

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁸ C07C 29/149 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년01월26일 10-0546986 2006년01월20일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7005813	(65) 공개번호	10-2002-0049024
(22) 출원일자	2002년05월04일	(43) 공개일자	2002년06월24일
번역문 제출일자	2002년05월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/007757	(87) 국제공개번호	WO 2001/34543
국제출원일자	2000년11월02일	국제공개일자	2001년05월17일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	JP-P-1999-00315906	1999년11월05일	일본(JP)
	JP-P-2000-00014402	2000년01월24일	일본(JP)
	JP-P-2000-00129857	2000년04월28일	일본(JP)

(73) 특허권자 아사히 가세이 가부시카가이샤
일본 오오사카후 오오사카시 기따꾸 도오지마하마 1쵸메 2방 6고

(72) 발명자 고니시미즈오
일본오오야마쵸오오야마시다니만나리2-9-59

요코따고시로
일본오오야마쵸구라시끼시히가시도미이1063-3-103

우에노에이자부로
일본오까야마쨩구라시끼시히가시도미이1005-1

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 문선흡

(54) 디올 혼합물의 제조 방법

요약

본 발명은 하기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 디올 혼합물의 제조 방법에 관한 것이다: (A) 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액을 탈질산화하여, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하며, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 3 중량% 이하의 질산 함량을 갖는 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계, 및

(B) 디카르복실산 혼합물을 물, 수소 기체와, 루테늄 및 주석을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 수소화 촉매의 존재하에 수소화하여, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물을 함유하는 반응 유체를 수득하는 단계.

명세서

기술분야

본 발명은 디올 혼합물의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 하기를 포함하는, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물의 제조 방법에 관한 것이다:

(A) 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액을 탈질산화함으로써 제조되고, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하며, 특정값 이하의 질산 함량을 갖는 디카르복실산 혼합물을 제공하는 단계, 및

(B) 디카르복실산 혼합물을 물, 수소 기체와, 루테늄 및 주석을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 수소화 촉매의 존재하에 수소화하여, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 수득하는 단계.

디올 혼합물을 제조하는 본 발명의 방법은 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액 (숙신산, 글루타르산, 및 아디프산을 함유하는 디카르복실산 혼합물을 함유) 이 유용한 디올 혼합물에 대한 원료로서 사용될 수 있다는 점에서 뿐만 아니라, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물이 그의 에스테르화를 통하지 않고, 그의 수소화에 의해 디카르복실산으로부터 직접 장기간 동안 안정하게 제조될 수 있다는 점에서 또한 유리하다.

배경기술

디올은 다양한 산업 분야에서 폴리에스테르 수지, 우레탄 폼, 우레탄 코팅 물질, 접착제 등에 대한 원료로서 널리 사용되는 매우 중요한 화합물이다. 디올은 상업적으로 대량으로 제조된다. 디올의 제조는 디카르복실산 디에스테르를 수소화하는 것을 포함하는 방법에 의해 주로 수행된다. 하기에, 디카르복실산 디에스테르의 수소화를 포함하는 상기 방법에 의한 디올의 제조에 관하여 1,4-부탄디올의 제조를 예로서 설명한다.

1,4-부탄디올의 제조 방법으로서, 두 히드록실기를 n-부탄에 도입함으로써, 1,4-부탄디올을 제조하는 한 방법이 알려져 있다. 이 방법은 경제적인 관점에서 매우 불리하다. 그러므로, 현재 상기 언급된 방법에 의해서는 1,4-부탄디올을 상업적

규모로 제조하는 것은 실제로 불가능하다. 이러한 이유로, 현재 1,4-부탄디올은 하기를 포함하는 방법에 의해 n-부탄으로부터 제조된다: n-부탄을 공기 산화하여 숙신산, 말레산, 숙신산 무수물 또는 말레산 무수물, 특히 말레산 또는 말레산 무수물을 제조하는 단계; 및 제조된 산 또는 산 무수물로부터 1,4-부탄디올을 제조하는 단계.

일반적으로, 디카르복실산, 예컨대 말레산은 환원 반응에 의해 디올로 용이하게 전환될 수 있다. 환원 반응에서, 일반적으로, 적당한 환원제가 사용된다. 일반적으로, 디카르복실산의 환원 반응은 리튬 알루미늄 하이드라이드 등의 극히 높은 반응성을 갖는 강한 환원제의 사용을 요구한다. 상기와 같은 강한 환원제의 취급 및 보관에서는 각별한 주의를 해야 한다. 그러므로, 상기와 같은 강한 환원제는 디올의 상업적인 규모의 제조에서의 사용에 적당하지 않다.

한편, 소위 수소화 반응, 즉 적당한 촉매의 존재하에 수소 기체를 환원제로서 사용하여 수행되는 환원 반응은 상업적인 규모로 실행하기 적당하다. 그러나, 통상적으로 수소화 반응은 디카르복실산의 환원에 적용될 수 없다. 이는 수소화에 사용되는 통상적인 촉매가 디카르복실산 중에 용해되어, 촉매의 촉매 활성이 디카르복실산의 존재하에 유지될 수 없기 때문이다.

그러므로, 현재 1,4-부탄디올의 제조는 n-부탄의 공기 산화에 의해 수득되는 말레산 또는 말레산 무수물이 적당한 알콜과 반응되어, 말레산 디에스테르를 수득하고, 수득된 말레산 디에스테르는 구리 함유 촉매의 존재하에 고온 및 고압의 조건하에 수소화 반응이 실행됨으로써, 디에스테르를 1,4-부탄디올로 전환시키는 방법에 의해 수행된다.

고온 및 고압의 조건하에 구리 함유 촉매의 존재하에 에스테르의 수소화에 의한 알콜의 제조 방법은 예를 들면, 일본특공표 2000-510837 (미국 특허 번호 6,100,410 에 대응), 일본특공표 2000-510475 (미국 특허 번호 6,077,964 에 대응), 일본특공표 2000-506134 (미국 특허 번호 5,981,769), 일본특개평 7-196558 (미국 특허 번호 5,414,159 에 대응), 및 미국 특허 번호 5,334,779 에 기재되어 있다.

그러나, 이러한 특허 문헌의 어떠한 방법에서도, 세 단계 (즉, 디카르복실산의 제조, 제조된 디카르복실산의 에스테르화, 및 제조된 에스테르의 수소화) 가 요구되어, 알콜 제조 방법이 불가피하게 복잡해진다. 복잡한 방법은 디카르복실산의 에스테르화를 위한 기구 및 에스테르의 수소화 단계에서의 부생성된, 알콜의 분리, 회수 및 재순환을 위한 기구 (여기서, 알콜은 디카르복실산의 에스테르화에 사용됨) 등의 많은 기구를 요구한다는 문제점을 부과한다.

상기로부터 이해되는 바와 같이, 디에스테르의 수소화에 의한 디올의 제조는 제조 비용 등의 관점에서 불리하다. 그러므로, 디올의 제조 방법을 단순화하는 방법에 관한 다양한 연구가 수행되어 왔다.

상기 방법의 한 예로서, 디카르복실산 (그의 에스테르 제외) 에, 산의 존재하에도 촉매 활성을 유지할 수 있는 촉매를 사용하는 수소화를 직접 실행하여, 디올을 수득하는 방법을 언급할 수 있다.

상기 방법에서, 디올은 두 단계 공정, 즉, 디카르복실산을 제조하는 단계, 및 이어서 제조된 디카르복실산의 수소화 단계를 포함하는 공정에 의해 수득될 수 있다. 상기 방법에서, 디카르복실산의 에스테르화 (상기 에스테르화는 통상적인 공정에서 요구됨) 가 요구되지 않아, 에스테르화를 위한 기구가 요구되지 않는다. 또한, 이 방법은 에스테르화를 포함하지 않기 때문에, 상기 방법은 알콜 (에스테르화에 사용됨) 이 에스테르의 수소화에서의 부생성물인 문제점이 없고, 그러므로 이 방법은 부생성된 알콜의 회수 및 재순환을 위한 기구를 필요로 하지 않는다. 결과로서, 디올의 제조 방법은 단순화될 수 있고, 방법의 실행을 위한 설비 및 장치는 또한 상당히 단순화될 수 있다.

디올의 제조를 위한 디카르복실산의 수소화에 사용되기 위한 촉매에 대해서 뿐만 아니라, 상기 촉매를 사용하는 디올의 제조 방법에 대해 많은 제안이 있어 왔다. 일부의 이러한 제안은 숙신산 또는 말레산의 직접적인 수소화에 의한 1,4-부탄디올의 제조 기술과 연관되어 있다. 이러한 기술에서, 통상적으로 수소화는 물의 존재하에 수행된다. 이 기술에서 사용되는 유일한 촉매계는 하기에 나열한다.

- 루테늄-철 옥시드를 함유하는 촉매 (미국 특허 번호 4,827,001);
- 루테늄-주석을, BET 비표면적 (브루나우어-에메트-텔러 (Brunauer-Emmett-Teller) 흡착 등온식의 적용에 의해 측정되는 바와 같음) 2,000 m²/g 이상의 다공질 탄소에 담지하고 있는 촉매 (일본특개평 5-246915);
- 루테늄 및 주석을 티타늄 및/또는 알루미늄으로 개질된 실리카에 담지하고 있는 촉매 (일본특개평 6-116182);

- 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토금속 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 화합물, 루테튬 및 주석을 담체에 담지하고 있는 촉매 (일본특개평 6-239778);
- 루테튬, 백금, 및 로듐으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속, 및 주석을 다공질 담체에 담지하고 있는 촉매 (일본특개평 7-165644);
- 루테튬 및 주석을 담체에 담지하고 있는 촉매 (일본특개평 9-12492) (이 촉매를 사용하는 방법에서, 반응계내로 과량의 수소 기체를 공급하고, 미반응 수소 기체 및 그에 의해 동반된 수소화 생성물을 반응계로부터 회수함.);
- 루테튬-주석-백금을 다공질 담체에 담지하고 있는 촉매 (일본특개평 9-59190);
- 탄소계 담체 상에 담지되는 탄소수 5 이하의 카르보닐 화합물 및 금속 성분을 포함하는 용액으로 탄소계 담체를 함침하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조되는, 루테튬-주석-백금을 탄소계 담체에 담지하고 있는 촉매 (일본특개평 10-15388); 및
- 상기 금속을 담지하기 전, 탄소계 담체가 질산과 접촉된, 루테튬-주석-백금을 탄소계 담체에 담지하고 있는 촉매 (일본특개평 10-71332).

일본특개평 7-82190 은, 팔라듐 및 레늄 화합물을 함유하는 촉매의 존재하에 용매로서 3차 알콜 중에서, 디카르복실산에 수소화가 수행되는 방법을 제안한다. 한편, 미국 특허 번호 5,698,749 는 활성탄이 금속을 담지시키기 전 질산으로 산화 처리된, 팔라듐-은-레늄이 담지된 활성탄을 함유하는 촉매의 사용에 의해 상대적으로 높은 수율로 1,4-부탄디올이 말레산으로부터 제조될 수 있다고 기재한다. 또한, 일본특개평 11-60523 (미국 특허 번호 5,969,194 에 대응) 은 금속을 담지시키기 전 산 처리되고, 루테튬-주석-백금이 담지된 활성탄을 함유하는 촉매를 사용하여, 아디프산이 직접 수소화되는 경우, 1,6-헥산디올이 고수율로 아디프산으로부터 수득될 수 있다고 기재되어 있다.

