



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월09일
 (11) 등록번호 10-0945988
 (24) 등록일자 2010년02월26일

(51) Int. Cl.
 C07C 29/149 (2006.01) C07C 29/132 (2006.01)
 C07C 31/20 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-7020103
 (22) 출원일자 2003년06월10일
 심사청구일자 2008년04월07일
 (85) 번역문제출일자 2004년12월10일
 (65) 공개번호 10-2005-0007605
 (43) 공개일자 2005년01월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2003/006062
 (87) 국제공개번호 WO 2003/104174
 국제공개일자 2003년12월18일
 (30) 우선권주장
 10225926.7 2002년06월11일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 US5196602 A
 W0199743234 A1
 전체 청구항 수 : 총 31 항

(73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
 (72) 발명자
헤세, 미카엘
 독일 67549 보름스 바인비트스트라쎄 10
슈리터, 스테판
 독일 67117 림부르거호프 마인스트라쎄 2
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 이준혁

(54) 1,4-부탄디올의 제조 방법

(57) 요약

(a) C₄-디카르복실산 또는 이의 유도체의 기체 스트림을 제1 반응기 내로 공급하고 이 기상을 촉매 수화하여 임의로 알킬-치환된 γ -부티롤락톤 생성물을 주성분으로 함유하는 생성물을 얻고, (b) 이렇게 얻어진 생성물 스트림을 제2 반응기로 공급하고 이 기상을 촉매 수화하여 임의로 알킬-치환된 1,4-부탄디올을 형성하고, (c) 목적하는 생성물을 중간 생성물, 부산물 및 임의의 미반응 출발 물질로부터 분리하는 단계를 포함하는, 기상 2 단계 촉매 수화에 의하여 임의로 알킬-치환된 1,4-부탄디올의 제조 방법에 관한 것이다. CuO 95 중량% 및 산화성 담체 5 중량%를 포함하는 촉매가 각 수화 단계에 사용된다. 제1 수화 단계에서 얻어진 생성물 혼합물이 상기 생성물 혼합물을 추가로 세정하지 않고도 제2 수화 단계로 도입된다.

(72) 발명자

보르헤르트, 홀거

독일 67591 오프슈타인 암 하젠라우프 25

슈베르트, 마르쿠스

독일 67063 루드비히스텐 알빈-미타쉬-플라쯔 11

뢰쉬, 마르쿠스

독일 55276 오펜하임 프리드리히-에베르트 스트라쎄 115아

보트케, 닐스

독일 68165 만하임 베르더스트라쎄 12

피셔, 룰프-하르트무트

독일 69121 하이델베르크 베르크스트라쎄 98

벡크, 알렉산더

독일 67251 프라인샤임 부트슈테더터 스트라쎄 9

빈텍커, 군터

독일 67067 루드비히스텐 폰-슈트름페더-스트라쎄 7

헤이드리히, 군나르

독일 67117 림부르거호프 키르헨스트라쎄 43

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 알킬기로 치환될 수 있는 C₄-디카르복실산 또는 이의 무수물의 기체 스트림을 200 내지 300 °C 및 10 내지 100 바에서 제1 반응기 또는 반응기의 제1 반응 대역 내로 도입하고 이를 알킬기로 치환될 수 있는 γ-부티롤락톤을 주성분으로 함유하는 생성물로 기상 촉매 수소화하고,

(b) 이런 방식으로 얻어진 생성물 스트림을 140 내지 260 °C의 온도에서 제2 반응기 또는 반응기의 제2 반응 대역 내로 도입하여 이를 알킬기로 치환될 수 있는 1,4-부탄디올로 기상 촉매 수소화하며,

(c) 목적하는 생성물을 중간체, 부산물 및 미전환 반응물로부터 분리하고,

단계 (a) 및 (b)는 동일한 압력에서 수행되고,

상기 각각의 수소화 단계에서 5 내지 95 중량%의 CuO 및 95 내지 5 중량%의 산화성 지지체를 갖는 촉매를 사용하며, 제1 수소화 단계에서 분리한 생성물 혼합물이 추가의 정제없이 제2 수소화 단계로 도입되는,

알킬기로 치환될 수 있는 C₄-디카르복실산 또는 이의 무수물을 2 단계 기상 촉매 수소화함으로써 알킬기로 치환될 수 있는 1,4-부탄디올을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 반응기 또는 반응기의 제2 반응 대역 내로의 진입온도가 제1 반응기 또는 제1 반응 대역 내로의 진입 온도보다 낮은 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 반응기 내로의 진입 온도가 235 내지 270 °C이고, 제2 반응기 내로의 진입 온도가 160 내지 225 °C인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 반응기에서 과열점 온도가 210 내지 310 °C이고, 과열점 온도가 반응 기체의 진입 온도 및 방출 온도보다 높으며 진입 온도보다 5 내지 30 °C 높은 방식으로 수행되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 수소화 단계 및 제2 수소화 단계 둘 다에서의 압력이 10 내지 100 바인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 제1 수소화 단계의 촉매 시간당 공간 속도가 0.02 내지 1 kg 반응물/ℓ 촉매 · 시간의 범위이고, 제2 수소화 단계의 촉매 시간당 공간 속도가 0.02 내지 1.5 kg 반응물/ℓ 촉매 · 시간의 범위인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 두 반응 단계의 수소/반응물 몰비가 그 하한이 5이고 그 상한이 600인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 단계 수소화의 수소/반응물 비율이 20 내지 200인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 사용된 반응기가 관형 반응기, 축 반응기, 내부 열제거 수단이 있는 반응기 및 유동층 반응기로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 판다발 반응기가 제1 수소화 단계에 사용되는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 촉 반응기가 제2 수소화 단계에 사용되는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 병렬 또는 직렬로 연결된 하나 이상의 반응기를 연결하여 제1 또는 제2 수소화 단계 또는 둘 다에서 사용하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 2 대역 반응기가 사용되는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 수소화 사이클 및 압축기가 있는 기기 중에서 수행되는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 촉매의 지지체 물질이 ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, MgO, CaO, SrO, BaO 및 Mn₂O₃ 및 이들의 혼합물의 군 중에서 선택된 것인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 지지체 물질이 ZnO, 중량비 100:1 내지 1:2의 ZnO/Al₂O₃ 혼합물 및 중량비 200:1 내지 1:1의 SiO₂와, MgO, CaO 또는 ZnO 중 1종 이상과의 혼합물 중에서 선택된 것인 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 촉매가 주기율표 제1 내지 14족 중의 하나 이상의 추가 금속, 또는 이들 하나 이상의 추가 금속의 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 촉매가 성형체의 형태로 사용되는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 산화 상태의 구리 촉매의 BET 표면적이 10 내지 300 m²/g인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 설치된 상태의 환원된 촉매의 구리 표면적이 > 0.2 m²/g인 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 제1 및 제2 반응기에 사용된 촉매가 동일하거나 상이한 것인 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 사용된 촉매의 성형체의 기공 부피가, 기공 직경 > 50 nm인 경우 ≥ 0.01 ml/g인 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 사용된 촉매의 성형체가, 직경이 > 4 nm인 기공의 총 기공 부피에 대한 직경이 > 50 nm인 거대 기공의 비율이 > 10 %인 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 반응에 사용된 반응물이 말레산 무수물인 방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 벤젠, C₄-올레핀 또는 n-부탄을 산화시켜 제조한 조 말레산 무수물을 용매 (흡수제)를 사용하여 조 생성물 혼합물로부터 추출한 후 수소를 사용하여 이 용매로부터 스트립핑한 말레산 무수물을 사용하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 흡수제가 트리카레실 포스페이트, 디부틸 말레에이트, 왁스, 분자량이 150 내지 400이고 비점이 140 °C 초과인 방향족 탄화수소로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

제1항에 있어서, 회분식, 반연속식 또는 연속식으로 수행되는 방법.

