레프탈산 환원 결과물의 환원이 연속 수행되도록 하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

테레프탈산을 환원시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법에 있어서,  
 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매와, 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1 : 0.8~1.2 : 0.2~0.6의 중량비로 포함하는 제2금속 촉매가 고정층에 분할되어 순차적으로 주입된 반응기에 상기 테레프탈산을 투입하여, 상기 제1금속 촉매에 의한 상기 테레프탈산의 환원 및 상기 제2금속 촉매에 의한 상기 환원된 테레프탈산 환원 결과물의 환원이 연속 수행되도록 하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
 상기 제1금속 촉매 및 상기 제2금속 촉매는 각각 제올라이트 담체에 고정된 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,  
 상기 담체를 포함한 제1금속 촉매는 상기 테레프탈산 100중량부에 대하여 1~50중량부 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제2항에 있어서,  
 상기 담체를 포함한 제2금속 촉매는 상기 테레프탈산 100중량부에 대하여 1~50중량부 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제2항에 있어서,  
 상기 제2금속 촉매는 상기 루테튬(Ru) 화합물을 0.5~20중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제2항에 있어서,  
 상기 제2금속 촉매는 상기 루테튬(Ru) 화합물을 1~10중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,  
 상기 테레프탈산의 환원은 상기 테레프탈산 및 수소 기체를 접촉시켜 수행되고, 상기 테레프탈산의 환원 결과물의 환원은 상기 테레프탈산의 환원 결과물 및 수소 기체를 접촉시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,  
 상기 반응기는 50~350℃의 온도 조건으로 가동되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 반응기는 30~150bar의 압력 조건으로 가동되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 제2금속 촉매는 상기 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1 : 0.9~1.1 : 0.3~0.55의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공정 단순화를 통해 고순도의 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 직접 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래 1,4-사이클로헥산디메탄올의 제조방법은 두 가지로 요약할 수 있다. 하나의 방법은 디메틸테레프탈레이트를 이용하여 고온 및 고압 조건하에서 1,4-디메틸 사이클로헥산 디카르복실레이트를 거쳐 1,4-사이클로헥산디메탄올을 합성하는 방법이고, 다른 하나의 방법은 테레프탈산을 이용하여 1,4-사이클로헥산 디카르복실산을 합성하고 이로부터 1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법이다.

[0003] 그러나 이전에 알려진 1,4-사이클로헥산디메탄올의 제조방법은 공정 상용화 시 발생하는 부반응물이나 각 단계 별로 사용되는 촉매들을 제거하거나 회수하기 위한 추가적인 공정이 필요하며, 최종 얻어지는 1,4-사이클로헥산디메탄올의 순도나 반응 효율이 그리 높지 않다. 또한 반응물 중 테레프탈산의 물에 대한 용해도가 낮기 때문에, 용매로 물을 사용 시 반응성을 높이기 위해 알칼리 금속 등의 금속 염을 만들어 반응시켜야 한다. 따라서 최종 생성물인 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 얻기 위해 산 처리로 금속염의 금속을 수소 이온으로 치환해야 하는 번거로움이 있다. 또한 시스/트랜스-혼합-1,4-사이클로헥산디메탄올에서 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 비율이 많아질수록 용매인 물에 대한 용해 온도가 상승하는 경향이 있어 주의가 필요하다.

[0004] 한국 등록특허공보 제1073067호는 디메틸 1,4-사이클로헥산 디카르복실레이트(DMCD)를 원료로 이용하고 용매를 통한 가수분해 반응으로 1,4-사이클로헥산 디카르복실산(CHDA)을 제조 및 재결정하는 기술을 개시하고 있으나, 제한적인 반응조건이 단점인 이온교환수지 및 파라톨루엔술폰산(p-TSA)이라는 산촉매를 사용함으로써 중화설비 공정이 추가적으로 필요하다는 문제가 있다.

[0005] 일본 등록특허공보 제4513256호는 시스-1,4-사이클로헥산 디카르복실산(c-CHDA)을 300℃ 이상의 용점에서 가열 후 결정화시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카르복실산(t-CHDA)으로 석출시키는 기술을 개시하고 있으나, 위 조건을 상용화 시 고온에서 1시간 이상 유지해야 하는 번거로움과 정제/분리 설비가 필요한 문제가 있다.

[0006] 일본 공개특허공보 제2010-270093호는 시스/트랜스 혼합-1,4-사이클로헥산 디카르복실산 디메틸을 촉매에 의해 공정 I, II를 통해 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카르복실산 디메틸(HDMT)을 제조하는 방법을 개시하고 있으나, HDMT는 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카르복실산(t-CHDA)을 제조하기 위한 물질로, 기존에 알려진 방법보다 공정 설비가 추가적으로 증설되어야 하며, 염기촉매 반응때문에 별도 중화설비가 필요한 문제가 있다.