상기 기재된 바와 같이, 숙신산, 말레산 또는 아디프산 등의 디카르복실산을 수소화하는 많은 기술이 공지되어 있지만, 각 방법은 단일 디카르복실산을 수소화시키기 위해 의도된다. 임의의 상기 언급된 특허 문헌은 다수의 디카르복실산의 혼합물이 직접 수소화됨으로써, 다수의 디올의 혼합물을 제조하는, 한 기술에 대해 기재되지 않는다. 부생성 수용액이 아디프산 제조 공정에서 수득되고, 디카르복실산 혼합물을 포함하는 부생성 수용액은 유용성이 거의 없다. 그러나, 폴리우레탄 및 폴리에스테르에 대한 원료로서 유용한 디올을 제조하기 위해, 상기와 같은 부생성 수용액이 수소화 반응을 위한 원료로서 사용되는 것이 가능해지는 경우, 큰 상업적인 이점을 수득할 것이다. 이 점은 하기 더욱 구체적으로 기재된다.

아디프산은 고리형 지방족 화합물, 예컨대 시클로헥산 또는 시클로헥산올이 질산으로 산화되어, 아디프산을 함유하는 수성 반응 혼합물이 수득되고, 수성 혼합물 중에 포함된 아디프산이 결정 침전되고, 침전된 결정은 이어서 반응 혼합물로부터 분리되어, 부생성 수용액이 수득된다. 이 부생성 수용액은 숙신산, 글루타르산, 및 아디프산을 함유하는 디카르복실산 혼합물을 포함하는 수용액이다. 이 부생성 수용액의 에스테르화 생성물은 용매로서 사용되었지만, 용매로서의 상기 에스테르화 생성물에 대한 요구는 매우 크지 않아서, 현재 부생성 수용액의 일부는 폐기물로서 버려진다. 그러나, 아디프산 제조 공정에서 수득되고, 디카르복실산 혼합물을 포함하는 부생성 수용액이, 수소화 반응을 위한 원료로서 사용될 수 있는 경우, 폴리우레탄 및 폴리에스테르에 대한 원료로서 유용한 디올 (구체적으로는 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올) 이 제조될 수 있다. 이는 매우 큰 상업적인 이점이다.

그러나, 본 발명자들에 의한 연구에서, 아디프산 제조 공정에서 수득되고, 디카르복실산 혼합물을 포함하는 부생성 수용액이 직접 수소화되는 경우, 사용되는 촉매의 촉매 활성은 반응 시간의 경과에 따라 현저하게 낮아진다. 그러므로, 통상적으로 아디프산 제조 공정에서 수득되고, 디카르복실산 혼합물을 포함하는 부생성 수용액으로부터 디올이 상업적인 규모로 제조되는 방법은 실행되지 않았다.

발명의 개요

이러한 상황에서, 본 발명자들은 장기간 동안 안정하게 디올을 효율적으로 제조하는 방법을 개발하려는 관점으로 광범위하고 집중적인 연구를 하여, 아디프산 제조 공정에서 수득되고, 디카르복실산 혼합물을 포함하는 부생성 수용액이 수소화 반응을 위한 원료 물질로서 사용된다. 결과로서, 예기치 않게 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 디올이 촉매의 촉매 활성의 저하 없이 장기간 동안 안정하게 효율적으로 제조될 수 있다는 것을 발견하였다: 아디프산 제조 공정에서 수득되는 부생성 수용액을 탈질산화함으로써 제조되고, 특정값 이하의 질산 함량을 갖는 디카르복실산 혼합물을 제공하는 단계; 및 루

테늄 및 주석을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 수소화 촉매의 존재하에 디카르복실산 혼합물을 수소화하는 단계. 또한, 상기 언급된 방법에서 디올 제조의 안정성이 디카르복실산 혼합물 중에 포함된, 금속 (예를 들면, 구리 및 바나듐) 및 황 등의 추가적인 불순물의 양의 특정 수준 또는 그 미만까지 감소시키는 부가적인 단계를 수행함으로써 더 증가될 수 있다 (즉, 더욱 장기간 동안 효율적인 디올 제조가 수행될 수 있다) 는 것을 예기치 않게 발견하였다. 이러한 신규 발견을 기초로 하여, 본 발명이 완성되었다.

따라서, 본 발명의 주요한 목적은 장기간 동안 안정하게 디올을 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이고, 여기서 디카르복실산 혼합물을 포함하는 부생성 수용액은 수소화 반응을 위한 원료로서 사용되며, 여기서 부생성 수용액은 하나 이상의 C₆ 고리형 지방족 화합물을 질산을 사용하여 산화시키는 단계를 포함하는 아디프산 제조 공정에서 수득된다.

본 발명의 상기 및 다른 목적, 특징 및 이점은 하기 상세한 설명 및 첨부된 청구범위로부터 명백해질 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 한 국면에서, 하기를 포함하는, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물의 제조 방법이 제공된다:

(A) 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 3 중량% 이하의 질산 함량을 갖고, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하는 디카르복실산 혼합물을 제공하는 단계

(상기 디카르복실산 혼합물은 하나 이상의 C₆ 고리형 지방족 화합물을 산화 촉매의 존재하에 수성 매질 중에서 질산으로 산화시키고, 그럼으로써 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하는 수성 반응 혼합물을 수득하고, 아디프산의 결정을 침전시키고, 침전된 결정을 반응 혼합물로부터 분리하여 부생성 수용액을 수득하는 것을 포함하는 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액을 탈질산화함으로써 제조됨); 및

(B) 디카르복실산 혼합물을 물, 수소 기체와, 루테늄 및 주석을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 수소화 촉매의 존재하에 수소화하여, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 수득하는 단계.

본 발명의 용이한 이해를 위해, 본 발명의 본질적인 특성 및 다양한 바람직한 구현예를 하기에 나열한다.

1. 하기를 포함하는, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물의 제조 방법:

(A) 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하고, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 3 중량% 이하의 질산 함량을 갖는 디카르복실산 혼합물을 제공하는 단계,

(상기 디카르복실산 혼합물은 하나 이상의 C₆ 고리형 지방족 화합물을 산화 촉매의 존재하에 수성 매질 중에서 질산으로 산화시켜 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하는 수성 반응 혼합물을 수득하고, 아디프산의 결정을 침전시키고, 침전된 결정을 반응 혼합물로부터 분리하여 부생성 수용액을 수득하는 것을 포함하는 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액을 탈질산화함으로써 제조됨); 및

(B) 디카르복실산 혼합물을 물, 수소 기체와, 루테늄 및 주석을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 수소화 촉매의 존재하에 수소화하여, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 수득하는 단계.

2. 상기 항목 1 에 있어서, 단계 (B) 전에 디카르복실산 혼합물이 하기 조건(1) 내지 (3) 으로 구성되는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 조건을 충족시키기 위해 조정되는 방법:

(1) 혼합물이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 0.2 중량% 이하의 질산 함량을 가짐;

(2) 혼합물이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로, 10 중량 ppm 이하의 구리 함량 및 10 중량ppm 이하의 바나듐 함량을 가짐; 및

- (3) 혼합물이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로, 200 중량 ppm 이하의 황 함량을 가짐.
3. 상기 항목 2 에 있어서, 조건 (3) 에서 혼합물이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 40 중량ppm 이하의 황 함량을 갖는 방법.
4. 상기 항목 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 증류수 중 용액의 형태의 디카르복실산 혼합물이 355 nm 에서 측정시 0.3 이하의 흡광 계수를 나타내는 방법 [여기서 흡광 계수는 하기 식으로 결정됨:
- $$E = A / (c \times b)$$
- {식 중, E 는 355 nm 에서의 측정시의 흡광 계수를 나타내고,
A 는 실온에서 증류수 중의 디카르복실산 혼합물의 용액의 흡광도를 나타내고,
c 는 100 g 의 증류수 중에 용해된 디카르복실산 혼합물의 양 (g) 을 나타내고,
b 는 흡광도 측정에 사용되는 셀의 길이 (cm) 을 나타낸다}].
5. 상기 항목 4 에 있어서, 증류수 중 용액 형태의 디카르복실산 혼합물이 0.1 이하의 흡광 계수를 나타내는 방법.
6. 항목 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 디카르복실산 혼합물이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로, 질산의 양으로 환산하여 2,000 중량ppm 이하의 양으로 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분을 포함하는 방법.
7. 상기 항목 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 수소화 촉매 중에 포함된 활성 금속 종이 주기율표의 7 족의 금속으로 구성되는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 더 함유하는 방법.
8. 상기 항목 7 에 있어서, 주기율표의 7 족의 금속으로 구성되는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이 레늄인 방법.
9. 상기 항목 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 수소화 촉매 중에 포함된 활성 금속 종이 루테튬 이외의 주기율표의 8 족의 금속 및 주기율표 9 족 및 10 족의 금속으로 구성되는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 더 함유하는 방법.
10. 상기 항목 9 에 있어서, 주기율표의 8 족의 금속, 및 주기율표 9 족 및 10 족의 금속으로 구성되는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이 백금인 방법.
11. 상기 항목 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 수소화 촉매가 활성 금속 종을 담지하고 있는 활성탄을 더 함유하는 방법.
12. 상기 항목 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 수소화가, 100 내지 300 °C 의 온도, 및 1 내지 25 MPa 의 수소압의 조건 하에 수행되는 방법.
13. 상기 항목 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 디카르복실산 혼합물이 하기 단계를 포함하는 제 1 정제 공정에 의해 수용액의 형태로 제조되는 방법:
- (a) 부생성 수용액의 탈수 및 탈질산화를 실행하기 위해 대기압 이하의 압력하에 80 내지 200 °C 의 온도에서 부생성 수용액을 가열하여, 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계;
- (b) 수득된 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 물을 첨가하여, 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하는 단계; 및
- (c) 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 양이온 교환 수지와 접촉시켜, 구리 및 바나듐을 제거하는 단계.
14. 상기 항목 13 에 있어서, 제 1 정제 공정이 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 음이온 흡수 물질과 접촉시키는 단계 (d) 를 더 포함하는 방법.

15. 상기 항목 13 또는 14 에 있어서, 제 1 정제 공정이 활성탄과 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 접촉시키는 단계를 더 포함하는 방법.