청구항 29

제1항에 있어서, (d) 미전환 중간체를 수소화 단계들 중 하나 또는 둘 다에 재순환하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 30

제15항에 있어서, 촉매의 지지체 물질이 ZnO/Al₂O₃ 혼합물, Al₂O₃의 델타-, 세타-, 알파- 및 에타-변형물 및 또한 각각 첫째로 SiO₂, TiO₂, ZrO₂의 군에서 선택된 하나 이상의 성분과 둘째로 ZnO, MgO, CaO, SrO 및 BaO의 군에서 선택된 하나 이상의 성분을 포함하는 혼합물의 군 중에서 선택된 것인 방법.

청구항 31

제26항에 있어서, 흡수제가 디벤젠, 방향족 및 지방족 디카르복실산의 디-C₁-C₄-알킬 에스테르, 탄소 원자수 14 내지 30의 장쇄 지방산의 메틸 에스테르, 고비점 에테르, 폴리에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르, 및 C₁-C₁₈-알킬기가 있는 알킬 프탈레이트 및 디알킬 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 32

제26항에 있어서, 흡수제가 디메틸-2,3-나프탈렌 디카르복실레이트, 디메틸-1,4-시클로헥산 디카르복실레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디-n-프로필 및 디이소프로필 프탈레이트, 운데실 프탈레이트, 디운데실 프탈레이트, 메틸 프탈레이트, 에틸 프탈레이트, 부틸 프탈레이트, n-프로필 프탈레이트 및 이소프로필 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

명세서

- [0001] 본 발명은 말레산 및 숙신산의 유도체 및 나아가 이들 산 그 자체로 이루어진 군에서 선택된 기질의 촉매적 기상 수소화에 의하여, 임의로 알킬-치환된 부탄디올을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 목적에 있어서, 유도체는 산과 마찬가지로 하나 이상의 알킬 치환체를 가질 수 있는 무수물이다.
- [0002] 그 자체로 공지되어 있는 MA의 수소화 방법은 중간체인 숙신산 무수물 (SA)을 경유하여 우선 γ-부티롤락톤 (GBL)을 생성한다. 그 다음 나아가 수소화에 의하여 테트라히드로푸란 (THF), n-부탄올 (BuOH) 및(또는) n-부탄이 생성된다. GBL 및 부탄디올 (BDO)은 평형상태를 이루는데, 이는 적절한 조치에 의하여 부탄디올쪽으로 실질적으로 기울 수 있다. 그러나, 부탄디올은 GBL과 같은 정도로만 용이하게 반응하여, 과수소화를 통해 부탄올 및 부탄이 얻어질 수 있으며, 부탄디올의 고리화에 의해 THF가 생성된다. 이들 생성물들은 BDO 또는 GBL로 역 전환될 수는 없다. BDO가 목적하는 생성물인 경우 THF의 생성은 특히 피해야 한다.
- [0003] 정제된 말레산 무수물 (MA)을 부티롤락톤 (GBL)으로 기상(氣相) 수소화하고 정제된 GBL을 BDO로 전환하는 것은 수년간 공지되어 있는 두 가지 반응이다. 이들 두 촉매 반응을 수행하기 위하여 수많은 촉매계가 문헌에 설명되어 있다. 촉매의 조성 및 선택된 반응 매개변수에 따라서, 이러한 촉매는 상이한 생성물 분포를 초래한다.

MA로부터 출발하는 부탄디올의 직접적 제조 방법도 마찬가지로 이미 알려져 있다.

- [0004] 알킬 치환체가 있는 GBL 및 BDO를 제조하려는 경우에는 이에 상응하는 상기한 반응물들의 알킬-치환된 종류를 사용할 수 있다.
- [0005] 특히 오래된 방법에서는 MA를 상기한 생성물들 중 하나로 수소화하는 데에 사용되는 촉매가 흔히 크롬을 함유한다. 이는 특허 문헌에서 나타나는데, 대부분의 경우에 수소화는 반응물을 MA로 제한하고 있기는 하지만, 많은 특허 및 특허출원이 수소화 반응에 크롬 촉매를 사용하는 것을 기재한다.
- [0006] 이하의 문헌은 MA를 수소화하는 데에 크롬 촉매를 사용하는 것을 설명한다.
- [0007] 유럽특허출원공개 EP-A 0 322 140은 MA 및 SA의 기상 수소화에 의한, 테트라히드로푸란 (THF)의 연속 제조 방법 및 THF와 GBL의 연속 동시제조 방법을 설명한다. 특허청구된 촉매는 구리, 아연 및 알루미늄과, 추가로 II A, III A, VA, VIII, III B 내지 VIII족, 란타네움 및 악티나이드계열의 원소와, 또한 Ag 및 Au를 함유한다. 40 바(bar)에서 이들 촉매계는 순수한 MA로부터 출발하여 90 내지 95 %의 THF 수율을 달성하며, 약 20 바의 압력에서는 GBL과 THF의 혼합물이 얻어질 수 있다.
- [0008] 미국특허 US 4,965,378 및 US 5,072,009은 유사한 촉매가 사용되지만, 추가로 Si, Ge, Sn 및 Pb를 더 포함할 수 있다. 이러한 촉매가 사용되면, 부티롤락톤 또는 부탄디올로 전환될 수 없는 다량의 THF (95 내지 31.4 %)가 얻어진다.
- [0009] 유럽특허출원공개 EP-A 0 404 408은 촉매 활성 물질이 미국특허 US 5,072,009의 물질과 실질적으로 일치하는 MA 수소화 촉매를 개시하고 있다. 이 촉매는 피복된 촉매로서 지지체에 고정된 채로 사용된다. 실시예에서는 크롬 촉매만이 배타적으로 사용된다. 2 바의 압력에서는 높은 GBL 수율이 실현될 수 있지만, 더 높은 압력을 사용하는 경우 GBL 수율은 감소하는 반면 THF 수율이 증가한다.
- [0010] 미국특허 US 5,149,836은 제1 단계에서 구리, 아연 및 알루미늄을 포함하는 촉매 위로 순수한 MA와 수소의 혼합물을 통과시킴으로써, 다양한 생성물 선택도로 GBL 및 THF를 제조하는 다단계 기상 제조 방법을 개시하고 있다. 그 다음, 이 조 (crude) 반응 유출물을 크롬 촉매 위로 통과시켜 THF를 제조한다.
- [0011] 국제특허출원공개 WO 99/38856은 순수한 MA로부터 출발하여 직선 경로로 92 내지 96 몰%의 GBL 선택도가 얻어지게 하는, 구리 및 크롬만을 포함하는 촉매를 개시하고 있다.
- [0012] 유럽특허출원공개 EP-A 638 565는 한 실시예에서 약 78 %의 CuO, 20 %의 Cr₂O₃ 및 2 %의 SiO₂ 조성을 갖는 구리-, 크롬- 및 규소-함유 촉매를 개시하고 있다. 순수한 MA 및 질소-수소 혼합물을 사용하여, GBL 수율 98 %를 얻을 수 있다.
- [0013] 하기한 문헌들은 MA를 수소화하는 데에 크롬이 없는 (chromium-free) 촉매의 사용을 개시하고 있다.
- [0014] 영국특허출원공개 GB-A 1 168 220은 MA 또는 SA를 이원 구리-아연 촉매 상에서 GBL로 수소화하는 GBL의 기상 제조 방법을 개시하고 있다. 모든 실시예에서, 작업은 대기압에서 수행하며 GBL 수율 94 몰%가 순수한 MA로부터 출발하여 얻을 수 있다.
- [0015] 독일특허출원공개 DE-A 2 404 493도 MA, SA, 말레산, 숙신산 및 물의 혼합물을 금속 촉매 상에서 촉매 수소화하여 GBL을 제조하는 방법을 개시하며, 아크롬산구리 촉매뿐만 아니라 구리-아연 및 구리-아연-알루미늄 침전된 촉매도 사용된다.
- [0016] 국제특허출원공개 WO 91/16132는 150 내지 350 °C에서 환원되며 400 °C에서 활성화되는, Al₂O₃, ZnO 및 CuO를 포함하는 촉매를 사용하여 MA를 GBL로 수소화하는 방법을 개시하고 있다. 이 활성화는 촉매계의 조업시간 (on-stream time)을 증가시키려는 것이다.
- [0017] CuO 및 ZnO를 포함하는 촉매가 미국특허 US 6,297,389에 개시되어 있다. 그 촉매는 활성화된 후 순수한 MA로부터 출발하여 직선 경로로, 그리고 92 내지 96 %의 수율로 순수한 MSA를 GBL로 전환한다.
- [0018] 국제특허출원공개 WO 95/22539는 구리, 아연 및 지르코늄으로 이루어진 촉매 상에서 MA 및(또는) SA를 촉매 수소화함으로써 GBL을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 순수한 MA로부터 출발하여 최고 99 %의 GBL 수율이 얻어진다.
- [0019] 국제특허출원공개 WO 99/35136은 제1 단계에서 구리 촉매를 사용하여 MA를 수소화하고 이 반응 유출물을 산성

규소-알루미늄 촉매 위로 통과시키는 GBL 및 THF의 2 단계 제조 방법을 개시하고 있다.

