

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
B01J 23/72  
C07C 67/333

(45) 공고일자 1988년03월21일  
(11) 공고번호 88-000390

(21) 출원번호	특1982-0001915	(65) 공개번호	특1983-0009807
(22) 출원일자	1982년04월30일	(43) 공개일자	1983년12월23일
(30) 우선권주장	64, 015 1981년04월30일	일본(JP)	
(71) 출원인	우베고오산 가부시끼가이샤 미즈노 가즈오 일본국 야마구찌켄 우베시 니시훈마찌 1쵸메 12방 32고		

(72) 발명자

미야자끼 하루히코  
일본국 야마구찌켄 우베시 니시우베쵸 820-14  
우다 다이조  
일본국 야마구찌켄우베시 스에히로쵸 5-37  
히라이 고오이찌  
일본국 야마구찌켄우베시 니시기와쿠 도오와쵸 3560-75  
나카무라 야스오  
일본국 야마구찌켄 우베시 가미노나까  
이께자와 하루미  
일본국 야마구찌켄 오노다시 가미고야  
쓰찌에 다까노리  
일본국 야마구찌켄 우베시 히가시꾸온다 25 꾸 온다료

(74) 대리인

이준구, 백락신

**심사관 : 신진균 (특허공보 제1377호)**

**(54) 옥살산 디에스테르의 수소화 반응에 유용한 수소화반응 촉매 조성물**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

옥살산 디에스테르의 수소화 반응에 유용한 수소화반응 촉매 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 크롬-함유 촉매 조성물의 사용으로 인한 오염을 발생시킴이 없이 고전환율 및 선택성으로 옥살레이트 디에스테르로부터 에틸렌글리콜 및 또는 글리콜산 에스테르를 효율적으로 제조하기 위한 경제적인 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기의 방법에 사용되는 촉매조성물 및 그의 제법에 관한 것이다.

좀더 상세히 설명하면, 본 발명은 구리의 아민 착물과 콜로이드성 실리카졸과의 접촉에 의해 생성되는 구리-함유 실리카겔의 환원 생성물로 구성된, 옥살레이트 디에스테르의 수소화에 유용한 수소화반응 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 촉매 조성물은, 구리의 아민 착물과 콜로이드성 실리카졸을 수성매질의 존재하에 접촉시켜 구리-함유 실리카겔을 제조하고, 제조된 구리-함유 실리카겔을 환원시킴으로써 제조된다.

또한, 본 발명은 옥살레이트 디에스테르를 전술된 촉매 조성물의 존재하에 상승된 온도에서 기상 또는 증기상으로 수소화시키는 것으로 이루어진, 에틸렌글리콜 및 또는 글리콜산 에스테르의 제법에 관한 것이다.

수소화반응 촉매의 존재하에 상승된 온도에서 옥살레이트 디에스테르를 기상 또는 증기상으로 촉매적 수소화시켜 에틸렌 글리콜 및 또는 글리콜산에스테르를 제조하는 방법은 공지되어 있으며, 구리/크롬(Cu/Cr)형 촉매가 수소화 반응 촉매로서 제안되어 있다(일본국 특허공고 제42971/1980호 및 대응 미국 특허 제4,112,245호 및 독일 특허 제459,103호 참조).

한편, 일본국 특허 공개 제40685/1980호에는 루테늄, 니켈 및 라니 니켈로 구성되는 촉매가 개시되어 있다.

구리/크롬형 촉매는 일반적으로 에스테르를 이에 상응하는 알코올로 수소화시키는 데 사용할 수 있는 촉매로서 알려져 있다.

그러나, 실제로는 이와같은 형태의 크롬-함유 촉매를 사용하는 데에는 많은 문제가 있다. 복잡하고 비용이 많이 드는 조작에 의해 가능하게 만든다 해도, 소모된 구리/크롬형 촉매로부터 크롬을 효율적으로 그리고 완전히 회수하기란 극히 어렵고, 따라서 이와같은 촉매는 공업적 방법에는 적당치 않다. 또한, 크롬은 미량이라 할지라도 인간에 대하여 강한 독성을 나타내기 때문에, 크롬 함유의 촉매 잔류물을 주위환경 내에서 폐기 처리하는 것은 피해야 한다. 따라서, 소모된 촉매 폐기의 어려움 때문에 실제에 있어서는 구리/크롬형 촉매의 높은 촉매 활성이 저하된다는 결정이 야기된다.