16. 상기 항목 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 디카르복실산 혼합물이 하기 단계를 포함하는 제 2 정제 공정에 의해 제조되는 방법:

- (a) 대기압 이하의 압력하에 80 내지 130 °C 의 온도에서 부생성 수용액을 가열한 후, 대기압 하에 130 초과 내지 180 °C 의 온도에서 가열하여, 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계;
- (b) 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 물을 첨가하여, 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하는 단계;
- (c) 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 양이온 교환 수지와 접촉시켜, 구리 및 바나듐을 제거하는 단계;
- (d) 대기압 이하의 압력하에, 생성된 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터 물을 증류제거하기에 충분한 온도에서, 생성된 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 가열하여 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계;
- (e) 단계 (d) 에서 수득된 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 대기압하에서 200 °C 이하의 비등점을 갖는 C₆-C₁₄ 방향족 탄화수소를 첨가하고, 방향족 탄화수소의 비등점 이하의 온도에서 생성된 혼합물을 가열한 후, 냉각시키는 단계; 및
- (f) 여과에 의해 혼합물로부터 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 회수하여, 디카르복실산 혼합물을 제조하는 단계.

17. 상기 항목 16 에 있어서, 제 2 정제 공정이 단계 (a) 후, 음이온 흡수 물질과, 물 중의 탈질산화된 디카르복실산 혼합물의 수용액 또는 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 접촉시키는 단계를 더 포함하는 방법.

18. 상기 항목 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 디카르복실산 혼합물이 하기를 포함하는 제 3 정제 공정에 의해 그의 수용액 형태로 제조되는 방법:

부생성 수용액을 주기율표 7 족 내지 10 족의 금속으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 환원 촉매의 존재하에 수소 기체와 접촉시켜, 수생성 수용액 중에 포함된 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분, 및 질산을 제거하여, 디카르복실산 혼합물을 그의 수용액 형태로 수득하는 단계.

19. 상기 항목 18 에 있어서, 제 3 정제 공정에서의 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 및 질산의 환원이 50 내지 200 °C 의 온도 및 0.2 내지 5 MPa 수소압의 조건하에 수행되는 방법.

20. 상기 항목 18 또는 19 에 있어서, 제 3 정제 공정에 사용되는 환원 촉매중에 포함된 활성 금속 종이 백금, 레늄, 팔라듐, 로듐, 니켈, 이리듐 및 루테튬으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속인 방법.

21. 상기 항목 18 내지 20 중 어느 하나에 있어서, 제 3 정제 공정에서 수소 기체와 부생성 수용액을 접촉시키기 전에, 부생성 수용액이 대기압 이하의 압력하에 80 내지 130 °C 의 온도에서 가열되고, 이어서 대기압하에서 130 초과 내지 180 °C 의 온도에서 가열된 후, 여기에 물이 첨가되는 방법.

22. 하기를 포함하는, 1,4-부탄디올과, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물을, 상기 항목 1 내지 21 중 어느 하나의 방법에 의해 수득된 디올 혼합물로부터 회수하는 방법:

- (i) 실온 내지 100 °C 미만의 온도로 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물의 온도를 조정한 후, 혼합물의 조정 온도에서 물이 비등하지 않는 대기압 이하의 압력하에 기체-액체 분리하여, 수소화 반응 혼합물로부터 수소 기체를 제거하는 단계;
- (ii) 수소 기체가 제거된 수소화 반응 혼합물을 대기압하에서 가열하여, 수소화 반응에서 부생성된 고리형 에스테르 및 일가 알콜의 혼합물, 및 물을 증류제거하는 단계;

- (iii) 생성된 혼합물을 다단계 증류하여, 수소화 반응에서 부생성된 γ -부티로락톤 및 물을 제거하여, 정제된 디올 혼합물을 수득하는 단계;
- (iv) 정제된 디올 혼합물을 다단계 증류하여 1,4-부탄디올을 저비등점의 성분으로서 수득하는 한편, 고 비등점의 혼합물을 회수하는 단계; 및
- (v) 단계 (iv) 에서 회수된 고 비등점의 혼합물을 다단계 증류하여, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물을 증류물로서 수득하는 단계.

하기에, 본 발명을 더욱 상세하게 설명할 것이다.

아디프산은, 시클로헥산 및 시클로헥사놀 등의 하나 이상의 C_6 고리형 지방족 화합물을 질산으로 구리 및 바나듐을 함유하는 산화 촉매의 존재하에 산화하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조된다. 상기 방법에서, 목적 화합물인 아디프산에 부가하여, 다른 디카르복실산, 즉 숙신산, 글루타르산, 말론산 및 옥살산, 및 소량의 착색 화합물이 부생성물로서 형성된다. 이러한 부생성물은 높은 수용해도를 나타낸다. 그러므로, 상기 언급된 산화에 의해 수득되는 반응 혼합물을 실온 이하까지 단순 냉각함으로써, 반응 혼합물 중에 아디프산의 결정의 침전이 발생한다. 침전된 아디프산의 결정은 여과에 의해 반응 혼합물로부터 단리되고, 여기서 생성된 여과물(부생성 수용액)은 상기 언급된 부생성물, 뿐만 아니라 질산 및 산화 촉매를 포함한다. 일반적으로, 이 부생성 수용액은 응축된 후, 적당한 양의 부가적인 질산이 첨가되고, 생성물은 아디프산의 제조를 위해 반응계로 재순환된다. 그러나, 부생성 수용액의 재순환이 반복되는 경우, 반응 혼합물의 부생성물 농도가 증가되고, 그럼으로써 목적하는 아디프산의 순도가 낮아진다.

아디프산의 순도의 저하를 방지하기 위해, 일반적으로 일부의 부생성 수용액이 아디프산에 대한 제조계로부터 회수된다. 회수된 부생성 수용액으로부터, 유용한 성분이 회수되고, 여기서 예를 들면, 질산이 증류에 의해 회수되고, 촉매가 이온 교환에 의해 회수된다. 부생성물 용액의 잔류물은 디카르복실산 혼합물을 포함하는 부생성 수용액으로서 회수된다. 디카르복실산 혼합물을 포함하는 부생성 수용액은 숙신산, 글루타르산 및 회수되지 않은 아디프산을 주로 함유한다. 통상적으로, 이러한 디카르복실산은 에스테르화되고, 생성된 에스테르는 용매 등으로서 사용된다.

대조적으로, 본 발명에서, 디올 혼합물의 제조 방법에서 원료로서, 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액이 사용되고, 여기서 아디프산 제조 공정은 하나 이상의 C_6 고리형 지방족 화합물을 수성 매질 중에서 산화 촉매의 존재하에 질산으로 산화함으로써, 수성 반응 혼합물을 수득하고, 반응 혼합물 중에 아디프산의 결정을 침전시키고, 침전된 결정을 반응 혼합물로부터 단리하여, 부생성 수용액을 수득하는 것을 포함한다. 본 발명에서, 부생성 수용액은, 아디프산 제조 공정에서 수득된 상기 언급된 반응 혼합물로부터 아디프산을 제거함으로써 수득된 수용액, 또는 상기 언급된 반응 혼합물로부터 유용한 성분(예컨대 질산 및 촉매) 뿐만 아니라 아디프산을 회수함으로써 수득된 수용액일 수 있다. 본 발명에 사용되는 부생성 수용액에서, 디카르복실산의 농도는 일반적으로 5 내지 40 중량%이고, 여기에 포함된 디카르복실산은 부생성물인 숙신산 및 글루타르산, 및 회수되지 않은 아디프산을 주로 포함한다. 부생성 수용액에서, 일반적으로 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 농도는 각각 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 각각 약 15 내지 약 35 중량%, 약 45 내지 약 75 중량%, 약 3 내지 약 40 중량% 이다. 또한, 부생성 수용액은 회수되지 않은 질산, 질산을 사용하는 산화에서 사용되는 촉매로부터 유래된 구리 및/또는 바나듐, 및 소량의 다른 불순물을 포함한다. 부생성 수용액의 질산 함량은 질산 회수에 사용되는 조건에 따라 좌우되지만, 일반적으로 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여 약 6 중량% 이상이다. 또한, 부생성 수용액은 용액 중에 존재하는 불순물로 인한 것으로 여겨지는 황색을 띤다.

본 발명에서, 상기 언급된 바와 같이, 디올 혼합물은 상기 언급된 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액을 사용하여 제조된다. 더욱 구체적으로, 디올 혼합물은 부생성 수용액을 탈질산화하여, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 용액의 질산 함량을 3 중량% 이하로 조정된 후, 디카르복실산 혼합물을 수소화함으로써 제조되는 디카르복실산 혼합물을 제공함으로써 제조된다.

본 발명에서 사용되는 디카르복실산 혼합물에 대해, 그의 질산 함량은 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 3 중량% 이하, 바람직하게는 0.2 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 중량% 이하이다. 가장 바람직한 것은 질산이 디카르복실산 혼합물로부터 완전히 제거되는 것이지만, 열 처리 또는 이온 교환 수지를 사용한 처리 등의 처리를 반복 수행할 필요가 있기 때문에, 질산을 완전히 제거하는 것은 실용적이지 않다. 일반적으로 수행되는 처리에서, 약 0.01 ppm 미만의 낮은 수준까지 질산의 함량의 저하를 달성하는 것은 어렵다. 디카르복실산 혼합물의 질산 함량은 3 중량% 초과이고, 디올 혼합물의 제조에 사용되는 수소화 촉매의 활성은 시간에 따라 낮아져, 장기간 동안 안정하게 디올 혼합물을 제조하는

것은 불가능해 진다. 질산의 수소화 반응에 대한 영향은 아직 밝혀지지 않았지만, 수소화 촉매의 일부 금속 종이 질산의 영향하에 용리됨으로써, 촉매 활성을 저하시킨다. 금속 종의 용리가 질산의 존재로 인해 발생한 것인지의 여부는 촉매가 존재하는 대기에 따라 좌우된다. 예를 들면, 스테인레스 스틸이 표면 상에 형성된 비활성 필름을 갖고, 그러므로 질산의 존재하에도 부식되지 않을 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 발명에서 사용되는 수소화 조건하에, 촉매가 수소를 포함하는 환원 대기하에 존재하기 때문에, 금속 표면 상의 비활성 필름은 질산의 존재하에 불안정해져, 금속의 용리를 발생시키는 것으로 간주된다.