- [0020] 국제특허출원공개 WO 97/24346은 MA를 GBL로 92 몰%의 수율로 수소화하는 산화구리-산화알루미늄 촉매를 기재한다.
- [0021] GBL의 BDO로의 전환도 얼마동안 공지된 반응이다. 하기 언급한 문헌은 크롬 촉매를 사용하는 이 반응을 개시하고 있다.
- [0022] 독일특허출원공개 DE-A 1 277 233은 수소를 사용하여 락톤을 수소화함으로써 여러 알코올의 혼합물을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 사용된 촉매들은 불활성 산화알루미늄 지지체 상에 바륨이 부가혼합된 아크롬산구리이다.
- [0023] 영국특허출원공개 GB-A 1 230 276은 180 내지 230 °C의 온도에서 산화구리-산화크롬 촉매 상에서 GBL로부터 BDO를 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- [0024] 독일특허출원공개 DE-A 2 231 986에 따르면 칼륨, 나트륨, 루비듐, 알루미늄, 티탄, 철, 코발트 또는 니켈을 사용하여 도핑된 아크롬산구리 촉매가 촉매의 조업 시간을 증가시킨다.
- [0025] 독일특허출원공개 DE-A 2501499에 따르면 BDO는 디옥산, GBL, 물 및 카르복실산의 혼합물을 사용하여 제조된다. 기재된 반응은 액상 상태로 고압 (170 바)에서 일어나며, 바람직하게는 용매 디옥산을 사용하며, 구리-크롬 옥사이드 촉매도 사용된다.
- [0026] 아크롬산구리 촉매는 더 높은 전환율을 달성하기 위하여 Pd를 사용하여 J01121-228-A에 따라서 도핑된다.
- [0027] 또한, 아크롬산구리 촉매는 문헌 (Dasunin, Maeva, Z. Org. chim. 1 (1965), No. 6, p996-1000, JA 5366/69, JA 7240770, J4 9024-906, J49087-610)에 기재되어 있으며, 예들은 순수한 GBL을 BDO로 액상 전환하는 것에 관련된다.
- [0028] 순수한 GBL을 아크롬산구리 촉매 상에서 부탄디올로 기상 수소화하는 것이 미국특허 US 4,652,685에 기재되어 있다. 41 바의 압력, 60 내지 68 %의 전환율에서 BDO 선택도 92 내지 97 %가 얻어질 수 있다.
- [0029] 미국특허 US 5,406,004 및 미국특허 US 5,395,990은 순수한 GBL을 구리 촉매 상에서 수소화함으로써 알코올과 디올의 혼합물을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 구리 촉매로 충전된 수소화 대역을 150 내지 350 °C의 온도 및 10.3 내지 138 바의 압력에서 수소화 공급물 및 수소로 채우고, 알코올과 디올로 구성된 생성물을 분리한다. 실시예에서는 구리, 아연 및 크롬을 포함하는 촉매 시리즈가 기재되어 있다.
- [0030] 마지막으로, 아래에 인용된 문헌은 GBL을 BDO로 수소화하는 데에 크롬이 없는 구리 촉매를 사용하는 것을 개시하고 있다.
- [0031] CuO 및 ZnO로 이루어진 촉매가 국제특허출원공개 WO 82/03854에 기재되어 있다. 28.5 바의 압력 및 217 °C의 온도의 기상에서 이에 의하여 BDO 선택도 98.4 %가 얻어진다. 그러나 순수한 GBL의 전환율은 불만족스러울 만큼 낮다.
- [0032] 팔라듐 및 칼륨으로 도핑된, 침착된 구리 촉매가 미국특허 US 4,797,382, US 4,885,411 및 유럽특허출원공개 EP-A 0 318 129에 기재되어 있다. 이들은 GBL을 부탄디올로 전환하는 데에 적합하다.
- [0033] 산화구리-산화아연 촉매와 함께 공급 스트림으로서 GBL과 물의 혼합물을 사용하는 것이 미국특허 US 5,030,773 A에 기재되어 있다. 여기에서는 물 1 내지 6 %가 순수한 GBL 스트림에 부가혼합되고 이 혼합물이 기상에서 수소화될 때 그러한 촉매의 활성이 증가한다고 개시되어 있다. 순수한 GBL이 이 반응에 사용될 때 과량의 물이 부가혼합되었다가 다시 제거되어야 한다. MA의 수소화를 통해 생성된 GBL이 사용되어야 한다면, 물 17 %가 공급물 중에 존재할 것이다. 따라서 BDO로 수소화되기 전에 물 11 % 이상이 제거되어야 할 것이다.
- [0034] 일본특허출원공개 JP-A 0 634 567은 고압 (250 바)에서 순수한 GBL을 BDO로 수소화하는 데에 적합한 구리, 철 및 알루미늄을 포함하는 촉매를 기재한다.
- [0035] 말레산 에스테르로부터 출발하여 BDO를 제조하는 방법은 국제특허출원공개 WO 99/35113에 인용되어 있다. 수소화는 3 연속 단계로 수행된다. 말레산 에스테르로부터 출발하여, 숙신산 에스테르를 귀금속 촉매 상에서 제조한 후 제2 단계에서 GBL 및 THF로 전환시킨다. GBL을 분리하여 제3 단계에서는 승압에서 BDO로 전환시킨다.
- [0036] 국제특허출원공개 WO 99/35114는 GBL, 숙신산 에스테르 또는 이들의 혼합물을 60 내지 100 바의 압력 및 180 내지 250 °C의 온도에서 액상 수소화하여 BDO를 제조하는 방법을 기재한다. 사용된 촉매는 산화구리-산화아연

촉매이다.