일반적으로, 각종 금속 또는 금속 화합물을 수소화반응 촉매 또는 그의 성분으로 사용할 수 있다는 사실이 공지되어 있다. 그 예에는, 라니 니켈, 니켈, 코발트, 구리, 철, 백금 및 팔라듐과 이들의 산화물 및 황화물들이 포함된다. 일반적으로 공지되어 있는 이들 금속 또는 금속 화합물은 모든 촉매적 수소화반응에서 항상 유용한 것은 아니며 반응 방식, 수소화반응 조건 등에 따라 특정 수소화 반응에 적합한 촉매를 선택하지 않는 한 당해 수소화반응을 효율적으로 수행할 수 없다는 사실이 공지되어 있다. 또한, 적당한 촉매를 선택하는 데 있어서는 정해진 지침이 없다는 사실도 널리 공지되어 있다.

본 발명자들은, 크롬을 함유하지 않으며, 옥살레이트 디에스테르의 촉매적 수소화 반응에 사용되어 온 종래의 촉매보다 우수한 촉매 활성을 갖는, 옥살레이트 디에스테르의 촉매적 수소화 반응을 위한 촉매조성물을 개발하기 위해 광범위한 연구를 수행하였다.

그 결과로서, 본 발명자들은 구리의 아민 착물과 콜로이드성 실리카졸과의 접촉에 의해 제조된 구리-함유 실리카겔의 환원물로 구성된 촉매조성물이 옥살레이트 디에스테르로부터 에틸렌 글리콜 및/또는 글리콜산 에스테르를 종래의 구리-크롬촉매보다 공업적으로 유리하게 고전환율 및 선택성으로 제조하는 데 있어 유용하고, 종래의 크롬-함유 촉매조성물의 문제점을 극복할 수 있다는 사실을 발견하였다. 또한, 이러한 촉매조성물은 구리의 아민착물과 콜로이드성 실리카졸과의 접촉에 의해 구리-함유 실리카겔을 생성하고, 수득된 구리-함유 실리카겔을 환원시킴으로써 제조할 수 있으며, 이러한 촉매는 육안으로 볼 때 흑색임을 알았다. 이와는 반대로, 구리 화합물을 실리카겔 담체상에 침착시키고, 이를 환원시켜 제조되는 실리카겔상에 지지된 종래의 구리-함유촉매는 육안으로 볼 때 갈색을 띤다.

따라서, 본 발명의 첫번째 목적은 옥살레이트디에스테르의 수소화에 사용되는 수소화반응 촉매조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 두번째 목적은 상기 수소화반응 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 세번째 목적은 전술된 수소화반응 촉매의 존재하에 옥살레이트 디에스테르로부터 에틸렌 글리콜 및/또는 글리콜산 에스테르를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

이러한 본 발명의 목적 및 잇점은 이하 본 명세서 기재 사항으로부터 더욱 명백해질 것이다.

본 발명의 수소화반응 촉매조성물은, 구리의 아민착물과 콜로이드성 실리카졸을 접촉시키고, 생성된 구리-함유 실리카겔을 환원시키는 것으로 이루어진 방법에 의해 제조할 수 있다. 그의 일태양에 따라, 구리의 아민 착물을 함유하는 수용액을 콜로이드성 실리카졸과 혼합한다. 이 단계에서, 실리카졸은 실리카겔로 변하고, 동시에 구리 이온이 겔상에 지지된다. 생성된 구리-함유 실리카겔을 수소 기체의 존재하에 환원처리시킨다.

구리의 아민착물을 함유하는 수용액은 공지되어 있는 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 구리 이온 함유 수용액에, 이온액이 알칼리성이 될 때까지 암모니아를 가함으로써 제조할 수 있다. 또한, 암모니아농축 수용액에 구리플레이크를 가하고, 공기를 이 혼합물에 통과시킴으로써 제조할 수도 있다.

구리이온을 함유하는 수용액은 수용성 구리 화합물(구리염포함)을 물에 용해시킴으로써 수득할 수 있다. 이와같은 구리화합물의 예로는 질산구리, 황산구리, 옥살산구리, 염화구리 및 아세트산구리를 들 수 있으며, 질산제2구리가 특히 바람직하다.

콜로이드성 실리카졸은 시판되고 있고, 이와같이 시판되고 있는 콜로이드성 실리카졸을 본 발명에서 사용할 수 있다. 또한, 이것은 공지의 방법으로 제조할 수도 있다. 이러한 방법의 한가지예는 하기 참조 문헌에 기술되어 있다[참조 문헌 : 페이지 331~334, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sone, Inc., New York, 1979].