[0007] 비특허문헌 1(Journal of Organic Chemistry, 31(10), 3438~9, 1996)에서는 테레프탈산을 수용액 중에서 로듐(rhodium), 알루미늄 촉매 존재하에 60~70℃, 수소압 3kg/cm<sup>2</sup> 기압 이하의 조건하에서 수소화하고, 얻어진 반응물로부터 고온 여과하여 촉매를 제거한 후 클로로포름으로 추출, 1,4-사이클로헥산디메탄올을 90% 수율로 얻는 방법을 개시하고 있으나, 반응 후 추출용액으로 클로로포름을 사용하기 때문에 환경문제 및 추가적인 회수설비도 필요하여 적용하는데 한계가 있다.

[0008] 비특허문헌 2(Applied Catalysis A : General 154 (1997) 75~86)에서는 Ru-Sn 금속을 사용하여 230℃, 100kg/cm<sup>2</sup>에서 90% 이상의 1,4-사이클로헥산디메탄올을 얻는 방법을 개시하고 있으나, 촉매 재사용 횟수가 5회 이상을 넘기면 사이클로헥산디메탄올 수율이 급격히 떨어지는 단점이 있어 현실적으로 적용이 어려운 문제가 있다.

[0009] 비특허문헌 3(Chem. Eur J. 2009, 15, 6953~6963)에서는 테레프탈산을 루테늄 촉매를 사용하여 60℃, 100kg/cm<sup>2</sup>에서 24시간 동안 반응하여 1,4-사이클로헥산디카르복실산을 얻는 방법을 개시하고 있으나, 반응시간이 너무 길

고, 공정 상용화에 어려운 알카리 금속인 수소화알루미늄리튬(LiAlH<sub>4</sub>)을 사용하기 때문에 적용하기 어려운 문제가 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 테레프탈산을 환원시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법에 있어서, 상기와 같은 문제들을 극복하고, 기존에 알려진 2단계 공정을 1단계로 줄이면서도 높은 수율과 순도를 갖는 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하고, 시스와 트랜스 이성질체의 비율을 조절하여 원하는 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 테레프탈산을 환원시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법에 있어서, 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매와, 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1 : 0.8~1.2 : 0.2~0.6의 중량비로 포함하는 제2금속 촉매가 고정층에 분할되어 순차적으로 주입된 반응기에 상기 테레프탈산을 투입하여, 상기 제1금속 촉매에 의한 상기 테레프탈산의 환원 및 상기 제2금속 촉매에 의한 상기 환원된 테레프탈산 환원 결과물의 환원이 연속 수행되도록 하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[0012] 또한 상기 제1금속 촉매 및 상기 제2금속 촉매는 각각 제올라이트 담체에 고정된 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[0013] 또한 상기 담체를 포함한 제1금속 촉매는 상기 테레프탈산 100중량부에 대하여 1~50중량부 사용되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[0014] 또한 상기 담체를 포함한 제2금속 촉매는 상기 테레프탈산 100중량부에 대하여 1~50중량부 사용되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[0015] 또한 상기 제2금속 촉매는 상기 루테튬(Ru) 화합물을 0.5~20중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[0016] 또한 상기 제2금속 촉매는 상기 루테튬(Ru) 화합물을 1~10중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[0017] 또한 상기 테레프탈산의 환원은 상기 테레프탈산 및 수소 기체를 접촉시켜 수행되고, 상기 테레프탈산의 환원 결과물의 환원은 상기 테레프탈산의 환원 결과물 및 수소 기체를 접촉시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[0018] 또한 상기 반응기는 50~350℃의 온도 조건으로 가동되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[0019] 또한 상기 반응기는 30~150bar의 압력 조건으로 가동되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[0020] 또한 상기 제2금속 촉매는 상기 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1 : 0.9~1.1 : 0.3~0.55의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

#### 발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매와, 최적 함량비의 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 포함하는 제2금속 촉매가 고정층에 분할되어 순차적으로 주입된 반응기에 상기 테레프탈산을 투입하여, 테레프탈산의 환원 및 환원된 테레프탈산 환원 결과물의 환원이 동일 반응기에서 일원화된 촉매 고정층의 동일한 공정 조건에서 연속 수행되도록 단순화되어 공정 시간을 극적으로 단축시키는 효과가 있다.

[0022] 또한 반응물이 거의 대부분 반응에 참여하여 높은 전환율을 구현할 수 있고, 보다 짧은 시간 안에 부산물을 최소화하면서도 고순도의 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조할 수 있다.

[0023] 또한 단순화된 반응 공정 설계가 가능하고 보다 짧은 시간 내에 높은 수율로서 고순도의 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제공할 수 있어 전체 제조 공정의 효율 및 경제성을 향상시킬 수 있다.