- [0037] GBL의 BDO로의 기상 수소화법의 다른 변형법이 국제특허출원공개 WO 99/52845에 개시되어 있으며, 이는 산화구리-산화아연 촉매를 사용한다. 통상적인 반응 공급물 이외에도 메탄올 동시제조를 위하여 일산화탄소가 수소와 부가혼합된다.
- [0038] 유럽특허출원공개 EP-A 0 382 050은 순수한 GBL을 산화코발트, 산화구리, 산화망간 및 산화몰리브덴을 포함하는 촉매 상에서 수소화하는 것에 관한 것이다.
- [0039] MA로부터 출발하여 BDO를 직접 제조하는 것도 공지되어 있다. 아래 인용된 문헌은 크롬 촉매를 사용하는 그런 반응을 기재한다.
- [0040] 독일특허 DE 2 845 905는 말레산 무수물로부터 출발하여 부탄디올을 제조하는 연속 방법을 기재한다. 일가 지방족 알코올에 용해된 MA를 250 바 및 350 바의 압력에서 아크롬산구리 촉매 상에서 수소와 반응시킨다.
- [0041] MA에서 출발하여 구리-, 크롬- 및 망간-함유 촉매 상에서 BDO 및 THF를 동시제조하는 방법이 유럽특허출원공개 EP-A 0 373 947에 기재되어 있다. MA와 GBL의 혼합물, MA와 1,4-디옥산의 혼합물 및 순수한 MA가 사용된다. 모든 경우에 THF와 BDO의 혼합물이 얻어진다. 이 방법의 단점은 테트라히드로푸란의 수율이 높다는 점이다.
- [0042] 중국특허출원공개 CN-A 1 113 831, CN-A 1 116 615, CN-A 1 138 018 및 CN-A 1 047 328은 크롬 촉매를 개시하고 있다. CN-A 1 137 944는 구리, 크롬, 망간, 바륨 및 티탄 촉매를 사용한다.
- [0043] CN-A 182 639의 개시내용에 따르면, 구리, 크롬, 아연 및 티탄 촉매가 GBL과 MA의 혼합물을 수소화하는 데에 사용될 수 있다.
- [0044] CN-A 182 732는 200 내지 250 °C 및 30 내지 70 바의 압력에서 구리 및 크롬 촉매 상에서 MA의 기상 수소화에 의한 BDO의 제조 방법을 기재한다. MA는 적절한 용매 중에 용해된 채로 수소화된다.
- [0045] 아래에 인용된 문헌은 마침내 크롬이 없는 촉매를 사용하여 MA를 BDO로 직접 수소화하는 것을 개시하고 있다.
- [0046] 예를 들어, 독일특허출원공개 DE-A 2 455 617은 BDO를 제조하는 3 단계 방법을 기재한다. 제1 단계에서는 GBL 중의 MA의 용액이 니켈 촉매 상에서 GBL 중의 SA로 수소화된다. 제2 단계에서는 고압 (80 내지 200 바)과 상대적으로 높은 온도에서 SA와 GBL의 용액이 액상의 GBL로 수소화된 후, 물, 숙신산 무수물 및 숙신산을 GBL로부터 제거한 후 순수한 GBL을 부분적으로 재순환시켜 제3 공정 단계에서는 고압의 액상에서 구리-아연 옥시드 촉매 상에서 부탄디올로 전환시킨다.
- [0047] 미국특허 US 4,301,077은 MA를 BDO로 수소화하는 데에 루테튬 촉매를 사용한다.
- [0048] 독일특허출원공개 DE-A 3 726 510은 MA의 직접적 수소화에 구리, 코발트 및 인을 포함하는 촉매를 사용하는 것을 개시하고 있다.
- [0049] JO 2025-434-A에서는 순수한 산화구리-산화아연 촉매가 사용된다. 예에 따르면, 순수한 MA는 40 바의 압력에서 전환될 수 있다. 그러나, 부탄디올의 수율은 53.3 몰%일 뿐이며, GBL의 40.2 몰%의 제2 수율이 발견된다.
- [0050] 유럽특허출원공개 EP-A 373 946은 레늄-도핑된 산화구리-산화아연 촉매를 사용하여 기상 MA를 직접 BDO로 전환하는 방법을 개시하고 있다.
- [0051] BDO와 THF의 동시제조 방법이 특허출원 JO 2233-627-A (구리-아연-알루미늄 촉매 사용), JO 2233-630-A (망간, 바륨 및 규소를 포함하는 구리-크롬 촉매 사용) 및 JO 2233-631-A (구리 및 알루미늄을 포함하는 촉매 사용)에서 제공된다. 이들 촉매를 사용하면 MA뿐만 아니라 BDO로부터도 다량의 THF 및 BDO가 생성된다.
- [0052] 구리, 망간 및 칼륨을 포함하는 촉매가 JO-A 2233-632에 기재되어 있다.
- [0053] 유럽특허출원공개 EP-A 431 923은 제1 단계에서 MA의 액상 수소화에 의하여 GBL을 제조하고, 이를 제2 단계에서 구리 및 규소를 포함하는 촉매 상에서 기상 반응에 의해 부탄디올로 전환함으로써 BDO 및 THF를 제조하는 2 단계 방법을 기재한다.
- [0054] 미국특허 US 5,196,602는 2 단계 공정에서 수소를 사용하여 MA 또는 말레산을 수소화하여 부탄디올을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 제1 단계에서 MA를 SA 및(또는) GBL로 수소화하고, 그 다음 제2 단계에서 Ru-함유 촉매의 존재하에 이를 BDO로 전환한다.
- [0055] 상기 인용된 문헌들이 기초로 하는 기술은 수소화 반응에서 반응물로서 예비정제된 MA (제조된 후 일반적으로

증류를 통해 불순물이 제거된 것임)를 이용하는데, MA는 벤젠, 부텐 혼합물 및 또한 n-부탄을 포함하는 특정한 탄화수소의 부분 산화에 의하여 제조되며, 바람직한 것은 후자를 사용하는 것이다. 산화 조 생성물은 목적하는 MA 이외에도, 특히 부산물, 예컨대 물, 일산화탄소, 이산화탄소, 미전환 출발 탄화수소 및 또한 아세트산과 아크릴산을 포함하며, 이들 부산물은 산화에 사용된 탄화수소와는 무관하다. 정상적으로는 부산물을 위에서 언급한 바와 같이, 증류 등의 복잡한 공정을 통해 제거한다. 정제가 필요한데 특히 수소화 공정에 사용된 촉매가 통상 그러한 불순물에 대해 민감하기 때문이다. 촉매의 불활성화는 정제된 MA가 사용될 때조차도 문제인데, 왜냐하면 그의 중합 생성물에 의한 오염은 촉매가 일반적으로, 흔히 약 100 시간인 상대적으로 짧은 간격으로 재생되어야 함을 의미한다. 불활성화의 경향은 아크릴산과 같은 중합성 불순물이 존재하는 경우에 더 증가한다. 이 사실은 당업자에게 공지되어 있으며, 특허출원 EP-A 322 140, WO 91/16132 및 DE-A 240 44 93 등에 기재되어 있기도 하다.