아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액으로부터의 질산의 제거에 대해, 임의의 통상적인 방법이 사용될 수 있다. 부생성 수용액으로부터 질산의 제거 방법의 예로서, 부생성 수용액이 대기압 또는 약 80 kPa 이상의 감압 하의 압력하에, 80 내지 200 °C 의 온도에서 가열되는 방법을 언급할 수 있다. 더욱 구체적으로는, 상기 방법에서, 대기압 또는 80 kPa 이상의 감압 하의 압력하에 80 내지 130 °C 의 온도에서 증발기 내에 부생성 수용액을 가열함으로써, 질산이 물과 함께 공비 증발에 의해 제거된다. 이 경우, 물의 양이 질산의 양 보다 더 적은 경우, 공비 증발에 의해 모든 물의 제거 후 증발기 내의 질산 농도는 높아진다. 증발기 내의 높은 질산 농도는 반드시 문제를 일으키는 것은 아니지만, 모든 물의 제거 후 공비 증발을 계속하기 위해, 증발기에 물을 첨가하는 동안 공비 증발에 의한 질산의 제거가 수행되는 것이 바람직하다. 부생성 수용액으로부터 질산을 제거하는 방법의 또다른 예로서, 부생성 수용액이 100 내지 200 °C, 바람직하게는 130 내지 180 °C 의 온도에서, 대략적인 대기압 하에, 가열되어, 부생성 수용액으로부터 질산을 증류제거하는 방법을 언급할 수 있다. 이 방법에서, 초기 단계에서, 질산이 물과의 공비 혼합물의 형태로 증발된다. 부생성 수용액으로부터 질산을 제거하는 방법의 또 다른 예로서, 음이온 교환 수지를 사용하는 방법을 언급할 수 있다. 상기 언급된 방법은 개별적으로 또는 조합되어 사용될 수 있다. 부생성 수용액으로부터 질산을 제거하는 데에 특히 바람직한 것은 부생성 수용액이 100 내지 130 °C 의 온도에서 대기압하에 10 분 내지 3 시간 동안 가열되고, 대부분의 질산 및 물이 증류제거된 후, 130 초과 내지 200 °C, 바람직하게는 160 내지 180 °C 의 온도에서, 1분 내지 1시간 동안 가열하는 방법이다. 상기 방법은 간단하며, 그러므로 바람직하다. 상기 방법에서, 특히 160 내지 180 °C 의 온도에서 가열함으로써, 질산뿐만 아니라, 산소-질소 결합을 갖는 하기 기재되는 불순물 성분의 일부가 제거될 수 있다. 또한, 이러한 특히 바람직한 방법에 대해, 가열이 두 단계로 수행되는 이유는, 100 내지 130 °C 의 온도에서 수행되는 가열 및 130 초과 내지 200 °C 의 온도에서 수행되는 가열간에 가열에 대해 목적하는 시간이 상이하기 때문이다. 음이온 교환 수지를 사용하는 상기 방법이 또한 효과적이지만, 제거되는 질산의 양이 큰 경우, 대량의 음이온 교환 수지를 사용할 필요가 있어서, 대량의 노동력이 음이온 교환 수지를 재생하기 위해 필요하게 된다. 음이온 교환 수지를 사용하는 방법은 매우 소량으로 존재하는 질산을 제거하기 위해 효과적이다. 또한, 부생성 수용액의 질산 함량이 수 중량% 내지 약 10 중량% 인 경우, 질산이 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 히드록시드, 카르보네이트, 히드로겐카르보네이트 등 (예를 들면, 부식성 소다) 에 의해 중화되는 방법을 사용하는 것도 가능하다.

대안적으로는, 부생성 수용액을 환원 처리함으로써, 질산을 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분과 함께 제거하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 부생성 수용액 중에 포함된, 질산 및 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분은, 부생성 수용액에, 주기율표 7 족 내지 10 족의 금속으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 환원 촉매의 존재하에 접촉시키는 것을 포함하는 환원 처리를 수행함으로써, 질산 및 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분을 환원 및/또는 분해함으로써 제거될 수 있다. 환원 처리를 위한 조건은 질산이 제거되고, 디카르복실산의 환원 및 분해 모두 발생하지 않는 한 특별히 제한되는 것은 아니다. 그러나, 환원 처리가 50 내지 200 °C, 더욱 유리하게는 100 내지 180 °C 의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 환원 처리가 50 °C 미만의 온도에서 수행되는 경우, 반응 속도가 낮아져, 만족할만큼 환원시키는 데에 매우 장기간이 필요하기 쉽다. 한편, 환원 처리가 200 °C 초과의 온도에서 수행되는 경우, 디카르복실산이 또한 처리 시간에 따라 환원되거나 분해되기 쉽다. 환원 처리에 대한 수소 기체압에 대해, 수소 기체압은 바람직하게는 0.2 내지 5 MPa, 더욱 바람직하게는 1 내지 4 MPa 이다. 수소 기체압이 0.2 MPa 보다 낮은 경우, 환원이 만족스럽게 실행되기 어려워진다. 반면, 수소 기체압이 5MPa 를 초과하는 경우, 환원 처리를 수행하기 위한 고가의 기구를 사용할 필요가 있고, 디카르복실산이 분해되는 결점이 발생할 것이다. 환원 처리에 필요한 시간은 일반적으로 수 분 내지 수십 시간, 바람직하게는 10 분 내지 5 시간이다. 수소 기체와 부생성 수용액을 접촉시키는 방법에 대해, 특별한 제한이 있지 않다. 예를 들면, 교반 용기를 사용하는 배치식 방법 또는 고정층 반응 칼럼을 사용하는 연속 방법으로 접촉을 실행할 수 있다.

주기율표 7 족 내지 10 족의 금속으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는, 질산의 제거를 위한 환원 처리에 사용되는 환원 촉매에 대해, 상기와 같은 촉매는 일반적으로 수소화 반응에 사용된다. 환원 촉매 중에 포함된 활성 금속 종은 백금, 레늄, 팔라듐, 니켈, 이리듐 및 루테튬으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다. 환원 촉매의 활성의 관점에서, 환원 촉매 중에 포함된 활성 금속 종이 백금, 레늄, 팔라듐, 로듐, 및 루테튬으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속인 것이 더욱 바람직하다. 촉매의 수명 뿐만 아니라 촉매의 활성의 관점에서, 환원 촉매 중에 포함된 활성 금속 종이 백금을 함유하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명에서, "주기율표"는 1985 년의 미국 화학 협회, 무기 화학부 (American Chemical Society, Division of Inorganic Chemistry) 에 의해 제안된 주기율표를 의미한다.

본 발명에서, 환원 촉매는 활성 금속종을 담지하고 있는 담체를 포함할 수 있다. 담체의 예로는 다공질 담체, 예컨대 활성 탄, 규조토, 실리카, 알루미늄, 티타니아 및 지르코니아가 포함된다. 이러한 다공질 담체는 개별적으로 또는 조합되어 사용될 수 있다. 활성 금속 종을 담체상에 담지시키는 방법으로서, 촉매 성분이 담지되는 담체를 포함하는 촉매의 제조에 일반적으로 사용되는 임의의 통상적인 방법이 사용될 수 있다. 상기 통상적인 방법에 예로는 침지법 및 이온 교환법이 포함된다. 활성 금속 종에 대한 원으로서 사용되는 금속 화합물은 촉매 제조 방법에 따라 다양할 수 있다. 금속 화합물의 대표적인 예로는 무기산염, 예컨대 니트레이트, 술페이트, 및 클로라이드; 유기산염, 예컨대 아세테이트; 히드록시드; 옥시드; 및 유기금속 화합물이 포함된다. 활성 금속 종을 담지하고 있는 담체를 함유하는 촉매에 대한 환원에서, 활성 금속 종의 양은 담체의 중량을 기초로 하여 0.5 내지 50 중량% 이다.

또한, 질산의 제거를 위한 환원 촉매로서, 하기 상세하게 기재되고, 디올 혼합물의 제조를 위한 수소화에서 수소화 촉매로서 사용되는, 루테튬 및 주석을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 촉매를 사용하는 것이 또한 가능하다. 이 경우, 환원 처리에 사용된 촉매는 그대로 수소화에 사용될 수 있다. 그러나, 일반적으로 촉매가 장기간동안 사용되는 경우, 촉매 활성의 저하가 발생하는 것이 가능하다. 그러므로, 본 발명에서, 별도로 공급되는 촉매는 일반적으로 환원 처리 및 수소화 각각에 사용된다.

부생성 수용액의 환원 처리가 교반 용기를 사용하는 배치식 방법으로 수행되는 경우, 부생성 수용액의 100 중량부에 대해, 0.01 내지 50 중량부의 양으로 환원 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 환원 촉매의 양은 처리 온도 및 처리 압력 등의 환원 처리 조건에 따라 대략적으로 선택될 수 있다.

또한, 본 발명에서 사용되는 디카르복실산 혼합물에 대해, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 각각의 구리 함량은 10 중량ppm 이하, 더욱 유리하게는 5 중량ppm 이하까지 조절되고, 그의 바나듐 함량은 10 중량ppm 이하, 더욱 유리하게는 5 중량ppm 이하까지 조절된다. 부생성 수용액 중에 존재하는 구리 및 바나듐을 포함하는 화합물의 형태는 명백히 공지되어 있지 않다. 본 발명에서, 구리 함량 및 바나듐 함량은 각각 구리 원자 및 바나듐 원자의 양의 면에서 측정된다. 각각 구리 및 바나듐은 아디프산 제조 공정에서 사용되는 산화 촉매로부터 유도된다. 원료로서 구리 및 바나듐의 높은 함량을 갖는 디카르복실산 혼합물을 사용하여 디올 혼합물이 제조되는 경우, 구리 및 바나듐이 수소화 촉매의 활성 금속 종에 축적되어, 촉매의 표면적을 감소시켜, 촉매의 활성이 저하된다. 가장 바람직한 것은 구리 및 바나듐이 디카르복실산 혼합물로부터 완전히 제거되는 것이지만, 구리 및 바나듐을 완전히 제거하는 것은 양이온 교환 수지를 사용하는 처리 등의 처리를 반복 수행할 필요가 있기 때문에 실용적이지 않다. 일반적으로 수행되는 처리에서, 각각의 구리 함량 및 바나듐 함량을 약 0.05 ppm 미만까지 감소시키는 것은 어렵다.

아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액 중에 포함된 구리 및 바나듐의 제거를 위한 방법에 대해, 특별한 제한이 있는 것은 아니지만, 임의의 통상적으로 공지된 방법이 사용될 수 있다. 그러나, 구리 및 바나듐이 용이하게 제거될 수 있고, 폐기물 부생성물의 형성이 억제될 수 있기 때문에, 양이온 교환 수지를 사용하는 방법이 바람직하다. 덧붙여, 양이온 교환 수지를 사용하는 방법에서, 부생성 수용액 (또는 하기에 설명되는 부생성 수용액의 정제시에 수득되는 고체 디카르복실산 혼합물에 이온 교환 수의 첨가에 의해 수득된 수용액) 이 실온 내지 100 °C 의 온도에서 양이온 교환 수지와 접촉함으로써, 구리 및 바나듐을 제거한다. 양이온 교환 수지로서, 술폰산 기 또는 카르복실기를 관능기로서 갖는 스티렌 중합체 또는 메타크릴 중합체가 사용될 수 있다. 상기와 같은 양이온 교환 수지는, 교반 혼합에 의해 또는 충전된 양이온 교환 수지를 갖는 충전된 칼럼을 사용함으로써, 부생성 수용액 (또는 이온 교환수의 첨가에 의해 수득되는 상기 언급된 수용액) 과 접촉되고, 여기서 양이온 교환 수지는 포함되는 디카르복실산의 100 중량부 당 1 내지 100 중량부의 양으로 사용된다.

또한, 본 발명에서 사용되는 디카르복실산 혼합물에 대해, 그의 황 함량은 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 바람직하게는 200 중량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 40 중량ppm 이하, 가장 바람직하게는 20 중량ppm 이하까지 조절된다. 디올 혼합물이 높은 황 함량을 갖는 디카르복실산 혼합물을 원료로서 사용하여 제조되는 경우, 황 화합물이 수소화 촉매의 활성 금속 종에 축적되어 촉매의 표면적을 감소시켜, 촉매의 활성이 저하된다. 가장 바람직한 것은 황이 디카르복실산 혼합물로부터 완전히 제거되는 것이지만, 음이온 교환 수지를 사용하는 처리 등의 처리를 반복 수행할 필요가 있기 때문에, 황을 완전히 제거하는 것은 실용적이지 않다. 일반적으로 수행되는 처리에서, 약 0.2 ppm 미만까지 낮은 수준으로 황 함량을 감소시키는 것은 어렵다.