[0024] 또한 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 과정에서 생성되는 부산물을 최소화하여 부산물을 분리 및 회수하는 추가적인 공정이나 단계를 생략할 수 있으며, 순도를 높이기 위한 정제 과정을 생략할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0025] 도 1은 본 발명의 일 구현례에 따른 테레프탈산을 환원시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법을 설명하는 개략적인 공정도.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 이하 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예의 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0027] 본 발명자들은 테레프탈산을 직접적인 수소화 반응시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 합성하는 방법에 관한 연구를 진행하여, 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매와, 최적 함량비의 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 포함하는 제2금속 촉매를 사용할 경우 장시간 사용에 따른 반응 활성의 저하가 없이 높은 효율로 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올로 환원시킬 수 있음을 실험을 통하여 확인하고, 또한 제1금속 촉매와 제2금속 촉매가 고정층에 분할되어 순차적으로 주입된 반응기를 이용하여 2회에 걸친 환원이 동일 반응기에서 일원화된 촉매 고정층의 동일한 공정 조건에서 연속 수행되도록 단순화되어 공정 시간을 극적으로 단축시킬 수 있음을 알아내고 본 발명에 이르게 되었다.

[0028] 따라서 본 발명은 테레프탈산을 환원시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법에 있어서, 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매와, 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1 : 0.8~1.2 : 0.2~0.6의 중량비로 포함하는 제2금속 촉매가 고정층에 분할되어 순차적으로 주입된 반응기에 상기 테레프탈산을 투입하여, 상기 제1금속 촉매에 의한 상기 테레프탈산의 환원 및 상기 제2금속 촉매에 의한 상기 환원된 테레프탈산 환원 결과물의 환원이 연속 수행되도록 하는 것을 특징으로 하는 방법을 개시한다.

[0029] 도 1은 본 발명의 일 구현례에 따른 테레프탈산을 환원시켜 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 방법을 설명하는 개략적인 공정도이다.

[0030] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따라 수소 첨가로 연속적인 환원 반응을 수행하여 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조하는 장치(100)로서 반응기(110), 테레프탈산 원료 투입 시 전처리 공정을 수행하는 예열기(120), 질소 기체 및 수소 기체의 투입 수단, 회수부(130)를 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명에서 테레프탈산의 수소 첨가 반응을 포함한 연속적인 환원이 수행되는 반응기(110)내에는 제1금속와 제2금속 촉매가 고정층에 순차적으로 주입된 상태이다. 수소 첨가 반응은 테레프탈산을 물과 혼합하는 단계를 포함하여 수행되며, 최초 반응기(110)내에 주입된 촉매 고정층(111)을 통해 제1금속 촉매를 이용하여 환원시키는 제1반응과 제2금속 촉매를 이용하여 환원시키는 제2반응이 연속 수행되어 최종 생성물인 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 수득하게 된다. 상기 반응기(110)는 내산용기로 구성되어 있고, 제1금속 촉매와 제2금속 촉매가 차례로 고정층(111)에 담지되어 있는 상황에서 테레프탈산 함유액을 반응기(110)내에 수소 기체와 함께 흘러가면서 촉매를 경유하게 하는 것이다. 사용되는 테레프탈산은 고순도의 품질을 갖는 것은 물론 그보다도 순도가 낮고 종래에 사용되지 않았던 일반 공업용도의 품질이라도 본 발명의 취지에 부합되게 사용될 수 있다.

[0032] 본 발명에 사용되는 내산용기로서는 내산성이 강한 금속 물질, 예를 들면 하스텔로이드, 인코넬이나 이들의 성형체, 금속 이외의 내산성이 강한 물질, 예를 들면 세라믹, 범랑, 유리 등의 유리질이나 이들의 성형체를 들 수 있으나, 통상적으로 내압용기에 사용되는 스테인리스나 하스텔로이드가 보다 고내산성이고 경제적이므로, 촉매 활성 저하를 억제하면서 경제적인 수소 첨가 반응이 구현되도록 할 수 있다.

[0033] 상기 예열기(120)는 테레프탈산과 이온교환수를 투입시켜 질소로 대체하여 250~300℃, 바람직하게는 270~290℃ 및 60~100kg/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 70~90kg/cm<sup>2</sup>의 조건으로 물에 대한 용해도가 증가되도록 설치될 수 있다. 이때 테레프탈산의 농도는 1~100중량%가 바람직하지만, 더욱 바람직하게는 5~50중량% 농도이다. 그 이유로는 5중량% 미

만일 경우에는 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 농도가 낮아 수득하기 어려울 수 있고, 50중량% 이상일 경우에는 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 물성 특징으로 공정운전 조건을 맞추기 어려울 수 있기 때문이다.