- [0056] 지금까지 종래 기술에서는 단 하나의 문헌만이 단지 대략적으로 예비정제된 MA의 수소화를 개시하고 있다. 국제특허출원공개 WO 92/43234는 30 °C 이상의 온도에서 끓는 흡수제를 사용하여 탄화수소의 산화로부터 발생하는 말레산 무수물-함유 기체 스트림으로부터 말레산 무수물을 흡수하고, 이 말레산 무수물을 수소를 써서 이들 흡수제로부터 제거하고, 말레산 무수물-함유 수소 스트림을 기상에서 불균질 촉매 상에서 수소화하는 것을 개시하고 있다. 이는 주로는 BDO 및 소량의 GBL 및 THF를 제공한다. 수소화는 약 150 내지 300 °C 및 5 내지 100 바의 압력에서 기상으로 수행된다. 사용되는 촉매는 문헌 (Journal of Catalysis 150, pp. 177-185 (1994))에 기재된 바와 같이 촉진된 구리 촉매이다. 이들은 Cu/Mn/Ba/Cr 및 Cu/Zn/Mg/Cr 타입의 크롬 촉매이다. 따라서, 이 출원은 상기한 불순물이 있는 MA 등급을 수소화하는 데 크롬 촉매의 사용을 개시하고 있다. 그러나, 크롬 촉매의 사용은 오늘날 이들의 독성으로 인하여 가능한 한 피한다.
- [0057] 이들의 독성으로 인하여 새로운 기술들은 점점 더 크롬 촉매의 사용으로부터 벗어나고 있다. 크롬이 없는 촉매계의 예는 국제특허출원공개 WO 99/35139 (Cu-Zn 옥시드), WO 95/22539 (Cu-Zn-Zr) 및 또한 미국특허 US 5,122,495 (Cu-Zn-Al 옥시드)에서도 발견될 수 있다.
- [0058] 후속 생성물, 특히 GBL, THF 및(또는) BDO로의 MA의 수소화 분야에는 사실상 무한한 종래 기술이 있지만 전체 기존의 종래 기술 중 선별된 것만이 상기에 인용되었다.
- [0059] 요약하자면, MA를 수소화함으로써 BDO를 제조하는 데 있어서 발생하는 문제들은 BDO의 만족스러운 수율과 선택도, 즉 THF의 미미한 생성이 달성되었다는 점에서 해결되었다고 말할 수 있다. 이는 여러 가지 조치들을 통하여 또는 여러 조치를 병용하여 달성되었다.
- [0060] 일반적으로 BDO는 MA의 수소화 및 뒤이은 고비용의 불편한 정제에 의하여 얻어진 순수한 GBL의 직접적 수소화에 의해 얻어졌다. 모든 경우에, 사용된 반응물은 단지 소량의 불순물만을 함유하는 순수한 MA인데, 왜냐하면 그렇지 않다면 만족스러운 선택도 및 촉매 조업시간이 얻어질 수 없을 것이기 때문이다. 크롬 촉매가 특히 제2 단계에서 높은 BDO 선택도 및 목적하는 조업시간을 달성하기 위하여 사용되었다. 크롬 촉매의 사용을 피하기 위하여, 수율, 선택도 및 또한 내구성의 측면에서 크롬 촉매에 필적하지만 명백하게 더 비싼 새로운 금속 촉매를 사용하는 대안이 있다.
- [0061] 두개의 별개 단계의 바람직한 반응 과정은 또한, 특히 바람직한 선택도와 관련하여, 촉매의 긴 조업시간을 달성하기 위하여 제1 수소화 단계 후에 GBL의 비싸고 불편한 정제를 수반한다. 지금까지 상기한 WO 97/43234는 수소화에 의하여 BDO를 제조하기 위한 반응물로서 단지 대략적으로 예비정제된 MA를 사용하는 유일한 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 한 단계로 수행되기 때문에 제1 수소화 단계 후에 처리가 필요하지 않다. 그러나, 단지 크롬 촉매만이 이 전환에 적합하다.
- [0062] 본 발명의 목적은 순수한 MA의 사용 또는 제1 단계 반응 생성물의 아무런 중간적 정제를 전혀 필요로 하지 않으면서도 BDO를 양호한 수율로 얻을 수 있고 매우 낮은 기기 요구를 갖는, MA로부터 BDO를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 이 방법은 또한 크롬 촉매를 필요로 하지 않으며, 바람직하게는 귀금속을 포함하는 촉매를 필요로 하지 않으며, 또한 BDO에 대한 선택도가 높고 특히 THF를 거의 생성하지 않는다.
- [0063] 본 발명자들은 이 목적이
- [0064] (a) C₄-디카르복실산 또는 이의 유도체의 기체 스트림을 200 내지 300 °C 및 10 내지 100 바에서 제1 반응기 또는 반응기의 제1 반응 대역 내로 도입하고 이를 임의로 알킬-치환된 γ-부티롤락톤을 주성분으로 함유하는 생성물로 기상 촉매 수소화하고,

- [0065] (b) 이런 방식으로 얻어진 생성물 스트림을 140 내지 260 °C의 온도에서 제2 반응기 또는 반응기의 제2 반응 대역 내로 도입하여 이를 임의로 알킬-치환된 1,4-부탄디올로 기상 촉매 수소화하며,
- [0066] (c) 목적하는 생성물을 중간체, 부산물 및 임의의 미전환 반응물로부터 분리하고,
- [0067] (d) 임의로는, 미전환 중간체를 수소화 단계들 중 하나 또는 둘 다에 재순환하는 단계를 포함하며,
- [0068] 단계 (a) 및 (b)는 동일한 압력에서 수행되고,
- [0069] 상기 각각의 수소화 단계에서 ≤95 중량%, 바람직하게는 5 내지 95 중량%, 특히 10 내지 80 중량%의 CuO 및 ≥5 중량%, 바람직하게는 5 내지 95 중량%, 특히 20 내지 90 중량%의 산화성 지지체를 포함하는 촉매를 사용하며, 제1 수소화 단계에서 분리한 생성물 혼합물이 추가의 정제없이 제2 수소화 단계로 도입되는,
- [0070] C₄-디카르복실산 및(또는) 이의 유도체를 2 단계 기상 촉매 수소화함으로써 임의로 알킬-치환된 1,4-부탄디올을 제조하는 방법에 의하여 달성됨을 발견하였다.
- [0071] 본 발명의 목적에 있어서, 단계 (a)와 (b)에서의 "동일한 압력"이란 제1 반응기 또는 제1 반응 대역을 떠난 생성물 스트림이 제2 반응기 또는 제2 반응 대역으로 진입하기 전에 압축되거나 탈가압되지 않음을 의미한다. 이 반응은 일반적으로 단지 하나의 압축기를 사용하는 수소화 사이클에서 수행된다. 제1 반응기와 제2 반응기 사이 또는 제1 반응 대역과 제2 반응 대역 사이에서 특정한 압력 변화가 기기에 의하여 통상 유발되는, 당업자에게 공지된 요인으로 인하여 발생할 수 있다. 압력 변화는 최대 수 바일 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 도움으로, 제2 단계 (GBL을 BDO로 환원)가 제1 단계 (MA의 GBL로의 환원)보다 높은 압력에서 수행되는 종래 2 단계 방법과 비교할 때 이 기기 요구는 실질적으로 낮아진다. 이 결과 방법 수행이 비용효율적이 된다.
- [0072] 본 발명에 따른 방법에 의해서는 상대적으로 높은 BDO 선택도가 달성될 수 있다.
- [0073] 목적하는 BDO 선택도를 달성할 수 있기 위하여, 양 수소화 단계에서 특정한 반응 매개변수의 유지가 필요한데, 이들 매개 변수는 아래에 인용한다.
- [0074] 본 발명의 목적에 있어서, "제1 반응기"는 이하에서 "제1 반응기" 뿐만 아니라 제1 및 제2 수소화 단계가 반응 대역이 하나 이상인 한 반응기에서 수행될 경우 "제1 반응 대역"까지를 지칭한다. 마찬가지로, "제2 반응기"도 "제2 반응기" 뿐만 아니라 제1 및 제2 수소화 단계가 반응 대역이 하나 이상인 한 반응기에서 수행될 경우 "제2 반응 대역"까지를 지칭한다.
- [0075] 본 발명에 따른 방법에서, 순도를 달리하는 반응물을 수소화 반응에 사용할 수 있다. 고순도의 반응물, 특히 MA를 수소화 반응에 사용할 수 있는 것으로 이해될 것이다. 그러나, 본 발명에 따른 방법의 이점은 산화로 인하여 생성된 통상의 화합물, 즉, 벤젠, 부텐 또는 n-부탄으로 오염된 반응물, 특히 MA 뿐만 아니라 임의의 추가 성분들도 사용할 수 있다는 점이다. 따라서, 다른 구체예에서 본 발명에 따른 수소화 방법은 적합한 탄화수소의 부분 산화에 의하여 수소화될 반응물을 제조하고 수소화될 반응물을 얻어진 생성물 스트림으로부터 분리하는 것을 포함하는 선행단계를 포함할 수 있다. 바람직한 점은 불필요한 노력을 요하지 않고 반응물 중에 일정량의 불순물이 남아있어도 되는, 단지 대략적인 분리를 수행하는 것에 있으며, 이는 종래 기술 방법에서는 용인될 수 없었던 것이다.
- [0076] 특히, 수소화될 이 반응물은 MA이다. 바람직한 점은 탄화수소의 부분 산화로부터 발생한 MA를 사용하는 것에 있다. 유용한 탄화수소로는 벤젠, C₄-올레핀 (예를 들면 n-부텐, C₄-라피네이트 스트림) 또는 n-부탄이 있다. 특히 바람직한 것은 n-부탄을 사용하는 것인데, 이것이 저렴하고 경제적인 출발 물질이기 때문이다. n-부탄의 부분 산화 방법은 예를 들어 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 제6판, 전자배포판, 말레산 및 푸마르산-말레산 무수물)에 기재되어 있다.
- [0077] 바람직한 점은 이런 방식으로 얻어진 반응 유출물을 이어서, 대기압에서 비점이 MA의 비점보다 적어도 30 °C 높은 적합한 유기 용매 또는 용매 혼합물 중에 용해시키는 것에 있다.
- [0078] 이 용매 (흡수제)는 20 내지 160 °C, 바람직하게는 30 내지 80 °C 범위의 온도로 되게 한다. 부분 산화로부터 생긴 말레산 무수물-함유 기체 스트림을 여러 가지 방식으로 상기 용매와 접촉시킬 수 있는데, 즉 (i) 이 기체 스트림을 그 용매 내로 (예를 들면, 기체 흡입 노즐 또는 스파징 링을 통하여) 통과시키거나, (ii) 용매를 기체 스트림 내로 분무하거나 (iii) 트레이 또는 팩킹된 컬럼 내에서 기체 스트림을 위쪽으로 흐르게 하고 용매를 아래쪽으로 흐르게 하여 역류 접촉케 할 수 있다. 3 가지 방식 모두 당업자에게 공지된 기기가 기체 흡수에 사용될 수 있다. 사용될 용매를 선택할 때에는 용매가 반응물, 예를 들면 바람직하게 사용되는 MA와 반응하지 않는