디카르복실산 혼합물에서, 황은 술페이트기 함유 화합물 등의 형태로 존재하는 것으로 여겨지지만, 실제로 디카르복실산 혼합물 중에 존재하는 황함유 화합물의 형태가 명백히 알려진 것은 아니다. 그러나, 술폰산기를 갖는 양이온 교환 수지가

구리 및 바나듐을 제거하기 위해 사용되는 경우, 양이온 교환 수지의 술폰기 함유 중합체 사슬의 분해 또는 술폰기의 이탈에 의해 황 함유 불순물이 디카르복실산 혼합물내로 용출된다고 예측된다. 이러한 예측은 황이 음이온 교환 수지에 의해 제거될 수 있다는 사실에 의해 지지된다.

아디프산 제조 공정에서 수득되는 부생성 수용액으로부터 황 함유 화합물의 제거를 위한 방법에 대해, 특별한 제한이 있는 것은 아니다. 그러나, 황 함유 화합물의 제거는, 부생성 수용액이 음이온 교환 수지와 접촉되는 방법에 의해 효과적으로 수행될 수 있다. 이러한 방법에서, 황 함유 화합물의 제거가 고체 디카르복실산 혼합물에 대해 수행되는 경우 (이는, 하기에 설명되는 바와 같이, 부생성 수용액의 정제시 수득됨), 음이온 교환수가 디카르복실산 혼합물에 첨가되어, 5 내지 50 중량%의 디카르복실산 혼합물을 포함하는 수용액을 수득하고, 수득된 수용액이 음이온 교환 수지와 접촉된다. 음이온 교환 수지로서, 관능기로서 4차 암모늄 염을 갖는, 스티렌 중합체 또는 아크릴 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 목적하는 경우, 약한 염기성 이온 교환 수지가 또한 사용될 수 있다. 약한 염기성 이온 교환 수지로서, 관능기로서 3차 아민을 갖는 스티렌 중합체 또는 아크릴 중합체가 사용될 수 있다. 음이온 교환 수지를 사용하는 방법에서, 음이온 교환 수지가, 그 내부에 충전된 음이온 교환 수지를 갖는 충전된 칼럼을 사용하거나, 교반 혼합하여 디카르복실산 혼합물과 접촉되고, 여기서 음이온 교환 수지가 디카르복실산 혼합물 100 중량부 당 1 내지 100 중량부의 양으로 사용된다.

또한, 본 발명에서, 디카르복실산 혼합물이 증류수 중의 그의 용액의 형태로 355 nm 에서 측정시 유리하게는 0.3 이하, 더욱 유리하게는 0.1 이하, 가장 유리하게는 0.03 이하의 흡광 계수를 나타내고, 여기서 흡광 계수는 하기 식에 의해 결정된다:

$$E = A / (c \times b)$$

[식 중, E 는 355 nm 에서 측정시의 흡광 계수를 나타내고,

A 는 실온에서 증류수 중의 디카르복실산 혼합물의 용액의 흡광도를 나타내고,

c 는 100 g 의 증류수 중에 용해된 디카르복실산 혼합물의 양 (g) 을 나타내고,

b 는 흡광도 측정에 사용된 셀의 길이 (cm) 를 나타낸다].

355 nm 에서 관찰된 흡광도는 숙신산, 글루타르산 및 아디프산로 인한 것이 아니다. 그러므로, 상기 흡광도는 디카르복실산 혼합물에 포함된 불순물로 인한 것이 명백하다. 본 발명자들은 상기 불순물의 분자 구조를 아직 결정하지 못했지만, 문헌 (예를 들면, Zh. Prikl. Khim. Leningrad, Vol.47, No. 4, p. 862-865, 1974) 으로부터, 불순물은 디니트로페놀 (예컨대 2,5-디니트로페놀, 2,4-디니트로페놀, 및 2,6-디니트로페놀), 트리니트로페놀, 1-니트로시클로헥센, 및 2-니트로시클로헥세놀, 또는 그의 혼합물 중 어느 하나인 것으로 여겨지고, 불순물은 아디프산 제조 공정에서 질산을 사용하여 수행된 산화시 부생성된 것으로 여겨진다. 상기 기재된 바와 같이, 디올 혼합물의 제조를 위한 원료인 디카르복실산 혼합물 중의 각각의 디카르복실산은 355 nm 에서 흡광을 나타내지 않는다. 그러므로, 가장 바람직한 것은 355 nm 에서 측정된 상기 언급된 흡광 계수가 0 인 것이다. 그러나, 매우 번거로운 이온 교환 수지 또는 활성탄을 사용하는 처리 등의 처리를 반복 수행하는 것이 필요하기 때문에, 355 nm 에서 측정되는 0 인 흡광 계수를 수득하는 것은 실용적이지 않다. 일반적으로 수행되는 처리에서, 355 nm 에서의 흡광 계수를 약 0.0001 미만의 수준까지 감소시키는 것은 어렵다.

355 nm 에서 측정된 흡광도를 나타내는 불순물을 제거하는 방법에 대해, 특별한 제한이 있는 것은 아니고, 임의의 통상적인 탈색 방법이 사용될 수 있다. 예를 들면, 불순물의 제거는, 음이온 흡수 물질로 부생성 수용액을 처리한 후, 120 내지 200 °C 에서 가열하는 방법에 의해 수행될 수 있다 (참고, 일본특공소 53-41652). 음이온 흡수 물질의 예로는 활성탄, 음이온 교환 수지 및 액체 음이온 교환체가 포함된다. 액체 음이온 교환체는 200 내지 500 의 분자 중량을 갖는, 1차, 2차 및 3차 수불용성 아민으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 아민이다.

예를 들면, 활성탄을 사용함에 의한 불순물의 제거는 하기와 같이 수행될 수 있다. 분말 또는 과립의 활성탄이 부생성 수용액과 혼합되고, 여기서 활성탄이, 부생성 수용액 중에 포함된 디카르복실산의 100 중량부 당 1 내지 20 중량부의 양으로 사용되고, 생성된 혼합물은 5 분 내지 2 시간 동안 교반되고, 이어서 여과에 의해 활성탄을 분리한다. 음이온 교환 수지를 사용함에 의한 불순물의 제거에 대해, 불순물의 제거는 상기 설명된 음이온 교환 수지를 사용함에 의한 황의 제거에서와 같은 동일한 방법으로 수행될 수 있다. 액체 음이온 교환체를 사용함에 의한 불순물의 제거는 하기와 같이 수행될 수 있다. 트리-n-옥틸아민 등의 액체 음이온 교환체는 수불용성 유기 용매 중에 용해되어, 0.1 내지 10 중량%의 액체 음이온 교환체 함량을 갖는 흡수 용액을 수득할 수 있고, 생성된 흡수 용액은 부생성 수용액과 접촉되고, 여기서 액체 음이온 교환체는 부생성 수용액 중에 포함된 디카르복실산의 중량을 기초로 1 내지 30 중량%의 양으로 사용된다. 적당한 수불용성 유기

용매의 예로서, 테트라클로라이드, 페르클렌, 트리클렌, 및 액체 파라핀을 언급할 수 있다. 부생성 수용액과 흡수 용액의 접촉은 일반적으로 액체 대 액체 접촉에 사용되는 기구를 사용하여 수행될 수 있다. 상기 기구의 예로는 추출 칼럼 및 믹서-세틀러 추출기가 포함된다.

또한, 본 발명자들은 흡광 계수가 200 °C 이하의 비등점을 갖는 C₆-C₁₄ 방향족 탄화수소를 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 방향족 탄화수소의 비등점 이하의 온도에서 가열한 후, 냉각하고, 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 여과에 의해 생성된 혼합물로부터 제거하는 것을 포함하는 처리에 의해 저하될 수 있음을 알았다. 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물의 방향족 탄화수소로의 상기 언급된 처리에 의해, 황은 또한 탈질산화된 디카르복실산 혼합물로부터 제거될 수 있다. 그러므로, 방향족 탄화수소로의 처리가 음이온 교환 수지로의 황의 제거를 위해 상기 언급된 처리 대신 사용될 수 있다. 상기 처리에서 사용될 수 있는, 200 °C 이하의 비등점을 갖는 C₆-C₁₄ 방향족 탄화수소의 예로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, 프로필벤젠, 트리메틸 벤젠 및 부틸벤젠이 포함된다. 그 중에서, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌이 하기 이유로 바람직하다. 각각의 벤젠, 톨루엔 및 자일렌이 낮은 비등점을 갖는다. 그러므로, 임의의 이러한 방향족 탄화수소가 여과에 의해 회수된 디카르복실산 혼합물 중에 잔존하더라도, 방향족 탄화수소는 예를 들면, 감압하여 가열함으로써, 디카르복실산 혼합물로부터 용이하게 제거될 수 있다. 바람직하게는 사용되는 방향족 탄화수소의 양은 디카르복실산 혼합물 중에 포함된 숙신산, 글루타르산, 및 아디프산의 총 중량의 0.5 내지 20 배이다. 방향족 탄화수소의 양이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량의 0.5 배 미만인 경우, 디카르복실산 혼합물의 탈색의 효과는 현저하게 낮아진다. 방향족 탄화수소의 양이 증가함에 따라, 디카르복실산 혼합물의 탈색 효과는 증가되는 경향이 있다. 그러나, 방향족 탄화수소의 양은 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량의 20 배보다 더 크고, 탈색의 효과는 방향족 탄화수소가 20 배인 경우에 비해 더 이상 개선될 수 없다. 그러므로, 상기 경우, 재순환을 위해 회수되고 처리될 필요가 있는 방향족 탄화수소의 양이 증가되는 유일한 단점이 발생된다.

또한, 착색 물질 (산소-질소 결합을 갖는 하기 언급된 불순물 성분을 포함) 은 또한 탈질산화를 위한 상기 언급된 환원 처리에 의한 부생성 수용액으로부터 제거될 수 있다. 구체적으로는, 주기율표의 7 족 내지 10 족의 금속으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 환원 촉매의 존재하에, 수소 기체와 부생성 수용액을 접촉시키고, 그럼으로써 착색 물질의 환원 및/또는 분해시킴으로써 부생성 수용액으로부터 착색 물질이 제거될 수 있음을 주목한다.

또한, 본 발명에서, 디카르복실산 혼합물이, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 질산의 양에서 2000 중량ppm 이하, 더욱 유리하게는 1200 중량ppm 이하의 양으로, 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에서, 용어 "산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분" 이 산소-질소 결합을 갖는 관능기 (예컨대, -NO₂, -NH-NO₂ 또는 =N-OH) 를 갖는 유기 화합물 및 질산을 제외한 산화 질소 형의 무기 화합물 (예컨대 아질산) 을 나타내기 위해 사용된다.