전술된 실시태양의 일예에 따라 하기의 방법으로 본 발명의 촉매조성물을 제조할 수 있다.

상기 예시된 바와같은 수용성 구리 화합물, 예를 들어 질산구리를 물에 용해시키고, 생성된 구리 이온-함유 수용액에, 생성 혼합물의 pH가 약 10이상, 예를 들어 pH 약 10~약 12가 될 때까지 진한 암모니아수를 가한다. 이에 의해, 진한 청색의 수용액이 만들어진다. 이와같이 수득된 진한 청색의 수용액에 콜로이드성 실리카졸을 가하고, 이들을 교반 혼합하여, 이들을 충분히 접촉시킨다. 혼합은 실온 또는 고온, 예를 들어 실온 내지 약 150°C에서 대기압 또는 고압하에 수행된다. 고온, 예를 들어 약 40°C 내지 100°C가 바람직하다. 결과적으로, 실리카졸이 실리카겔로 전환되고, 이 단계에서 구리이온이 실리카겔상에 지지되어, 구리-함유 실리카겔이 생성된다. 생성 혼합물을 예를 들어 증발처리시킴으로써 고체 잔류물을 만들고, 이어서 이것을 물로 충분히 세척시킨 다음, 건조시킨다. 이어서, 건조된 잔류물을 환원 처리하여, 본 발명의 촉매조성물을 수득한다. 증발처리 대신에 농축처리를 이용할 수도 있다. 예를 들어, 생성물은 그의 원래량의 약 1/2까지 농축시킬 수가 있고, 예를 들어 여과에 의해 생성물로부터 고형물을 회수한 다음 상기와 비슷하게 처리하여 본 발명의 촉매조성물을 수득한다.

증발처처리 및 농축처리, 대기압, 감압, 또는 고압하에서 수행할 수 있다. 이들 처리는 또한 실온 또는 고온에서 실시가 가능한 데, 고온, 예를 들어 약 60℃내지 90℃가 바람직하다.

환원처리는, 공지의 방법에 따라서 생성된 구리-함유 실리카겔을 고온에서수소로 처리함으로써 수행될 수가 있다. 예를 들어, 환원처리는 약 150℃내지 약 500℃, 바람직하게는 약 200℃내지 약 400℃에서 약 1내지 15시간 동안 구리-함유 실리카겔을 수소로 가열처리하여 수행할 수 있다. 환원처리를 하기전에, 구리-함유 실리카겔을 예비 열처리 하여도 무방하다. 예를 들어, 약 400℃내지 800℃, 바람직하게는 약 590℃내지 750℃의 온도에서 약 1내지 약 10시간 동안 상기의 실리카겔을 공기중에서 하소시킴으로써 예비 열처리를 수행할 수 있다.

구리의 아민착물과 콜로이드성 실리카겔과의 접촉에 의해 생성된 구리-함유 실리카겔의 환원 생성물로 구성되는 상기 수득된 수소화반응 촉매조성물은 육안으로 관찰하 때 흑색이다.

본 발명 촉매조성물의 구리함량, 환원하면 SiO<sub>2</sub> : Cu의 중량비는 촉매조성물의 제조시에 구리의 아민착물 및 콜로이드성 실리카겔의 양을 적절히 선택함으로써 조절할 수 있다. 언급된 SiO<sub>2</sub> : Cu의 중량비는 바람직하게는 1: 약 0.001 내지 1: 약 2, 좀 더 바람직하게는 1: 약 0.01내지 1:약 10이다.

본 발명은, 수소화반응 촉매의 존재하에 고온에서 기상또는 증기상으로 옥살레이트 디에스테르를 수소화시켜 에틸렌글리콜 및/또는 글리콜산 에스테르를 제조하는 방법에 있어서, 수소화반응 촉매가 구리의 아민착물과 콜로이드성 실리카겔과의 접촉에 의해 생성된 구리-함유 실리카겔의 환원생성물로 구성된 본 발명의 촉매조성물임을 특징으로 하는 방법을 제공한다. 이 방법은, 본 발명의 특정촉매조성물을 사용하는 것을 제외하고는 종래의 방법과 동일하게 수행된다. 예를 들어, 일본국 특허공고 제42971/1980호(대응 미국 특허 제4,112,245호), 독일연방 공화국 특허제459,603호 및 일본국 특허 공개제40685/1980호에 기재되어 있는 방법들을 이용하여 수행할 수 있다.