- [0034] 질량유량계(MFC)(140)를 통해 질소 기체를 반응기로 이동시킬 때 0~50sccm의 속도가 적절하고, 바람직하게는 10~50sccm, 더욱 바람직하게는 20~40sccm의 속도로 조절할 수 있다. 상기 10sccm 미만의 속도로 운전할 경우에는 예열기(120)에서 반응기(110)로 테레프탈산 혼합물 이동 시 압력이 부족하여 이동하기가 어려울 수 있고, 50sccm를 초과할 경우에는 예열기(120)에서 반응기(110)로 반응혼합물 이동이 급속하게 진행되어 중간 라인(150)이 막혀 이송이 어려울 수 있다.
- [0035] 또한 질량유량계(MFC)(160)를 통한 수소 기체는 테레프탈산 혼합액을 함유한 질소기체와 중간 라인(150)에서 만나 반응기 입구로 이동함과 동시에 순차적으로 제1금속 촉매와 제2금속 촉매 반응을 통한 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 합성이 수행될 수 있다. 이때 수소 기체 이동은 바람직하게는 100~5,000sccm, 더욱 바람직하게는 1,000~4,000sccm의 속도로 조절될 수 있다. 질량유량계(160)를 통한 수소 기체 이동이 적절하게 수행되지 않을 시 반응기(110)로 이동되어진 반응물과 금속 촉매와의 반응이 원활이 이루어지지 않아, 부반응물 생성이 과량으로 발생되어지기 때문에 적절한 이동 속도로 조절하는 것이 필요하다. 특히 상기 반응은 하나의 반응기(110)에서 수행되어지기 때문에 테레프탈산의 1차 환원 및 2차 환원이 별도의 공정으로 분리되거나 반응 결과물의 이송 없이 진행되기 때문에 적절한 수소 기체 이동속도가 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 생성 결과에 영향을 미치게 된다.
- [0036] 상기 테레프탈산 환원 반응이 수행되는 반응기(110) 내부는 50~350℃, 바람직하게는 100~300℃의 온도 조건 및 30~150bar, 바람직하게는 40~100bar의 압력 조건으로 유지할 수 있으며, 연속적인 환원 반응에 동일하게 적용된다. 상기 온도 및 압력 조건보다 더 낮거나 높은 조건에서 반응 수행 시 부산물이 과량 발생하여 정제 과정을 추가적으로 필요로 하기 때문에 비경제적이며, 추후 결과물의 순도에도 악영향을 미칠 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 반응기(110)는 자켓 타입으로서, 예열기(120)를 통해 용해된 테레프탈산이 이송되어 상단으로 유입되는 원료 투입부(112), 원료 투입부(112)로 유입된 테레프탈산의 환원 반응이 수행되는 반응부(111) 및 하단에 형성되어 반응부(111)에서 생성된 생성물을 회수부(130)로 이송되도록 하는 유출부(113)로 구성될 수 있다.
- [0038] 상기 반응부(111)는 촉매 고정층으로 이루어져, 제1금속 촉매와 제2금속 촉매를 차례대로 존재시키는데, 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매가 주입되어 원료 투입부(112)로 유입된 테레프탈산의 환원 반응이 수행되는 상부 반응부(111a) 및 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 포함하는 제2금속 촉매로서 제1금속 촉매와 계면(F)을 형성하도록 제2금속 촉매가 주입되어 상부 반응부(111a)에서 환원된 결과물의 환원 반응이 수행되는 하부 반응부(111b)를 포함할 수 있다.
- [0039] 구체적으로 상부 반응부(111a)의 제1금속 촉매에 의하여 테레프탈산이 환원된 후 환원된 결과물이 상기 계면(F)을 통과하는 하부 반응부(111b)로 진입하는 즉시 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 특정의 중량비로 포함한 제2금속 촉매에 의하여 재차 환원되면서 반응물인 테레프탈산이 거의 대부분 반응에 참여하여 높은 전환율을 구현할 수 있고, 보다 짧은 시간 안에 부산물을 최소화하면서도 고순도의 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 수득할 수 있게 된다.
- [0040] 즉 테레프탈산으로부터 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 합성하는 과정에서 부산물 생성이 미미하여 부산물을 분리 및 회수하는 추가적인 공정이나 단계를 생략할 수 있으며, 순도를 높이기 위한 정제 과정을 최소화할 수 있다. 또한 상대적으로 단순화된 반응 공정 설계가 가능함으로써 보다 짧은 시간 내에 높은 수율로서 고순도의 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 수득할 수 있어 전체 제조 공정의 효율 및 경제성을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0041] 상술한 바와 같이, 본 발명의 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 제조에 있어서는, 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매의 존재 하에 테레프탈산을 환원시키는 과정이 수행된다.
- [0042] 상기 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매를 통하여 테레프탈산의 벤젠 고리가 환원될 수 있고, 이에 따라 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카르복실산이 형성될 수 있다. 상기 제1금속 촉매는 담체에 고정된 팔라듐(Pd) 화합물을 포함할 수 있으며, 이러한 제1금속 촉매는 팔라듐 0.05~10중량%, 바람직하게는 0.1~5중량% 함량 및 잔량의 담체를 포함할 수 있다. 팔라듐(Pd) 화합물은 팔라듐 금속 자체, 팔라듐의 유기염 또는 팔라듐의 무기염을 의미한다.
- [0043] 테레프탈산을 환원시키는 과정에서는 다양한 환원 방법이 사용될 수 있으며, 예를 들어 테레프탈산을 환원시키는 과정에서 테레프탈산 및 수소 기체를 접촉시키는 단계가 포함될 수 있다. 이때 테레프탈산을 환원시키는 과

정에서 방향족 카르복실산의 환원 반응에 사용되는 것으로 알려진 방법, 반응 조건 및 장치를 큰 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상술한 바와 같이, 50~350℃, 바람직하게는 100~300℃의 온도 및 30~150bar, 바람직하게는 40~100bar의 압력 조건에서 수행될 수 있다.