디카르복실산 혼합물에 포함된 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 양을 하기와 같이 얻는다. NaOH 를 디카르복실산 혼합물의 수용액 (본래 존재하는 질산 및 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 둘 모두를 포함함) 에 첨가하고, 이어서 가열한다. 생성된 혼합물로부터 휘발성 성분, 예를 들어 암모니아를 제거한다. 이어서, 생성된 혼합물을 Devarda 합금을 사용하여 환원 처리하고, 환원 처리에서 생성된 암모니아의 양을 결정한다. 생성된 암모니아의 결정된 양을 질산의 중량에 관하여 나타낸다. 수득한 질산의 중량은 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 (질산 제외) 으로부터 제조된 암모니아의 양에 해당하는 질산의 중량 및 디카르복실산 혼합물 중에 본래 존재하는 질산의 총 중량에 해당한다. 이렇게 수득한 산소-질소 결합을 갖는 화합물 (본래 존재하는 질산 및 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 둘 모두를 포함함) 의 총 중량 (질산의 중량에 대하여) 에서 별도로 측정된 디카르복실산 혼합물 중에 본래 존재하는 질산의 중량을 제하여, 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 (질산 제외) 의 양 (질산의 중량에 대하여) 을 수득한다. 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분으로서 몇 가지 화합물들 (질산 이외의) 은 355 nm 의 파장에서 흡광도를 나타낸다. 불순물, 예를 들어 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분은 아디프산 제조 공정 중 질산과의 산화 반응에 의하여 부생성된 것으로 생각된다. 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분은 부생성 수용액으로부터 완전히 제거되는 것이 가장 바람직하지만, 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분을 완전히 제거하기 위해서는, 활성탄으로의 처리를 반복하여 수행하여야 하는 번거로움 때문에 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분을 완전히 제거하는 것은 실용적이지 않다. 통상적으로 수행되는 처리에서, 디카르복실산 혼합물에 포함된 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 양은 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기준으로, 질산의 양에 대해 약 50 ppm 미만의 수준으로 감소될 수 없다.

산소-질소 결합을 갖는 화합물은 탈질산화에 사용되는 방법에 의해 부생성 수용액으로부터 제거될 수 있다. 구체적으로, 화합물은 대기압 내지 약 80 kPa 의 감압 하에서 80 내지 200 °C 의 온도로 부생성 수용액을 가열하는 방법으로 제거될 수 있다. 대안적으로, 화합물은 부생성 수용액을 주기율표의 7 내지 10 족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이

상의 금속을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 환원 촉매의 존재 하에 환원 처리하는 방법으로 제거될 수 있다. 본 발명자들은 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분, 특히 산소-질소 결합을 포함하는 관능기를 갖는 유기 화합물을 제거하는 방법에 관하여 예의 연구하였다. 결과로서, 부생성 수용액을 활성탄과 접촉시키는 방법을 사용하는 것이 효과적이라는 것을 발견해냈다. 상기 제거 방법의 구체예로서, 355 nm의 파장에서 흡광도를 나타내는 불순물을 제거하기 위한 상기 언급된 방법을 언급할 수 있다.

본 발명에서, 디올 혼합물의 원료로서 사용되는 디카르복실산 혼합물은 디카르복실산 혼합물에 포함된 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 3 중량% 이하의 질산 함량을 갖는다. 디카르복실산 혼합물은 디카르복실산 혼합물의 수소화 반응에 악영향을 미칠 수 있는 불순물, 예를 들어 구리, 바나듐, 황, 착색 물질 (예를 들어, 산소-질소 결합을 갖는 상기 언급된 불순물 성분)을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 상기 불순물을 포함하지 않는 디카르복실산 혼합물은 불순물을 제거하기 위해 상기 언급된 방법의 적절한 조합을 사용하여 수득될 수 있다.

이하에서, 부생성 수용액으로부터 불순물을 제거하여 바람직한 디카르복실산 혼합물을 수득하기 위한 단계의 바람직한 조합에 관하여 설명한다. 먼저, 부생성 수용액으로부터 바람직한 디카르복실산 혼합물을 수득하기 위한 바람직한 정제 공정의 구체예가 하기 열거된다.

제 1 정제 공정: 제 1 정제 공정은 하기 단계를 포함한다:

- (a) 대기압 이하의 압력에서 80 내지 200 °C의 온도에서 부생성 수용액을 가열하여, 부생성 수용액을 탈수 및 탈질산화시켜 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계;
- (b) 수득한 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 물을 첨가함으로써 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하는 단계; 및
- (c) 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액과 양이온 교환 수지를 접촉시킴으로써 구리 및 바나듐을 제거하는 단계.

제 2 정제 공정: 제 2 정제 공정은 하기 단계를 포함한다:

- (a) 대기압 이하의 압력에서 부생성 수용액을 80 내지 130 °C의 온도로 가열하고, 이어서 대기압 하에서 130 내지 180 °C의 온도로 가열하여 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계;
- (b) 수득한 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 물을 첨가하여 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하는 단계;
- (c) 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액과 양이온 교환 수지를 접촉시켜 구리 및 바나듐을 제거하는 단계;
- (d) 대기압 이하의 압력하에, 생성된 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터 물을 증류제거하기에 충분한 온도에서, 생성된 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 가열하여 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계;
- (e) 대기압 하에서 200 °C 이하의 비등점을 갖는 C₆-C₁₄ 방향족 탄화수소를 단계 (d)에서 수득한 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 방향족 탄화수소의 비등점 이하의 온도에서 가열하고, 이어서 냉각시키는 단계; 및
- (f) 단계 (e)에서 수득한 혼합물로부터 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 여과에 의해 회수함으로써 디카르복실산 혼합물을 제조하는 단계.

제 3 정제 공정: 제 3 정제 공정은 주기율표의 7 내지 10 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 환원 촉매의 존재 하에 수소 기체와 부생성 수용액을 접촉시킴으로써 부생성 수용액에 포함된 산소-질소 결합을 갖는 상기 언급된 불순물 성분 및 질산을 환원시키고, 이로써 디카르복실산 혼합물을 그의 수용액 형태로 수득하는 것을 포함한다.

이하에서, 디카르복실산 혼합물을 수득하기 위한 정제 공정에 관하여 총체적으로 설명한다.

본 발명의 방법에서 사용되는 디카르복실산 혼합물을 수득하기 위한 정제 공정에서는, 상기 언급된 제 1 내지 제 3 정제 공정의 경우에서와 같이, 부생성 수용액의 탈질산화가 정제 공정의 초기에 수행되는 것이 바람직하다. 부생성 수용액을 탈질산화시키는 방법의 바람직한 예로서, 부생성 수용액을 대기압 이하의 압력에서 80 내지 200 °C 의 온도로 가열하는 방법을 언급할 수 있다. 구체적으로, 상기 방법은 부생성 수용액을 대기압 이하의 압력에서 약 10 분 내지 약 3 시간 동안 80 내지 130 °C 의 온도로 가열하고, 이어서 대기압 하에서 약 1 분 내지 약 1 시간 동안 130 °C 내지 180 °C 의 온도로 가열하는 것을 포함한다. 부생성 수용액을 탈질산화시키기 위한 방법의 또 다른 바람직한 예로서, 주기율표의 7 내지 10 족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 환원 촉매의 존재 하에 수소 기체와 부생성 수용액을 접촉시킴으로써 부생성 수용액에 포함된 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 및 질산을 환원시키는 것을 포함하는 방법을 언급할 수 있다. 상기 방법은, 착색 물질, 예를 들어 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 또한 제거될 수 있으므로 바람직하다. 환원 처리가 촉매를 사용하여 수행되는 경우에는, 부생성 수용액은 하기 방법으로 부분적으로 탈질산화되는 것이 더욱 바람직하다. 부생성 수용액을 대기압 이하의 압력에서 가열하고, 대기압 하에서 130 내지 180 °C 의 온도에서 더욱 가열함으로써 부생성 수용액을 부분 탈질산화시킨다. 생성된 부분 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 물을 첨가하여 부분 탈질산화된 디카르복실산 혼합물의 수용액을 수득한다. 이에 따라 수득한 부분 탈질산화된 디카르복실산 수용액의 수용액을 이어서 촉매를 사용하여 환원 처리한다.

디카르복실산 혼합물로부터의 구리 및 바나듐의 제거가 상기 언급된 제 1 및 제 2 정제 공정의 경우에서와 같은 양이온 교환 수지의 사용에 의해 수행될 수 있는 경우에는, 디카르복실산 혼합물 중 질산의 존재가 양이온 교환 수지의 사용에 의해 구리 및 바나듐의 제거 효능을 저하시킬 수 있으므로, 정제 공정의 초기에서 부생성 수용액을 탈질산화시키는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에서, 탈질산화 단계 후에는, 양이온 교환 수지를 사용하여 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터 구리 및 바나듐을 제거하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 구리 및 바나듐의 제거는 하기와 같이 수행된다. 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 양이온 교환 수지와 접촉시킨다. 부생성 수용액의 탈질산화를 가열로써 수행할 경우, 생성된 탈질산화된 디카르복실산 혼합물은 고체의 형태로 수득된다. 상기 경우, 이온-교환수를 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 첨가하여 5 내지 50 중량% 의 탈질산화된 디카르복실산 혼합물의 수용액을 수득하고, 수득한 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 양이온 교환 수지와 접촉시킨다. 양이온 교환 수지로의 처리 (즉, 양이온 교환 수지를 사용하여 구리 및 바나듐을 제거함) 후, 바람직할 경우, 디카르복실산 혼합물 수용액을 더욱 탈수 및 탈질산화시킬 수 있다.

디카르복실산 혼합물 수용액을 음이온 흡착성 물질과 접촉시킴으로써, 디카르복실산 혼합물로부터 황 화합물을 제거시키고 디카르복실산 혼합물을 탈색시킬 수 있는데, 여기서 "디카르복실산 혼합물의 탈색" 은 디카르복실산 혼합물로부터 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분과 같은 착색 물질을 제거함을 의미한다. 황 화합물의 제거 및 탈색을 위한 상기 단계는 정제 과정에 있어서 디카르복실산 혼합물의 황 함량이 소량이거나/소량이거나 착색이 없을 경우에는 생략될 수 있다. 음이온 흡착성 물질을 사용한 디카르복실산 혼합물의 처리는 디카르복실산 혼합물을 양이온 교환 수지로 처리한 후 수행되는 것이 바람직하다. 양이온 교환 수지 처리가 음이온 흡착성 물질 처리에 앞서 수행되는 경우에는, 양이온 교환 수지 처리가 음이온 흡착성 물질 처리 후 수행되는 경우에 비해 음이온 흡착성 물질 처리에 의해 성취되는 탈색이 더욱 크지만, 그 이유는 아직 밝혀지지 않았다. 또한, 음이온 흡착성 물질 처리에 앞서 술폰산 형태의 양이온 교환 수지를 사용하여 정제 과정 중 디카르복실산 혼합물을 양이온 교환 수지 처리할 경우에는, 술폰산 형태의 양이온 교환 수지로부터 유래한 황 화합물 또한 제거될 수 있다.