본 발명 방법에서 사용되는 원료인 옥살레이트 디에스테르로는, 옥살산의 디(C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>)알킬 에스테르가 바람직하다. 이외에는, 디메틸 옥살레이트, 디에틸 옥살레이트, 디부틸옥살레이트 및 디아밀옥살레이트를 들 수 있다.

본 발명의 촉매조성물 존재하에서의 반응 조건은 공지의 방법에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어 바람직한 반응 조건은 다음과 같다.

반응 온도

약 140℃내지 약 300℃, 바람직하게는 약 170℃내지 약 260℃ 좀 더 바람직하게는 약 180℃내지 약 240℃

접촉시간(표준 상태 기준)

약 0.01내지 약 20초(약 0.02내지 40g·초/ml), 바람직하게는 약 0.2내지 약 5초(약 0.4내지 약 10g·초/ml).

반응 압력

약 0.1내지 약 200기압, 바람직하게는 약 1~약 40기압.

옥살레이트 디에스테르에 대한 수소의몰비

약 4이상, 바람직하게는 약 10내지 약 500.

옥살레이트 디에스테르의 촉매적 수소화반응은, 고정촉매배드 또는 유동촉매배드에서 기상 또는 증기상으로 옥살레이트 디에스테르를 수소 기체 및 촉매조성물과 접촉시키는 모든 형태의 방법으로 수행할 수 있다. 상기 반응은 배치식으로 수행하거나 연속적으로 실시할 수 있다.

본 발명의 수소화반응 촉매는 그의 제조 방법으로부터 자명한 바와같이 크롬을 함유하지 않는다. 이와같이 크롬을 포함하지 않음에도 불구하고, 본 발명의 촉매는 옥살레이트 디에스테르를 에틸렌글리콜 및/또는 글리콜산에스테르로 수소화시키는 반응에서 효율적인 촉매작용을 나타내고, 공지의 촉매를 사용하는 경우보다 더 높은 시공수율(space time yield)로 목적 생성물을 수득할 수 있게 해준다. 따라서, 본 발명의 수소화반응 촉매는 옥살레이트 디에스테르로 에틸렌글리콜 및/또는 글리콜산 에스테르를 공업적으로 제조하는 공정에 특히 적합하다.

본 발명의 수소화 반응 촉매 조성물의 존재하에서 옥살레이트 디에스테르를 수소화시킴으로써, 일반적으로 에틸렌글리콜 및 글리콜산에스테르가 모두 생성된다. 에틸렌글리콜, 또는 글리콜산 에스테르, 또는 이들 모두는 적당한 방법에 따라 반응 생성물로부터 분리 및 회수할 수 있다.

하기의 실시예는 본 발명을 좀더 상세히 설명한다.

[실시예 1]

19.0g의 질산제2구리 삼수화물 [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]을 200ml의 물에 용해시키고, 60ml의 진한 암모니아수(28중량%)를 가하여 생성용액의 ph를 11 내지 12로 조절함으로써, 구리아민착물을 함유하는 짙은 청색용액을 수득한다. 수득된 짙은 청색용액에 66.6g의 30중량% 콜로이드성실리카겔을 가하고, 실온에서 2 내지 3시간 교반시킨다. 이어서, 용액의 온도를 상승시켜 대부분의 물을 증발 시키고, 잔류물을 120℃에서 12시간 동안 건조시킨다. 이 건조물을 2 내지 3회 수세시키고, 140℃에서 14시간동안 공기중에서 재차 건조시킨다. 건조물을 350℃에서 2~3시간동안 수소기류하에 환원시키며 구리함량이 약 20중량%인 촉매를 제조한다. 이산화 규소 대 구리의 중량비는 1 : 약 0.25이었다.

상기와 같이 제조된 촉매 0.5g을 내경이 4mm인 스테인레스 스틸제 반응튜브에 채우고, 접촉 시간을 0.72초/(STP기준)로 유지하면서 이 반응 튜브안에서 디에틸옥살레이트를 반응온도 215℃에서 반응

압력 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ 하에 촉매적 수소화 반응시킨 다반응 시스템내에 공급된 수소 대 디에틸 옥살레이트의 몰비는 70으로 유지시킨다.