- [0044] 구체적으로 테레프탈산을 환원시키는 과정은 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매 및 테레프탈산이 존재하는 반응기 내부를 질소 등의 불활성 기체의 대기로 전환한 이후에 수소 기체를 도입하고 내부 온도를 승온하는 과정을 포함하여 수행될 수 있다. 이때 테레프탈산 100중량부에 대하여 제1금속 촉매는 활성금속이 0.5~2.5 중량% 함량으로 담지된 담체 촉매 기준으로 1~50중량부, 바람직하게는 3~40중량부 함량으로 사용될 수 있다. 상기 제1금속 촉매의 함량 또는 사용량이 너무 낮으면, 환원 반응의 효율이 떨어지거나 종 제조되는 반응 결과물 중 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 선택도가 저하될 수 있고, 촉매 함량이 미달되면 반응 장치의 생산효율이 저하되고 최종 산물을 얻은 후 분리/회수할 때 장치의 효율 저하나 에너지 소비가 과다해질 수 있다. 또한 제1금속 촉매의 함량 또는 사용량이 너무 높으면, 반응 진행 과정에서 부산물이 과량 발생되기 때문에 이를 제거하려면 여러 단계의 공정이 추가적으로 진행되어야 하므로 비경제적이며, 최종 제조되는 결과물의 순도가 저하될 수 있다.
- [0045] 제1금속 촉매에 의한 환원 이후 즉시, 얻어진 테레프탈산의 환원 결과물을 하부 반응부의 촉매 고정층에 담지된 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1 : 0.8~1.2 : 0.2~0.6의 중량비로 포함하는 제2금속 촉매의 존재하에 환원시키는 과정이 수행된다.
- [0046] 상기 제2금속 촉매에 포함되는 루테튬은 디카르복실산을 1차 알코올로 전환시키는 역할을 하는 것으로 보이고, 주석은 합성 결과물인 알코올의 선택도를 높이는 역할을 하는 것으로 보이며, 백금은 촉매의 활성도를 높여서 부반응을 억제하는 역할을 하는 것으로 보인다. 이러한 제2금속 촉매의 존재하에 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카르복실산을 포함하는 테레프탈산의 환원 결과물을 환원시키면, 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 포함한 반응 결과물을 형성할 수 있다. 상기 제2금속 촉매는 바람직하게는 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1 : 0.9~1.1 : 0.3~0.55의 중량비로 포함할 수 있다.
- [0047] 후술하는 실시예 등에서 확인되는 바와 같이, 상기 특정된 중량비로 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 포함한 제2금속 촉매를 사용함에 따라서, 반응물로 사용된 테레프탈산 거의 대부분을 반응에 참여시켜 높은 전환율을 구현할 수 있으며, 최종 제조되는 반응 결과물 중 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 선택도를 높게 유지할 수 있다.
- [0048] 상기 루테튬(Ru) 화합물은 루테튬 금속 자체, 루테튬의 유기염 또는 루테튬의 무기염을 의미하며, 이러한 내용은 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물에 대해서도 동일하다.
- [0049] 한편 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 포함하여 담체에 고정된 제2금속 촉매는 바람직하게는 루테튬(Ru) 화합물을 0.5~20중량%, 더욱 바람직하게는 1~10중량% 함량으로 포함할 수 있다. 또한 제2금속 촉매내에서 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물의 함량은 루테튬 화합물의 함량 및 상기 금속 화합물들간의 중량비로서 결정될 수 있다.
- [0050] 제2금속 촉매 중 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물의 함량이 너무 낮으면, 환원 반응의 효율이 떨어지거나 종 제조되는 반응 결과물 중 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 선택도가 저하될 수 있고, 미반응 카르복실산 또는 무수 카르복실산이 생성됨으로써 반응 수율이 저하될 수 있고, 최종 반응 결과물을 분리 또는 회수할 때 효율이 저하되거나 에너지 소비가 과다해질 수 있다. 또한 상기 제2금속 촉매 중 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물의 함량이 너무 높으면, 부가적인 반응이 과량으로 발생하여 1차 알콜 형태, 이들의 가수분해 또는 이에 상응하는 알칸이 형성되어, 반응 수율이 저하되거나 최종 반응 결과물의 순도가 낮아질 수 있으며, 생성된 부산물을 제거하기 위해서는 여러 단계의 공정이 추가적으로 진행되어야 하기 때문에 공정의 경제성 또한 저하될 수 있다.
- [0051] 이러한 테레프탈산의 환원 결과물을 환원시키는 과정에서는 다양한 환원 방법이 사용될 수 있으며, 예를 들어 테레프탈산의 환원 결과물 및 수소 기체를 접촉시키는 과정을 통해 수행될 수 있다. 이 과정에서는 방향족 카르복실산의 환원 반응에 사용되는 것으로 알려진 방법, 반응 조건 및 장치를 큰 제한 없이 사용할 수 있으며, 상기 상부 반응부(111a)와 동일한 공정 조건, 즉 50~350℃, 바람직하게는 100~300℃의 온도 및 30~150bar, 바람직하게는 40~100bar의 압력 조건에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 테레프탈산의 환원 결과물을 환원시키는 과정은 제2금속 촉매 및 테레프탈산의 환원 결과물이 존재하는 하부 반응부(111b)에서 이미 질소 등의 불활성 기체의 대기로 전환, 수소 기체 도입 및 내부 온도가 승온된 상태에서 수행될 수 있다.