또한, 바람직한 디카르복실산 혼합물을 수득하기 위하여, 각각의 상기 언급된 정제 공정은 또한 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 활성탄과 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 활성탄을 사용하는 상기 단계는 탈질산화 단계 후 임의의 시점에서 수행될 수 있다. 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 활성탄과 접촉시킴으로써, 디카르복실산 혼합물 수용액을 탈색 (즉, 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터의, 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분과 같은 착색 물질의 제거) 시킬 수 있다.

상기 언급된 제 2 정제 공정의 경우에서와 같이, 정제 공정은 하기 단계를 포함할 수 있다: 방향족 탄화수소를 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 가열하고, 이어서, 냉각시키고, 여과에 의해 혼합물로부터 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 회수하는 단계. 상기 단계들은 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터 황을 제거하고 디카르복실산 혼합물 수용액을 탈색시키는데 효과적이다. 상기 단계들을 수행함으로써, 수소화 반응에 악영향을 미칠 수 있는 불순물을 소량으로 갖는 디카르복실산 혼합물을 수득하는 것이 가능하다. 방향족 탄화수소를 사용한 처리와 관련하여, 상기 처리는 탈질산화 및 구리과 바나듐의 제거 후 수행될 수 있다. 디카르복실산 혼합물을 방향족 탄화수소 처리를 사용하여 처리할 뿐 아니라 음이온 흡착성 물질을 사용하여 처리할 경우에는, 매우 적은 함량의 불순물을 갖는 디카르복실산 혼합물을 수득하는 것이 가능하다.

부생성 수용액으로부터 불순물을 효과적으로 제거하기 위한 방법의 또 다른 예에는 감압 하에 가열함으로써 수행되는 증류, 및 감압 하에 수행되는 증기 증류가 포함된다. 상기 방법들은 상기 언급된 임의의 정제 공정과 조합하여 수행될 수 있다.

상기 언급된 바와 같이, 본 발명에서, 부생성 수용액의 정제는 불순물을 제거하기 위한 상기 언급된 방법의 적절한 조합을 사용하여 수행될 수 있다. 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액으로부터 불순물을 거의 완전하게 제거하기 위해서는, 부생성 수용액을 정제하는 것이 바람직하다. 정제 공정은 하기 ① 내지 ⑤ 단계를 포함한다:

- ① 가열에 의한 탈수 및 탈질산화된 단계 (부생성 수용액을 대기압 이하의 압력에서 약 10 분 내지 3 시간 동안 100 내지 130 °C 의 온도에서 가열하고, 이어서 대기압 하에서 약 1 분 내지 약 1 시간 동안 130 °C 내지 180 °C 의 온도에서 가열 함);
- ② 양이온 교환 수지를 사용한 구리 및 바나듐의 제거 단계;
- ③ 액체 음이온 교환 물질을 사용한 불순물의 제거 단계;
- ④ 활성탄을 사용한 불순물의 또 다른 제거 단계; 및
- ⑤ 음이온 교환 수지를 사용한 황의 제거 및 탈색 단계.

바람직한 경우, 액체 음이온 교환 물질을 사용한 불순물의 제거를 위한 상기 단계 ③ 은 생략될 수 있고, 대신, 단계 ④ 에서 사용된 활성탄의 양이 증가될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 상기 언급된 임의의 정제 공정에 의해 부생성물 용액을 정제하여 수득한 디카르복실산 혼합물을 물, 수소 기체와, 루테늄 및 주석을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 수소화 촉매의 존재 하에 수소화시킴으로써 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 수득한다. 본 발명에서 사용되는 수소화 촉매는 루테늄 및 주석을 함유하는 활성 금속 종을 포함한다. 수소화 촉매의 활성의 관점으로부터, 수소화 촉매에 포함된 활성 금속 종은 또한 주기율표의 7 족 금속 및/또는 루테늄 이외의 주기율표의 8 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 및 주기율표의 9 및 10 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유한다. 주기율표의 7 족 금속 중에서, 레늄이 높은 활성을 나타내므로 더욱 바람직하고, 주기율표의 9 및 10 족 금속 및 루테늄 이외의 주기율표의 8 족 금속 중에서, 백금이 매우 높은 활성을 나타내므로 더욱 바람직하다.

본 발명에 사용되는 수소화 촉매는 비-담체-지지 촉매 (즉, 담체가 없는 촉매) 또는 담체-지지 촉매 (즉, 활성 금속 종을 갖는 담체를 함유하는 촉매) 일 수 있다. 담체-지지 촉매에 사용되는 담체의 예로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 다공질 담체, 예를 들어 활성탄, 알루미늄 및 실리카가 포함된다. 상기 다공질 담체 중에서, 산 내성의 관점으로부터, 활성탄, 티타니아 및 지르코니아가 바람직하고, 활성탄이 더욱 바람직하다. 활성탄으로서, 증기-활성탄 또는 화학적 활성탄이 사용될 수 있다. 활성탄은 수소화 반응의 유형에 따라 과립 형태 또는 분말 형태일 수 있다. 활성 금속 종이 담체 상에 수반되게 하는 방법에 관하여, 특별히 한정되지 않고, 담체-지지된 촉매의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 통상적인 방법이 사용될 수 있다. 상기 통상적인 방법의 예로는 침지법 및 이온 교환법이 포함된다. 침지법이 사용되는 경우에는, 활성 금속 종에 대한 금속 원을 용매 (예를 들어 물) 에 용해시킴으로써 금속 원의 용액을 제조하고, 분리 제조된 다공질 담체를 용액에 침지시켜 금속 종이 담체 상에 수반되도록 한다. 금속이 활성 금속 종으로서 담체 상에 수반되도록 하는 순서와 관련하여, 특정 제한은 없다. 활성 금속 종으로서 모든 금속이 동시에 담체 상에 수반될 수 있다. 대안적으로, 활성 금속 종으로서의 금속이 분리적으로 담체 상에서 수반되도록 할 수 있다. 또한, 바람직한 경우, 활성 금속 종으로서 각각의 금속은 한 단계씩 담체 상에 수반될 수 있다.

촉매의 제조에 사용되는 활성 금속 종에 대한 금속 원의 유형은 촉매의 제조 방법에 따라 다양할 수 있다. 금속 원의 대표적인 예에는 무기산 염, 예를 들어 니트레이트, 술페이트 또는 클로라이드; 유기산 염, 예를 들어 아세테이트; 히드록시드; 옥시드; 및 유기금속 화합물, 예를 들어 아민 착체 또는 카르보닐 착체가 포함된다.

루테늄 원의 바람직한 예에는 루테늄 클로라이드, 루테늄 브로마이드, 루테늄 니트레이트, 아세틸아세토나토루테늄, 루테늄 카르보닐, 루테늄 블랙, 루테늄 분말, 루테늄 옥시드, 루테늄 니트로실 니트레이트 및 암모늄 옥시데카클로로디루테네이트가 포함된다. 주석 원의 예로는 주석(II) 클로라이드, 소듐 스타네이트 및 주석(II) 아세테이트가 포함된다. 레늄 원의

예로는 디레늄 테카카르보닐 (레늄 카르보닐), 레늄 옥시드, 과레늄산, 암모늄 퍼레네이트, 레늄 클로라이드 및 시클로펜타 디에닐레늄 트리카르보닐이 포함된다. 백금 원의 예로는 클로로플래티늄산, 플래티늄 니트레이트, 아세틸아세토나토플래티늄, 플래티늄 클로라이드, 플래티늄 브로마이드 및 플래티늄 시아나이드가 포함된다.

본 발명에서, 담체 상에 수반되는 주석 및 루테튬 각각의 양은 담체의 중량을 기준으로 독립적으로 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량% 이다. 루테튬 대 주석의 원자비 (루테튬:주석) 가 1:0.1 내지 1:2, 더욱 유리하게는 1:0.2 내지 1:1.3 인 것이 바람직하다. 주기율표의 7 족의 금속을 이루는 군으로부터 선택된 상기 언급된 금속 및/또는 루테튬 이외의 주기율표의 8 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 상기 언급된 금속 및 주기율표의 9 및 10 족의 상기 언급된 금속 (상기 금속들은 이하에서, 총체적으로 "임의 금속" 으로서 언급됨) 과 관련하여, 임의 금속의 양 (다수의 임의 금속이 선택되는 경우에는, 양은 다수의 임의 금속의 총량을 의미함) 은 임의 금속 및 루테튬의 원자비와 관련하여 바람직하게는 0.01 내지 5, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 이다.

금속 종을 수반하는 담체를 건조시키고, 이어서 환원 처리함으로써 본 발명에서 사용되는 수소화 촉매를 수득한다. 바람직할 경우, 건조 후, 환원 처리 전, 금속 종을 수반하는 담체를 하소시킬 수 있다. 금속 종을 수반하는 담체의 건조는 감압 하에서 또는 건조 기체 (예를 들어 건조 질소 기체 또는 건조 공기) 의 스트림 하에서, 통상적으로는 실온 내지 200 °C 미만의 온도에서 수행된다. 활성 금속 종을 수반하는 건조 담체의 하소는 질소, 공기 등의 스트림 하에 통상적으로 200 내지 600 °C 의 온도에서 1 내지 24 시간 동안 수행된다. 금속 종을 수반하는 담체의 환원 처리는 액체상 또는 기체상에서 수행될 수 있다. 기체 상 환원은 환원 기체로서 수소 기체를 사용하여 200 내지 500 °C 의 온도에서 30 분 내지 24 시간 동안 통상적으로 수행된다.

본 발명에서 사용되는 비-담체-지지 수소화 촉매와 관련하여서는, 하기 설명된다. 비-담체-지지 수소화 촉매는 활성 금속 종의 금속 원 수용액을 환원제를 사용하여 환원시키는 방법, 또는 활성 금속종을 포함하는, 공-침전으로 수득된 고체를 액체상 또는 기체상에서 환원시키는 방법으로 제조될 수 있다. 비-담체-지지 수소화 촉매는 담체-지지 수소화 촉매와 연결하여 상기 언급된 금속 원을 사용하여 제조될 수 있다. 루테튬 대 주석 (루테튬:주석) 의 원자비는 1:0.1 내지 1:2, 더욱 유리하게는 1:0.2 내지 1:1.3 인 것이 바람직하다. 주기율표의 7 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 금속 및/또는 루테튬 이외의 주기율표 8 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 금속 및 주기율표의 9 및 10 족 금속과 관련하여, 임의의 금속의 양 (다수의 임의의 금속이 선택되는 경우, 양은 다수의 임의의 금속의 총량을 의미함) 은 임의의 금속 대 루테튬의 원자비와 관련하여 바람직하게는 0.01 내지 5, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 이다.