반응 생성물을 분석한 결과, 디에틸 옥살레이트의 전환율은 99.8%, 에틸렌글리콜에 대한 선택도는 87.5% 그리고 에틸글리콜레이트에 대한 선택도는 11.4%이었다.

[실시에 2 내지 4]

반응온도 및 수소 대 디에틸 옥살레이트의 몰비를 표 1 에 표시한 대로 바꾸는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하여, 디에틸 옥살레이트를 촉매적으로 수소화시킨다. 실시 결과는 표 1 에 수록되어 있다.

[표 1]

실시예	반응온도 ( $^{\circ}\text{C}$ )	수소 대 디에틸 옥살레이트의 몰비	디에틸 옥살 레이트의 전환율(%)	에틸렌글리콜 에 대한 선택 도(%)	에틸글리콜레 이트에 대한 선택도(%)
2	188	300	100	99.5	0
3	209	70	99.5	80.8	15.4
4	215	50	98.4	87.2	10.1

[실시에 5]

3.8g의 질산 제 2 구리 삼수화물을 50ml의 물에 용해시키고, 용액의 12ml의 진한 암모니아수(28중량%)를 가하여 생성용액의 pH를 약 11 내지 12 로 조절함으로써, 구리아민착물을 함유하는 짙은 청색 용액을 수득한다. 상기수득용액에, 30중량% 콜로이드성 실리카졸 66.6g의 증류수 50ml중 용액을 가하고, 생성 혼합물 실온에서 2 내지 3시간동안 이 혼합물을 교반시킨다. 이어서, 건조된 생성물을 물로 2 내지 3회 세척하고,  $140^{\circ}\text{C}$ 에서 14시간동안 다시 건조시킨다. 건조물을 수소 기류하에서  $350^{\circ}\text{C}$ 로 2시간동안 환원처리하여, 약 5중량%의 구리를 함유하는 촉매를 제조한다. 이산화 규소 대 구리의 중량비는 1 : 약 0.05이다.

상기 제조된 촉매 0.5g을 내경이 4mm인 스테인레스 스틸계 반응 튜브에 채우고, 접촉 시간을  $0.75\text{g} \cdot \text{초}/\text{ml}$ (STP기준)으로 유지시키면서 반응온도  $225^{\circ}\text{C}$  및 반응압력  $0.5\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ 하에서 디에틸 옥살레이트 수소화시킨다. 반응시스템에 공급된 수소 대 디에틸 옥살레이트의 몰비는 200으로 유지시킨다.

수득된 반응 생성물을 분석한 결과, 디에틸 옥살레이트의 전환율은 99.1%, 에틸렌글리콜에 대한 선택도는 87.1% 그리고 에틸글리콜레이트에 대한 선택도는 7.1%이었다.

[실시에 6 및 7]

반응온도 및 수소 대 디에틸 옥살레이트의 모비를 하기 표 2와 같이 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 5에서와 동일한 방법으로 디에틸 옥살레이트를 수소화시킨다.

[표 2]

실시예	반응온도 ( $^{\circ}\text{C}$ )	수소 대 디에 틸 옥살레이 트의 몰비	디에틸 옥살 레이트의 전환율(%)	에틸렌글리콜 에 대한 선택 도(%)	에틸글리콜레 이트에 대한 선택도(%)
6	215	200	94.7	60.3	35.1
7	235	150	100	84.6	3.4

[실시에 8 내지 11]

질산제2구리삼수화물 506g을 1500ml의 물에 용해시키고, 1500ml의 진한 암모니아수(28 중량%)를 가하여 생성 용액의 pH를 약 11 내지 12로 조절함으로써, 구리 아민 착물의 짙은 청색용액을 수득한다. 수득된 짙은 청색 용액을, 30중량% 콜로이드성 실리카졸 666g의 물 500ml 중 용액과 혼합하고, 생성 혼합물을 실온에서 2 내지 3시간동안 교반시킨다. 생성혼합물의 온도를 상승시켜 물을 증발시키고, 잔류물을  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간동안 재차건조시킨다. 건조된 생성물을 수소 기류하에  $300^{\circ}\text{C}$ 에서 2.5시간 환원처리하여, 구리를 약 40중량% 함유하는 촉매를 제조한다. 이산화 규소대 구리의 중량비는 1 : 약 0.67이었다.