[0052] 테레프탈산의 환원 결과물을 환원시키는 과정에서 제2금속 촉매 함량은 테레프탈산 100중량부에 대하여 활성금속이 5~10중량% 함량으로 담지된 담체 촉매 기준으로 1~50중량부, 바람직하게는 3~40중량부 함유되도록 미리 하부 반응부(111b)의 촉매 고정층(111)에 주입되도록 할 수 있다. 상기 제2금속 촉매의 함량 또는 사용량이 너무 낮으면, 환원 반응의 효율이 떨어지거나 중 제조되는 반응 결과물 중 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 선택도가 저하될 수 있고, 촉매 함량이 미달되면 반응장치의 생산효율이 저하되고 최종 산물을 얻은 후 분리/회수할 때 장치의 효율저하나 에너지 소비가 과다해질 수 있다. 또한 제2금속 촉매의 함량 또는 사용량이 너무 높으면, 반응 진행 과정에서 부산물이 과량 발생하여 이를 제거하려면 여러 단계의 공정이 추가적으로 진행되어야 하기 때문에 비경제적이며, 최종 제조되는 결과물의 순도가 저하될 수 있다.

[0053] 한편 상기 제1금속 촉매 또는 제2금속 촉매에 포함될 수 있는 담체는 통상적으로 알려진 담체를 특별한 제한 없이 사용할 수 있고, 담체의 예로는 실리카, 알루미늄, 산화 지르코늄(zirconia), 이산화티타늄(titania) 등의 금속산화물, 실리카-알루미늄 등의 복합 산화물, 산성 활성탄, 제올라이트(zeolite) 등을 들 수 있고, 바람직하게는 산성 활성탄이나 Y-제올라이트가 사용될 수 있고, 가장 바람직하게는 Y-제올라이트가 사용될 수 있다. 여기서 산성 활성탄이란 활성탄을 염산, 황산, 인산, 과염소산, 차아염소산 등의 수용액으로 산처리한 활성탄을 말한다. 산성 활성탄에 변성되는 활성탄 원료는 특별히 한정되어 있는 것이 아니고, 목질, 야자껍질, 유기고분자, 석유피치(pitch), 왕겨 등을 들 수 있다.

[0054] 상기 테레프탈산의 환원 및 테레프탈산의 환원 결과물을 환원시키는 과정 각각에서는 반응물 자체가 직접 환원 반응을 할 수도 있으며, 반응물이 용매 상에 존재하는 상태에서 환원 반응이 일어날 수 있다. 사용 가능한 용매가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 물이나 유기 용매를 사용할 수 있다. 유기 용매의 예로는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 사이클로헥사놀(cyclohexanol) 등의 지방족 알코올(alcohol)류, 헥산(hexane), 사이클로헥산(cyclohexane) 등의 지방족 탄화수소류, 에테르(diethyl ether), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르(ether), 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매의 사용량은 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 반응물인 테레프탈산 및/또는 상기 테레프탈산의 환원 결과물의 중량 대비 10~1,000%로 사용될 수 있다.