것이라는 점에 주의해야 한다. 유용한 용매는 트리크레실 포스페이트, 디부틸 말레에이트, 부틸 말레에이트, 고분자량 왁스, 분자량이 150 내지 400이고 비점이 140 °C 초과인 방향족 탄화수소 (예를 들면, 디벤질벤젠), C₁-C₁₈-알킬기가 있는 알킬 프탈레이트 및 디알킬 프탈레이트 (예를 들면, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디-n-프로필 및 디이소프로필 프탈레이트, 운데실 프탈레이트, 디운데실 프탈레이트, 메틸 프탈레이트, 에틸 프탈레이트, 부틸 프탈레이트, n-프로필 및 이소프로필 프탈레이트), 다른 방향족 및 지방족 디카르복실산의 디-C₁-C₄-알킬 에스테르 (예를 들면 디메틸-2,3-나프탈렌디카르복실레이트, 디메틸-1,4-시클로헥산 디카르복실레이트), 다른 방향족 및 지방족 디카르복실산의 C₁-C₄-알킬 에스테르 (예를 들면 메틸-2,3-나프탈렌디카르복실레이트, 메틸-1,4-시클로헥산디카르복실레이트), 예컨대 탄소 원자수 14 내지 30의 장쇄 지방산의 메틸 에스테르, 고비점 에테르 (예를 들면 폴리에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르, 예를 들면 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르)가 있다.

- [0079] 바람직한 것은 프탈레이트를 사용하는 것이다.
- [0080] 흡수제로 처리하여 생긴 용액은 통상 MA 함량이 약 5 내지 400 g/l 이다.
- [0081] 흡수제로 처리한 후 남은 기체 스트림은 물, 일산화탄소, 이산화탄소, 미전환 부탄, 아세트산 및 아크릴산 등의 선행 부분 산화의 부산물을 주로 포함한다. 이 배출기체 (offgas) 스트림에는 사실상 MA가 없다.
- [0082] 그 다음 용해된 MA를 흡수제로부터 스트립핑한다. 이는 뒤이은 수소화의 압력 또는 그보다 최대 10 % 높은 압력에서 또는 이와 달리 감압하에서 수소를 사용하여 수행하며, 이에 이어 잔존 MA를 응축시킨다. 스트립핑 컬럼에서는 컬럼의 상부에서 MA, 컬럼의 하부에서는 사실상 MA가 없는 흡수제의 각 경우마다 컬럼 압력에서의 비점으로부터 생기는 온도 프로필이 관찰되며, 담체 기체로의 회석 (첫번째 경우에는 수소로 회석)이 사용된다.
- [0083] 용매 손실을 피하기 위하여 교정하는 내부물질은 조 MA (crude MA) 스트림의 공급 위로 폐기될 수 있다. 하부에서 배출된 사실상 MA가 없는 흡수제를 흡수 대역 내로 되돌린다. H₂/MA 비율은 약 20 내지 400이다. 그렇지 않다면, 응축된 MA를 증발기 내로 펌프하여 넣고 거기서 사이클 기체 스트림 내로 증발시킨다.
- [0084] MA-수소 스트림은 또한 산소-함유 기체를 사용하는 n-부탄, 부텐 또는 벤젠의 부분 산화로부터 생긴 부산물 및 미제거된 흡수제를 함유한다. 부산물은 특히 아세트산 및 아크릴산이며, 물, 말레산 및 바람직하게 흡수제로서 사용되는 디알킬 프탈레이트도 있다. MA는 MA를 기준으로 아세트산을 0.01 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 중량%의 양으로, 아크릴산을 0.01 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 중량%의 양으로 함유한다. 수소화 단계에서는 아세트산 및 아크릴산이 에탄올 및 프로판올로 각기 부분적으로 또는 완전히 수소화된다. 말레산 함량은 MA를 기준으로 0.01 내지 1 중량%, 특히 0.05 내지 0.3 중량%이다.
- [0085] 디알킬 프탈레이트가 흡수제로서 사용되는 경우, MA 내의 그의 함량은 스트립핑 컬럼, 특히 교정 섹션의 올바른 조작에 강하게 좌우된다. 컬럼이 적합한 방식으로 작동하는 때에 프탈레이트 함량은 최대 0.1 중량%, 특히 최대 0.5 중량%를 초과해서는 안되는데, 그렇지 않으면 흡수제의 소비가 너무 커지기 때문이다.
- [0086] 위에 기재한 바와 같이 바람직하게 얻어지는 수소/말레산 무수물 스트림을 그 다음 제1 수소화 반응기 또는 반응기의 제1 수소화 대역에 공급하여 수소화한다. 촉매 활성 및 조업시간은 광범위하게, 예컨대 증류에 의하여, 예비정제된 MA의 사용과 비교할 때 사실상 변화가 없다.
- [0087] 제1 반응기 또는 반응기의 제1 수소화 대역을 떠난 기체 스트림은 재순환된 GBL과 제2 수소화로 공급된다.
- [0088] 제2 단계의 재순환된 기체는 재순환되어 제1 단계로 진입할 수 있다.
- [0089] 모든 반응 변형 방식에서 제2 반응기를 떠난 기체 스트림을 바람직하게는 10 내지 60 °C로 냉각할 수 있다. 반응 생성물을 응축하고 분리기 내로 통과시킨다. 이 분리기로부터 비응축된 기체 스트림을 취하여 사이클 기체 압축기 내로 공급할 수 있다. 재순환된 사이클 기체 스트림에서 형성된 부산물을 당업자에게 공지된 수단, 바람직하게는 사이클 기체의 소량을 누출시킴으로써 제거할 수 있다. 이 계로부터 응축된 반응 생성물을 회수하여 후처리로 공급한다. 응축된, 액상의 커플링 생성물 및 부산물은 주로 THF 및 n-부탄을 뿐만 아니라 소량의 프로판올이다.
- [0090] 그 다음, 부산물 및 또한 물과 목적하는 생성물 BDO를 제2 단계의 액체 수소화 잔류물로부터 분리한다. 이는 통상 분획 증류에 의하여 수행된다. 부산물 및 중간체, 예를 들면 GBL 및 디-BDO는 제1 및(또는) 제2 단계, 바람직하게는 제2 단계의 수소화로 되돌려 보내거나 또는 이와 달리 증류에 의하여 후처리할 수 있다.