0.5g의 생성된 촉매를 내경이 4mm인 스테인레스 스틸계반응 튜브에 채우고, 접촉 시간을 $0.75\text{g} \cdot \text{초}/\text{ml}$ (STP기준)로 유지시키면서  $0.5\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ 의 반응 압력하에 디에틸옥살레이트를 수소화시킨다. 반응 온도는 하기 표 3에서와 같이 변화시킨다. 실시 결과는 표 3에 수록되어 있다.

[표 3]

실시예	반응온도 (°C)	수소 대 디에틸 옥살레이트의 몰비	디에틸 옥살 레이트의 전환율(%)	에틸렌글리콜 에 대한 선택 도(%)	에틸글리콜에 대한 선택도(%)
8	190	92	90.0	47.8	45.2
9	205	92	100	87.5	2.5
10	215	11	43.6	45.4	44.6
11	225	11	69.7	46.8	43.7

## [실시예 12 내지 16]

실시예 1에서 수득한 것과 동일한 건조 생성물을 500°C에서 5시간동안 공기중 하소시킨 다음, 350°C에서 2시간동안 수소 기체중 환원처리하여, 이산화규소 대 구리의 몰비가 1: 약 0.25인 촉매를 제조한다.

0.56g의 상기 제조 촉매를 내경이 4mm인 스테인레스 스틸제 반응튜브에 채우고, 표 4의 조건하에서 접촉 시간 0.8g·초/ml(STP기준)으로 디에틸옥살레이트를 수소화시킨다. 실시결과는 하기표 4에 수록되어있다.

[표 4]

실시예	반응온도 (°C)	반응압력 (kg/cm <sup>2</sup> . G)	수소 대 디에틸 옥살레이트의 몰비	디에틸 옥살 레이트의 전환율(%)	에틸렌글리콜 에 대한 선택 도(%)	에틸글리콜에 대한 선택도(%)
12	200	0.5	50	58.4	12.6	79.3
13	215	0.5	50	98.8	53.0	38.7
14	235	0.5	11	74.1	25.4	51.7
15	215	3	30	100	97.2	2.6
16	235	3	30	100	72.6	0.4

## [비교예 1]

15.5g의 질산제2구리 삼수화물을 400ml의 물에 용해시키고, 170g의 20중량%콜로이드성 실리카졸을 실온에서 교반하에 조금씩 가한다. 이어서, 5.2g의 수산화나트륨을 100ml의 물에 용해시켜서 얻은 수산화나트륨 수용액을 조금씩가하여 침전물을 생성시킨다. 생성된 침전물을 여과 수집하고, 2내지 3회 수척하고, 120°C에서 15시간동안 공기중 건조시킨 다음, 수소 기류하에 350°C에서 2시간동안 환원 처리한다. 생성된 촉매의 이산화규소 대 구리의 중량비는 1: 약 0.12이다.

0.5g의 생성촉매를 내경이 4mm인 스테인레스 스틸제 반응튜브에 채우고, 이 반응 튜브내에서 접촉시간을 1.5g·초/ml(STP기준)로 유지시키면서 230°C, 대기압 및 3700hr<sup>-1</sup>의 공간 속도의 조건하에서 디에틸 옥살레이트를 수소화시킨다. 반응 시스템에 공급된 수소 대 디에틸 옥살레이트의 몰비는 200으로 조절한다.

반응 생성물을 분석한 결과, 디에틸옥살레이트의 전환율은 53.5%, 에틸글리콜레이트에 대한 선택도는 73.0% 그리고 에틸렌글리콜에 대한 선택도는 약 0%이었다.

## [실시예 17]

실시예 8에서 수득한 건조 생성물(환원처리전의 생성물)은 크기가 5mm×5mm인 펠렛으로 성형시킨다. 수득된 펠렛을 9 내지 16메쉬 크기로 분쇄하고, 수소 기류하에 200°C에서 5시간동안 환원시켜 이산화규소 대 구리의 중량비가 1: 약 0.67인 촉매를 조한다.

상기 제조된 촉매 25ml를 내경이 19.4mm인 스테인레스스틸제 반응튜브에 채우고, 수소 대 디메틸옥살레이트의 몰비를 40.6으로 유지시키면서, 반응온도 201°C, 총 압력 20kg/cm<sup>2</sup>·G 및 시간당 액체공간속도 0.66g/ml·시, 및 공간속도 6150hr<sup>-1</sup>의 조건하에서, 디메틸 옥살레이트를 수소화시킨다.