[0055] 이상의 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 제조에서는 각각의 환원 반응 과정이 완료되는 시점에서 사용한 촉매를 분리한 후 반응 결과물을 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다. 정제에 사용될 수 있는 방법이 크게 한정되는 것은 아니며, 증류법, 추출법, 크로마토그래피법 등에 따라 분리 및 정제를 수행할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기에 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0057] **실시예 1**

[0058] 자켓 타입의 반응기(2ℓ)에 하기 방법으로 제1금속이 담지된 촉매와 제2금속이 담지된 촉매를 제조하여, 먼저 제2금속 촉매 30g(활성 금속 기준)을 반응기의 하부 반응부에 주입 및 제2금속 촉매와 계면을 형성하도록 제1금속 촉매 30g(활성 금속 기준)을 상부 반응부에 순차적으로 주입하여 촉매 고정층을 형성시키고, 280℃로 내부 온도를 상승시켜 반응기 전체 온도가 안정적으로 유지되도록 하였다. 예열기에는 테레프탈산 100g과 이온교환수 1,000ml를 투입시킨 후 질소를 충전하여 내부 온도를 280℃로 상승시켜 테레프탈산의 용해가 쉽도록 하였다. 이때 예열기 내부 교반속도를 1,000rpm으로 고정하고 2시간 동안 방치하여 충분히 테레프탈산과 이온교환수가 용해되도록 교반하였다. 그리고 예열기에서 반응기로 이온교환수에 용해된 테레프탈산을 이동시킬 질소 기체는 질량유량계(MFC)를 통해 30sccm 속도로 유지시켜, 반응물이 반응기에 투입되어 있는 촉매와 충분한 반응이 이루어지게끔 하였다. 또한 질량유량계(MFC)를 이용해 환원 반응으로 진행되는 수소 기체는 3,000sccm의 속도로 반응물과 금속 촉매들이 충분히 반응하도록 4시간 진행시키는데, 이때 생성된 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올은 자연스럽게 회수부(receiver)로 이동하므로, 회수부 온도를 80℃로 유지하여 쉽게 회수부로 이동이 가능하게끔 하였다. 그리고 예열기에서 더 이상 테레프탈산 혼합물이 나오지 않을 때까지 진행하였다. 이후 회수부 내부를 50℃로 냉각시키고, 회수부를 해체하여 반응 결과물을 채취하였다. 채취된 반응 결과물을 50℃에서 농축 회전증발기를 사용하여 물을 증류 제거시킴으로써 최종 결과물인 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 얻었다. 그리고 상기 얻어진 최종 결과물에 대하여 하기 조건으로 기체 크로마토그래피를 이용하여 반응물질(테레프탈산)의 전환율 및 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 선택도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 구체적으로, 반응물질(테레프탈산)의 환원 반응(수소 첨가 반응)에 의하여 얻어진 반응 결과물 중 트랜스-1,4-사이

클로헥산디메탄올의 농도가 약 1중량%가 되도록 메탄올로 희석하고, 희석된 용액에 대하여 기체 크로마토그래피(GC)로 분석하여 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올의 선택도를 계산하였는데, 각각의 수치를 몰비(%)로 환산한 다음 하기 수학적 1에 따라 선택도를 계산하였다. 테레프탈산의 경우 물에 대한 용해도가 좋지 않은 특징을 감안하여 반응 후 남은 극소량의 테레프탈산과 촉매 여과한 후 남은 여액으로 상기 전환율과 선택도를 산출하였다.

[0059] [수학적 1]

[0060] 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올/생성물질 × 100

[0061] [제1금속 촉매 제조]

[0062] 일반적인 인시피언트 웨트니스(incipient wetness)법을 이용하여 제조하였다. 이온교환수에 팔라듐이 2.5중량% 함량으로 담지되도록 염화팔라듐을 정량하여 용해시킨 후 이 용액을 Y-제올라이트가 들어있는 증발접시에 한 방울씩 떨어뜨린다. 기공 안에 용액이 차게 되면 물을 증발 제거하고 잔유물을 수득하였다. 수득된 잔류물을 감압하여 건조시킨 후 대기 조건 및 550℃ 온도에서 3시간 소성 처리하여, 팔라듐이 담지된 Y-제올라이트를 함유하는 제1금속 촉매를 수득하였다.

[0063] [제2금속 촉매 제조]

[0064] 제2금속 촉매 역시 인시피언트 웨트니스(incipient wetness)법을 이용하여 제조하였다. 이온교환수에 루테튬이 2.5중량% 함량으로 담지되도록 염화루테튬 3수화물을 정량하여 용해시킨 후 이 용액을 Y-제올라이트가 들어있는 증발접시에 한 방울씩 떨어뜨린다. 기공 안에 용액이 차게 되면 물을 증발 제거하고 잔유물을 수득하였다. 상기 염화루테튬의 방법을 염화주석 2수화물, 염화 백금산으로도 각각 반복하되, 주석 함량은 루테튬과 동일한 함량으로, 백금 함량은 루테튬의 60중량% 함량으로 담지되도록 하였다. 상기 수득된 잔류물을 감압하여 건조시킨 후 대기 조건 및 550℃ 온도에서 3시간 소성 처리하여, 루테튬(Ru), 주석(Sn) 및 백금(Pt)가 Y-제올라이트에 담지된 제2금속 촉매를 제조하였다.