- [0091] 본 발명에 따른 방법은 회분식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 바람직한 것은 연속적으로 수행하는 것이다.
- [0092] 중요한 매개변수는 두 수소화 단계에서 적합한 반응 온도를 유지하는 것이다.
- [0093] 제1 수소화 단계에서는 제1 수소화 반응기 또는 반응기의 제1 반응 대역에 들어갈 때 반응물의 충분한 고온에 의하여 이를 얻는 것이 바람직하다. 이 출발 수소화 온도는 200 내지 300 °C, 바람직하게는 235 내지 270 °C이다. 제1 단계에서 목적하는 선택도 및 수율을 얻기 위하여는 실제 반응이 일어나는 촉매층이 적합하게 높은 반응 온도에 있게끔 하는 방식으로 반응을 바람직하게 수행하여야 한다. 이 과열점 온도는 반응물이 반응기에 진입한 후에 설정되며, 바람직하게는 210 내지 310 °C, 특히 245 내지 280 °C이다. 반응 기체의 진입 온도 및 방출 온도가 이 과열점 온도 아래가 되게끔 하는 방식으로 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 이 과열점 온도는, 특히 반응기가 판다발 반응기인 경우에, 반응기의 전반부에서 유리하다. 과열점 온도는 진입 온도보다 바람직하게는 5 내지 30 °C, 특히 5 내지 15 °C, 더 바람직하게는 5 내지 10 °C 높은 온도이다. 수소화가 최소 진입 온도 및 과열점 온도 이하에서 수행되고 MA가 반응물로서 사용되는 경우, SA의 양은 통상 증가하며, 이와 동시에 GBL 및 BDO 양은 감소한다. 또한 이러한 온도의 결과, 숙신산, 푸마르산 및(또는) SA에 의한 오염 및 촉매에 대한 기계적 손상으로 인하여 수소화 과정에서 촉매 불활성화가 관찰된다. 이와 대조적으로 MA가 최대 진입 온도 및 과열점 온도 이상에서 반응물로 사용되는 경우에는 BDO 수율 및 선택도가 통상 불만족스러운 수치로 떨어진다. THF, n-부탄올 및 n-부탄, 즉 추가의 수소화 생성물의 생성 증가가 관찰된다.
- [0094] 제2 반응기 내로의 진입 온도 (수소화 온도에서 출발함)는 제1 반응기 내로의 진입 온도와 일반적으로 같거나 그 미만이고, 바람직한 것은 제1 반응기 내로의 진입 온도보다 제2 반응기 내로의 진입 온도가 더 낮은 것이다.
- [0095] 제2 수소화 단계에서는 진입 온도 (출발 수소화 온도)는 140 내지 260 °C, 바람직하게는 160 내지 225 °C, 특히 180 내지 200 °C이다. 수소화가 최소 진입 온도 이하에서 수행되는 경우 생성된 BDO 양은 떨어진다. 촉매는 활성을 상실한다. 최소 온도 아래에서는 출발 물질의 응축 및 구리 촉매에 대한 물에 의한 손상도 기대될 것이다. 반대로 GBL이 최고 진입 온도 이상에서 수소화용 반응물로 사용되는 경우 BDO 수율 및 선택도가 불만족스러운 수치로 떨어진다. 이들 온도에서, BDO와 GBL 사이의 수소화 평형이 GBL쪽에 있어서, 작은 전환율이 얻어지지만, THF, n-부탄올 및 n-부탄으로의 과수소화에 의한 부산물 생성 증가가 상대적으로 높은 온도에서 관찰된다.
- [0096] 출발 수소화 온도는 양 수소화 단계에서 동일할 수 있다. 제2 수소화 단계에서 출발 수소화 온도는 바람직하게는 제1 수소화 단계에서보다 낮다.
- [0097] 반응기에서 기체 스트림의 온도 증가는 110 °C, 바람직하게는 40 °C를 초과해서는 안되며, 특히 20 °C 이상이어서는 안된다. 여기서 큰 온도 증가는 또한 과수소화 반응 및 (BDO+GBL) 선택도 손실을 초래한다.
- [0098] 제1 수소화 단계 및 제2 수소화 단계 둘 다에서 압력은 10 내지 100 바, 바람직하게는 15 내지 50 바이며, 더 바람직하게는 20 내지 40 바의 압력이 선택된다. 이 압력 범위에서 MA의 수소화는 초기에 생성된 중간체 GBL로부터의 THF 생성이 더욱 실질적으로 억제되면서 진행된다. 제2 수소화 단계에 대해 특정된 온도에서 GBL의 BDO로의 전환율은 높고 THF 생성율은 낮다. 이 효과는 특히 제1 수소화 단계에서보다 제2 수소화 단계에서 낮은 수소화 온도가 특정된 경우에 분명하다.
- [0099] 제1 수소화 단계의 촉매 시간당 공간 속도는 바람직하게는 0.02 내지 1, 특히 0.05 내지 0.5 kg 반응물/ℓ 촉매·시간의 범위이다. MA의 경우 제1 단계의 촉매 시간당 공간 속도가 이 범위 이상으로 증가하는 때에는 수소화 유출물 중의 SA 및 숙신산 함량의 증가가 관찰된다. 제2 수소화 단계의 촉매 시간당 공간 속도는 0.02 내지 1.5, 특히 0.1 내지 1 kg 반응물/ℓ 촉매·시간의 범위이다. 촉매 시간당 공간 속도가 이 범위 이상으로 증가하는 때에는 GBL의 불완전한 전환이 예상될 것이다. 이는 임의로는 증가된 재순환율에 의하여 보상될 수 있지만, 이것이 바람직하지 않다는 점은 이해될 것이다.
- [0100] 수소/반응물 몰비도 본 발명에 따른 방법의 생성물 분포 및 또한 경제적 실행가능성에 영향을 주는 매개변수이다. 경제적 관점에서는 낮은 수소/반응물 비율이 바람직하다. 하한은 5이지만, 20 내지 600, 바람직하게는 40 내지 400, 특히 60 내지 350의 높은 수소/반응물 몰비가 통상 사용된다.
- [0101] 본 발명에 따라 사용되는 수소/반응물 몰비를 얻기 위하여는, 수소의 일부, 유리하게는 대부분을 제1 및 제2 수소화 단계 양쪽에서 통상적으로 재순환시킨다. 이를 위하여, 당업자에게 친숙한 사이클 기체 압축기가 일반적으로 사용된다. 본 발명의 이점은 단지 하나의 수소화 사이클만이 제작되어야 하며 단지 하나의 압축기만이 두

수소화 단계를 수행하기 위해 제공되어야 한다는 점이다.