반응 생성물을 분석한 결과, 디메틸옥살레이트의 전환율이 100%이고, 에틸렌글리콜에 대한 선택도는 97.2%이며, 메틸글리콜레이트에 대한 선택도는 0.7%이었다.

## [비교예 2]

구리-크로마이트촉매(Nikki Che Tical Co., Ltd의 제품 : CuO 36중량중%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45중량%, MnO<sub>2</sub> 9중량%)를 9~16메쉬 크기의 분말로 만들고, 온도를 실온으로부터 150°C로 서서히 상승시키면서 수소 압력하에 환원시킨다. 150° 내지 160°C로 수시간동안 유지시킨 다음, 온도를 다시 200°C로 서서히 상승시키고, 생성물을 200°C에서 수시간 방치하여 환원시킨다. 상기 환원된 촉매 25ml를 내경이 19.4mm인 스테인레스 스틸제 반응 튜브에 채우고, 반응온도 203°C, 시간당 액체 공간 속도

0.62g/ml·시, 공간 속도6530hr<sup>-1</sup>, 및 총압력 20kg/cm<sup>2</sup>·G조건하에서, 수소 대 디메틸 옥살레이트의 몰비를 43.4로 유지시키면서 디메틸 옥살레이트를 수소화시킨다.

반응 생성물의 분석결과, 디메틸 옥살레이트의 전환율은 93.2%이고, 에틸렌 글리콜에 대한 선택도는

86.2%이며, 메틸 글리콜레이트에 대한 선택도는 7.6%이었다.

[실시에 18]

30·31g의 질산제2구리 삼수화물을 120mℓ의 증류수에 용해시키고, 90mℓ의 28% 암모니아수(28중량%)를 가하여 구리-아민착물용액을 제조한다. 생성용액을 30중량%의 콜로이드성실리카졸 39.96g과 혼합하고, 생성 혼합물을 실온에서 20 내지 30분간 교반시킨다. 혼합 용액을 80° 내지 90℃로 가열하여 물을 증발시킴으로써, 용액의 총부피를 약 1/2로 축소시킨다. 잔류물을 여과하고, 건조시킨다음, 120℃에서 방새 건조시키고 200℃에서 수소기류중 환원처리하여, 39.5%의 구리를 함유하는 촉매를 수득한다. 수득된 촉매중의 이산화 규소 대 구리의 중량비는 1: 약 0.67이다.

생성된 촉매 0.5g을 내경이 4mm인 스테인레스 스틸제반응 튜브에 채우고, 0.75g·초/mℓ(STP기준)의 접촉시간 및 수소 대 디에틸옥살레이트의 몰비를 약 70으로 유지시키면서, 압력 0.5kg/cm<sup>2</sup>·G 및 온도 210℃에서 디에틸 옥살레이트를 수소화시킨다.

반응 생성물의 분석결과, 디에틸 옥살레이트의 전환율은 100%이고, 에틸렌 글리콜에 대한 선택도는 93.0%이며, 에틸렌글리콜레이트에 대한 선택도는 3.6%이었다.

[실시에 19]

25.3g의 질산 제2구리 삼수화물을 75mℓ의 증류수에 용해시킨 다음, 28중량%의 암모니아수 75mℓ를 가하여, 구리-아민 착물 용액을 제조한다. 생성 용액을 약 15분간 교반시킨 다음, 30중량%의 콜로이드성 실리카졸 33.3g과 혼합시킨다. 생성 혼합물을 약 15분간 교반시키고, 흡기장치가 연결된 회전증발기내에서 500mℓ 플라스크에 옮긴다.

생성 혼합물을 감압하 약 2시간동안 80° 내지 90℃에서 증발시킨다. 증발이 끝난후, 수득된 고체잔류물은 갈색이 아닌 청색을 띤다. 고체 잔류물을 오븐에 옮기고, 120℃에서 방새 건조시킨다. 고체 잔류물의 색은 여전히 청색이다. 이어서 약 200℃에서 5시간동안 수소 기류하에 환원처리하여, 이산화규소 대 구리의 중량비가 1 : 약 0.6인 촉매를 수득한다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

구리의 아민 착물을 콜로이드성 실리카졸과 접촉시켜 생성된, 이산화 규소 대 구리의 중량비가 1 : 0.01내지 1인 구리-함유 실리카겔의 환원 생성물로 구성됨을 특징으로 하는 옥살레이트 디에스테르의 수소화반응에 유용한 수소화 반응 촉매 조성물.