[0065] [기체 크로마토그래피(GC) 조건]

[0066] (1) 컬럼: Agilent 19091J-413(컬럼 길이: 30m, 내부 직경: 0.32mm, 필름두께: 0.25μm)

[0067] (2) GC 장치: 기체 크로마토그래피 모델 Agilent 7890

[0068] (3) 캐리어 기체: 헬륨

[0069] (4) 검출기: 화염 이온화 검출기(FID)

[0070] **실시예 2**

[0071] 실시예 1에서 제1금속 촉매에서 팔라듐이 1.0중량% 함량으로 담지되도록 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조 후 전환율 및 선택도를 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0072] **실시예 3**

[0073] 실시예 1에서 제1금속 촉매에서 팔라듐이 0.5중량% 함량으로 담지되도록 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조 후 전환율 및 선택도를 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0074] **비교예 1**

[0075] 교반기를 갖춘 300ml 고압반응기에 제1금속 촉매 3g, 테레프탈산 10g, 이온교환수 100ml를 충전하였다. 고압반응기 내의 대기를 실온에서 질소로 대체한 후, 수소 기체를 28kg/cm<sup>2</sup>의 속도로 고압반응기 내로 도입하면서 고압반응기 내부 온도를 230℃로 상승시켜 수소 첨가 반응을 수행하였다. 이때 고압 반응기 내부에서의 교반 속도를 450rpm으로 고정하고 내부 압력 변화가 없을 때까지 반응을 진행하였다. 고압 반응기의 내부 압력의 변화가 없어진 상태에서 반응기 내부를 상온으로 냉각한 이후에, 제2금속 촉매 3g을 첨가하고 반응기 내의 대기를 질소를 질소로 대체하였다. 그리고, 반응기 내부로 50kg/cm<sup>2</sup>의 속도로 수소 기체를 주입하고, 고압반응기 내부 온도를 230℃로 상승시켜 수소 첨가 반응을 진행하였다. 고압 반응기 내 교반 속도를 450rpm으로 고정하고 내부 압력 변화가 없을 때까지 반응을 진행하였다. 고압 반응기 내부 압력의 변화가 없어진 시점에서, 반응기 내부를 70℃로 냉각시키고, 반응기를 해체하여 반응 결과물을 채취하였다. 채취된 반응 결과물에 대해 이후 과정은 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하여 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조 후 전환율 및 선택도를 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0076] **비교예 2**

[0077] 비교예 1에서 제1금속 촉매에서 팔라듐이 1.0중량% 함량으로 담지되도록 조절한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조 후 전환율 및 선택도를 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0078] **비교예 3**

[0079] 비교예 1에서 제1금속 촉매에서 팔라듐이 0.5중량% 함량으로 담지되도록 조절한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올을 제조 후 전환율 및 선택도를 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

구분	전환율	선택도	시스 : 트랜스 비율
실시예1	100	98	81:19
실시예2	100	92	80:20
실시예3	100	89	79:21
비교예1	100	93	80:20
비교예2	100	91	79:21
비교예3	100	90	79:21

[0080]

[0081] 표 1을 참조하면, 먼저 비교예에서와 같이 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매와, 최적 함량비의 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 포함하는 제2금속 촉매를 사용하고, 테레프탈산의 환원 후 반응기 상태를 정지시키고 공정 조건을 다시 설정하여 그 환원 결과물을 재차 환원할 경우 100%의 전환율 및 90% 수준 이상의 선택도를 보이고, 1,4-사이클로헥산디메탄올의 시스:트랜스 몰비율이 80:20몰% 수준으로 우수한 것을 알 수 있다.

[0082] 이에 대하여 본 발명에 따라 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 제1금속 촉매와, 최적 함량비의 루테튬(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 포함하는 제2금속 촉매가 고정층에 분할되어 순차적으로 주입된 반응기에 테레프탈산을 투입하여, 테레프탈산의 환원 및 환원된 테레프탈산 환원 결과물의 환원이 동일 반응기에서 일원화된 촉매 고정층의 동일한 공정 조건에서 연속 수행되도록 단순화한 경우에도 100%의 전환율 및 선택도의 경우 98% 수준까지 나타내고, 1,4-사이클로헥산디메탄올의 시스:트랜스 몰비율이 80:20 수준으로 나타난 것으로부터, 반응기 설계의 단순화를 통한 제조공정의 경제성 효과 부여 뿐만 아니라, 비교예의 경우 대비 동등 수준 이상의 효율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0083] 이상에서 설명한 본 발명의 바람직한 실시예들은 기술적 과제를 해결하기 위해 개시된 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 사상 및 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가 등이 가능할 것이며, 이러한 수정 변경 등은 이하의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

**부호의 설명**

- [0084] 100: CHDM 제조장치 110: 반응기  
 111: 반응부/촉매 고정층 111a: 상부 반응부  
 111b: 하부 반응부 112: 원료 투입부  
 113: 유출부 120: 예열기  
 130: 회수부 140: 질소 질량유량계  
 150: 중간 라인 160: 수소 질량유량계  
 F: 촉매 고정층의 계면

**도면**

**도면1**