- [0102] 수소화에 의하여 소비되는 수소의 양이 교체된다. 바람직한 구체예에서, 사이클 기체의 일부는 불활성 화합물, 예컨대 n-부탄을 제거하기 위하여 누출된다. 재순환된 수소도, 임의로는 예비가열된 후에, 반응물 스트림을 증발시키는 데에 사용될 수 있다.
- [0103] 수소화 반응을 떠난 기체 스트림이 냉각될 때 응축되지 않거나 불완전하게 응축된 모든 생성물은 수소 사이클 기체와 함께 재순환된다. 이들은 특히 THF, 물 및 메탄 및 부탄과 같은 부산물이다. 냉각 온도는 바람직하게는 0 내지 60 °C, 바람직하게는 20 내지 45 °C이다.
- [0104] 유용한 반응기 타입은 기체 반응 및 생성물 스트림을 갖는 불균일하게 촉매된 반응에 적합한 모든 기기를 포함한다. 바람직한 것은 관형 반응기, 축 반응기 또는 내부 열체거 수단이 있는 반응기, 예컨대, 관다발 반응기이며, 유동층의 사용도 가능하다. 특히 바람직한 것은 제1 수소화 단계에는 관다발 반응기를 사용하고 제2 수소화 단계에는 축 반응기를 사용하는 것이다. 제1 및 제2 수소화 단계 둘 다에서 병렬 또는 직렬로 연결된 하나 이상의 반응기를 사용할 수 있다. 원칙적으로는 촉매층 사이에 중간 공급이 있을 수 있다. 또한 촉매층 사이에 또는 그 내에 중간 냉각을 제공하는 것도 가능하다. 고정층 반응기가 사용되는 경우 불활성 물질로 촉매를 희석할 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 가장 바람직하게는 2대역 반응기에서 수행된다.
- [0105] 본 발명의 중요한 점은 촉매 활성 주요 성분으로서 산화구리를 갖는 촉매를 양 단계를 위해 선택하는 것이다. 이는 소수의 산성 부위를 가질 수 있을 뿐인 산화성 지지체에 도포된다. 너무 많은 산성 부위를 갖는 촉매를 사용하는 경우 BDO는 탈수화되며 THF가 생성된다.
- [0106] 충분히 적은 수의 산성 부위를 갖는 적합한 지지체 물질의 예로는 ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, MgO, CaO, SrO, BaO 및 Mn₂O₃, 및 이의 혼합물 군에서 선택된 물질이다. 바람직한 지지체 물질은 ZnO/Al₂O₃ 혼합물, Al₂O₃의 델타-, 세타-, 알파- 및 에타-변형물, 및 각각 첫째로 SiO₂, TiO₂, ZrO₂의 군에서 선택된 하나 이상의 성분과 둘째로 ZnO, MgO, CaO, SrO 및 BaO의 군 중에서 선택된 하나 이상의 성분을 포함하는 혼합물이다. 특히 바람직한 지지체 물질은 순수한 ZnO, 중량비 100:1 내지 1:2의 ZnO/Al₂O₃ 혼합물 및 중량비 200:1 내지 1:1의 SiO₂와 MgO, CaO 및(또는) ZnO와의 혼합물이다.
- [0107] 산화구리 양은 ≤ 95 중량%, 바람직하게는 5 내지 95 중량%, 특히 15 내지 80 중량%이고, 지지체는 ≥ 5 중량%, 바람직하게는 5 내지 95 중량%, 특히 20 내지 85 중량%의 양으로 사용된다.
- [0108] 크롬 촉매의 독성으로 인하여 바람직한 것은 크롬이 없는 촉매를 사용하는 것이다. 당업자에게 공지된 상응하는 크롬 촉매도 본 발명에 따른 방법에 사용하기에 기술적으로 적합하지만 환경적, 기술적 성격의 목적하는 이점이 생기지 않음이 이해될 것이다.
- [0109] 동일한 촉매가 양 수소화 단계에 사용될 수 있지만 바람직한 것은 다른 촉매를 사용하는 것이다.
- [0110] 임의로는, 본 발명에 따라 사용되는 촉매가 주기율표 제1 내지 14족 (IUPAC 명명법의 IA 내지 VIIIA 및 IB 내지 IVB) 중의 하나 이상의 추가의 금속 또는 이들의 화합물, 바람직하게는 산화물을 포함할 수 있다. 추가의 금속 이 사용되는 경우 바람직한 것은 Pd를 ≤ 1 중량%, 바람직하게는 ≤ 0.5 중량%, 특히 ≤ 0.2 중량%의 양으로 사용하는 것이다. 그러나, 추가의 금속 또는 금속 산화물의 사용이 바람직한 것은 아니다.
- [0111] 사용되는 촉매는 추가로, 0 내지 10 중량%의 양으로 보조물질을 포함할 수 있다. 보조물질은 촉매 제조 동안 개선된 가공에 기여하고(거나) 촉매 성형체의 기계적 안정성 증가에 기여하는 유기 및 무기 물질이다. 유용한 보조물질은 당업자에게 공지되어 있으며, 그 예로는 시멘트, 흑연, 스테아르산, 실리카겔 및 구리 분말이 있다.
- [0112] 촉매는 당업자에게 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 바람직한 것은 미분되고 다른 성분들과 치밀하게 혼합된 산화구리를 제공하는 방법이며, 더 바람직한 것은 함침 및 침전 반응이다.
- [0113] 이들 출발 물질은 성형체를 제공하는 공지된 방법, 예컨대 압출, 정제화 또는 응집화 방법에 의하여, 임의로는 보조물질을 사용하여 가공할 수 있다.
- [0114] 이와 다르게는, 본 발명에 따른 촉매는 피복 또는 증기 침착 등과 같이 활성 성분을 지지체에 도포하는 등에 의하여 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 촉매는 지지체 성분 또는 이의 전구체 화합물과 활성 성분 또는 이의 전구체 화합물과의 불균일 혼합물을 성형하여 얻을 수도 있다.

- [0115] 반응물로서 MA 뿐만 아니라 다른 상기 정의된 C₄-디카르복실산 또는 이의 유도체를 사용할 수 있는 본 발명에 따른 수소화는 촉매를 환원된 활성 형태로 사용한다. 촉매는 본 발명에 따른 방법이 수행되는 반응기에 설치하기 전이나 후에 환원성 기체, 바람직하게는 수소 또는 수소/불활성 기체 혼합물을 사용하여 활성화된다. 촉매가 반응기에 산화 형태로 설치되면, 촉매는 본 발명에 따른 수소화와 함께 설비를 가동하기 전에 또는 이와 달리 가동하는 도중에, 즉 동일 반응계 내에서 활성화될 수 있다. 설비가 가동되기 전에 환원성 기체 (바람직하게는 수소 또는 수소/불활성 기체 혼합물)를 승온 (바람직하게는 100 내지 350 °C)에서 사용하여 별개의 활성화가 수행되는 것이 일반적이다. 동일 반응계 내 활성화는 설비를 가동할 때 승온에서 수소와 접촉시킴으로써 수행한다.
- [0116] 바람직한 것은 성형체 형태로 촉매를 사용하는 것이다. 예로는 압출물, 이랑무늬 (ribbed) 압출물, 그외 압출물 형태, 정제, 고리, 구 및 파편 (spall)이 있다.
- [0117] 산화 상태의 구리 촉매의 BET 표면적은 10 내지 300 m²/g, 바람직하게는 15 내지 175 m²/g, 특히 20 내지 150 m²/g이어야 한다. 설치된 상태의 환원된 촉매의 구리 표면적 (N₂O 분해)는 > 0.2 m²/g, 바람직하게는 > 1 m²/g, 특히 > 2 m²/g이어야 한다.
- [0118] 본 발명의 한 변형태에서는 정의된 다공성이 있는 촉매가 사용된다. 이들 촉매의 성형체의 기공 부피가, 기공 직경 > 50 nm인 경우 ≥ 0.01 ml/g, 바람직하게는 기공 직경 > 100 nm인 경우 ≥ 0.025 ml/g, 특히 기공 직경 > 200 nm인 경우 ≥ 0.05 ml/g이다. 기공 직경이 > 4 nm인 경우 총 기공 부피에 대한 직경이 > 50 nm인 거대기공 (macropore)의 비율은 > 10 %, 바람직하게는 > 20 %, 특히 > 30 %이다. 언급한 다공성은 DIN 66133에 따른 수은 침입 (mercury intrusion)에 의하여 결정되었다. 이 데이터는 기공의 직경 범위가 4 nm 내지 300 μm에서 평가되었다.
- [0119] 본 발명에 따라 사용되는 촉매는 통상 조업시간이 충분하다. 그러나, 촉매의 활성 및(또는) 선택도가 그의 작업 시간에 따라서 떨어지는 경우, 당업자에게 공지된 방법에 의하여 재생될 수 있다. 이런 방법에는, 바람직하게는 승온에서 수소 스트림으로 촉매를 환원 처리하는 것이 포함된다. 환원 처리 후에는 임의로는 산화 처리를 할 수 있다. 이를 위하여, 분자 산소-함유 기체 혼합물, 예를 들면 공기를 승온에서 촉매층을 관통시킨다. 또한, 에탄올, THF, BDO 또는 GBL 등의 적합한 용매로 촉매를 세척하고 이들을 기체 스트림 중에서 건조할 수도 있다.
- [0120] 본 발명에 따른 방법으로는 우리의 출원 "두 반응기에서 부탄디올을 제조하는 2 단계 방법" (2002년 6월 11일)에 따른 방법에 의하여 얻어지는 선택도보다 통상 약간 낮은 부탄디올의 선택도가 얻어질 수 있고 단지 매우 소량의 THF가 생성된다. 이와 반대로, 본 발명에 따른 방법은 늘상, 방법 수행이 최적화된 때에는 수 중량%인 명백한 양의 THF를 제공한다. 방법 수행이 최적화되지 않은 때에는, 예를 들면 동일한 온도가 적용되고 동일한 촉매가 양 수소화 단계에서 사용되는 경우 THF가 (BDO를 기준으로) 최대 50 중량%까지 얻어진다. 그러나 귀중한 목적하는 생성물인 BDO로부터 제거되어야 할 THF의 생성 증가는 본 발명에 따른 방법을 수행하는 데에 있어서 낮은 기기 요구에 의하여 보상된다.