본 발명에서, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하고, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기준으로 하여 3 중량% 이하의 질산을 갖는 디카르복실산 혼합물을 물, 수소 기체와, 루테튬 및 주석을 함유한 활성 금속 종을 포함하는 수소화 촉매의 존재 하에 수소화시킨다. 이미 기재한 바와 같이, 수소화 촉매에 포함된 활성 금속 종은 주기율표의 7 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 임의의 금속 및/또는 루테튬 이외의 주기율표의 8 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 임의의 금속 및 주기율표의 9 및 10 족 금속을 더욱 함유하는 것이 바람직하다. 바람직한 경우, 물 이외의 용매 (예를 들어 알콜 또는 에테르) 가 수소화 반응계에 첨가될 수 있다. 수소화 반응계 중 물은 물이 수소화 반응 온도에서 모든 디카르복실산 혼합물을 용해시킬 수 있는 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 물의 양은 디카르복실산 혼합물의 중량부 당 통상적으로 0.3 내지 100 중량부, 바람직하게는 1 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 중량부이다.

수소화 반응 온도는 바람직하게는 100 내지 300 °C, 더욱 바람직하게는 130 내지 270 °C 이다. 수소화 반응 압력은 바람직하게는 1 내지 25 MPa, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 MPa 이다. 수소화 촉매의 양은 디카르복실산 혼합물의 중량부 당 바람직하게는 0.001 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1 중량부이다.

수소화 반응은 연속 방법 또는 배치 방법으로 수행될 수 있다. 또한, 수소화 반응은 액체상에서 수행되는 현탁 반응 또는 고정-층 유동 반응일 수 있다.

상기 언급된 방법에 의해, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물이 수득될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 수득되는 디올은 폴리에스테르 수지, 우레탄 폼, 우레탄 코팅 물질, 접착제 등의 원료로서 유용하다. 예를 들어, 폴리우레탄의 원료로서의 디올의 용도와 관련하여, 있는 그대로의 디올이 폴리우레탄을 형성하기 위한 사슬 확장제로서 사용될 수 있다. 또한, 디올을 폴리카르보네이트 디올 또는 폴리에스테르 디올로 전환하여 폴리우레탄의 연성 구획을 형성하는데 디올을 사용할 수도 있다.

본 발명에서, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올은 디올 혼합물을 함유하는 수득된 수소화 반응 혼합물로부터 회수될 수 있다. 상기 디올을 회수하기 위한 방법과 관련하여서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 1,4-부탄디올 및 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물은 하기를 포함하는 방법에 의해 디올 혼합물로부터 분리 회수될 수 있다:

- (i) 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물의 온도를 실온 내지 100 °C 미만의 온도로 조절하고, 이어서 혼합물의 조정 온도에서 물이 비등하지 않는 대기압 이하의 압력에서 기체-액체 분리하여 수소화 반응 혼합물로부터 수소 기체를 제거하고;
- (ii) 대기압 하에 수소 기체-제거된 수소화 반응 혼합물을 가열하여 수소화 반응에서 부생성된 일가 알콜 및 고리형 에테르의 혼합물 및 물을 증류 제거하고;
- (iii) 생성된 혼합물을 다단계 증류하여 수소화 반응에서 부생성된 γ -부티로락톤 및 물을 증류제거함으로써 정제된 디올 혼합물을 수득하고;
- (iv) 정제된 디올 혼합물을 다단계 증류하여 고비등점 혼합물을 회수하면서 저비등점 성분으로서 1,4-부탄디올을 수득하고;
- (v) 단계 (iv) 에서 회수한 고비등점 혼합물을 다단계 증류시켜 증류물로서 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물을 수득함.

상기 방법의 단계 (i) 에서, 상기 언급된 수소화 반응에서 수득된, 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 기체-액체 분리하여 수소화 반응 혼합물로부터 수소 기체를 제거한다. 구체적으로는, 기체-액체 분리를 하기와 같이 수행한다. 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 실온 내지 100 °C 미만의 온도로 냉각시킨다. 이어서, 냉각 혼합물의 온도에서 물이 비등하지 않는 대기압 이하의 압력으로 압력을 낮춤으로써 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물로부터 (수소화 반응 후 잔류하는) 과량의 수소 기체를 제거한다. 제거 기구를 사용하여 수소 기체로부터 (수소 기체 중 매우 소량으로 존재하는) 일산화탄소 및 이산화탄소를 제거한 후 제거된 수소 기체를 수소화 반응계로 회수할 수 있다.

상기 언급된 방법의 단계 (ii) 에서, 이어서 수소 기체-제거된 수소화 반응 혼합물을 대기압 하에서 100 내지 120 °C 로 가열하여 수소화 반응에서 부생성된 일가 알콜 (예를 들어, 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올) 및 고리형 에테르 (예를 들어, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 및 헥사메틸렌 옥시드) 의 혼합물 및 물의 대부분을 증류 제거한다.

상기 언급된 방법의 단계 (iii) 에서, 상기 언급된 고리형 에테르/일가 알콜 혼합물 (저비등점을 갖는) 및 물의 대부분이 제거된 생성된 혼합물을 이어서 다단계 증류하여 수소화 반응에서 부생성된 γ -부티로락톤 및 잔류하는 물을 증류 제거함으로써 정제된 디올 혼합물을 수득하고, 여기서 다단계 증류는 칼럼 바닥 온도가 130 내지 190 °C 이고, 칼럼 바닥 압력이 5.5 내지 7.0 kPa 이고, 칼럼 상단 온도가 10 내지 60 °C 이고, 칼럼 상단 압력이 3.5 내지 5.5 kPa 인 조건 하에서 5 내지 15 개의 단계를 갖는 다단계 증류 칼럼을 사용하여 수행된다. 다단계 증류에 의해, 매우 소량의 펜탄올, 헥산올 등을 γ -부티로락톤과 함께 증류 제거한다.

상기 언급된 방법의 단계 (iv) 에서, 정제된 디올 혼합물을 다단계 증류하여 고비등점의 혼합물을 회수하면서 저비등점 성분으로서 1,4-부탄디올을 수득한다. 1,4-부탄디올을 수득하기 위한 다단계 증류는, 예를 들어 칼럼의 바닥 온도가 140 내지 180 °C 이고, 칼럼의 바닥 압력이 4.0 내지 7 kPa 이고, 칼럼의 상단 온도가 30 내지 60 °C 이고, 칼럼의 상단 압력이 0.3 내지 1.0 kPa 인 조건 하에서 20 내지 40 개의 단계를 갖는 다단계 증류 칼럼을 사용하여 수행될 수 있고, 정제된 디올 혼합물은 다단계 증류 칼럼의 중간 단계 (즉, 바닥으로부터의 15 번째 또는 그 부근의 단계) 로 공급된다. 고비등점 혼합물을 칼럼의 바닥으로부터 회수한다.

상기 언급된 방법의 단계 (v) 에서, 상기 작업에 의해, 상기 단계 (iv) 에서 회수한 고비등점 혼합물을 다단계 증류시켜 증류물로서 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물을 수득한다. 구체적으로, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물을 수득하기 위한 다단계 증류가 예를 들어 칼럼 바닥 온도가 180 내지 220 °C 이고, 칼럼 바닥 압력이 5.5 내지 9.0 kPa 이고, 칼럼 상단 온도가 140 내지 180 °C 이고, 칼럼 상단 압력이 4.0 내지 7.0 kPa 인 조건 하에서 3 내지 15 개의 단계를 갖는 다단계 증류 칼럼을 사용하여 수행될 수 있고, 1,4-부탄디올이 분리된 정제된 디올 혼합물은 다단계 증류 칼럼의 중간 단계로 공급된다.

상기 언급된 각각의 증류 작업은 연속 방식 또는 बै치 방식으로 수행될 수 있다.

상기 언급된 방법으로 수득된 1,4-부탄디올과 관련하여, 1,4-부탄디올은 98.5 % 이상의 순도를 갖고, 1,4-부탄디올에 포함된 불순물인 락톤, 히드록시카르복실산, 일가 알콜 및 2 차 OH 기 및 일차 OH 기를 갖는 디올의 총 량은 0.5 중량% 미만이고, 여기서 "일차 OH 기" 라는 용어는 2 차 탄소 원자에 직접 결합된 히드록실기를 의미하고, "일차 OH 기" 라는 용어는 일차 탄소 원자에 직접 결합된 히드록실기를 의미한다. 상기 언급된 "락톤" 의 예로는 γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤이 포함되고; 상기 언급된 "히드록시카르복실산" 의 예로는 히드록시부틸산, 히드록시발레르산 및 히드록시카프로산이 포함되고; 상기 언급된 "일가 알콜" 의 예로는 상기 언급한 바와 같이, 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올이 포함되고; 상기 언급된 "2 차 OH 기 및 일차 OH 기를 갖는 디올" 의 예로는 1,3-부탄디올, 1,4-펜탄디올 및 1,5-헥산디올이 포함된다.

불순물인 각각의 δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤은 1,4-부탄디올과 근접한 비등점을 갖는다. 그러므로, 증류에 의해 1,4-부탄디올로부터 δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤을 분리하기 위하여 다수의 단계를 갖는 다단계 증류 칼럼을 사용할 필요가 있어서 증류 장치가 불리하게 커지게 된다. 이러한 이유로, δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤은 가능한한 소량인 것이 바람직하다. 예시적으로 진술하여, 상기 락톤은 디카르복실산의 수소화 반응 중 중간체로서 제조되므로, 수소화 반응의 조건은 δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤의 총량이 생성된 1,4-부탄디올의 중량을 기준으로 0.5 중량% 미만이도록 선택되는 것이 바람직하다. 사용된 기구의 제한된 성능으로 인하여 다량의 δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤이 수소화 반응에서 부생성된 경우, 즉, δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤의 총량이 생성된 1,4-부탄디올의 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상인 경우, 락톤은 하기 방법으로 제거될 수 있다. 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물에 (기체-액체 분리 후 또는 기체-액체 분리직후 수행된 증류 후) 알칼리 금속의 히드록시드, 카르보네이트 및 히드로젠카르보네이트, 및 알칼리 토금속의 히드록시드, 카르보네이트 및 히드로젠카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 첨가함으로써 (화합물의 양은 수소화 반응 혼합물의 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량% 임), 수소화 반응 혼합물에 포함된 히드록시카르복실산 및 락톤을 디올에 비해 높은 비등점을 갖는, 알칼리 금속염 및/또는 알칼리 토금속염으로 전환시킨다. 디올보다 높은 비등점을 갖는 상기 금속염은 용이하게 제거될 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 수득된 1,4-부탄디올이 폴리우레탄용 원료 물질로서 사용될 때, 1,4-부탄디올내에 불순물로서 함유되는 1차 OH 기 및 2차 OH 기를 갖는 락톤, 히드록시카르복실산, 일가 알콜 및 디올의 총 중량은 0.5 중량% 이하인 것이 바람직하다. 이들 불순물의 총 중량이 0.5 중량% 초과일 때, 1,4-부탄디올의 중합 반응도가 불리하게 낮아져서, 고분자량 폴리우레탄을 수득하는 것이 어렵게 된다. 게다가, 폴리우레탄 중의 락톤 및/또는 히드록시카르복실산의 존재는 폴리우레탄의 성질 (예로서 내가수분해성) 에 부정적인 영향을 준다.

상기 언급된 방법에 의해 수득된 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물은 주 성분으로서 1,5-펜탄디올을 함유한다. 본 발명자는 혼합물내에 함유된 불순물을 분석하였다. 결과적으로, 상기 혼합물은 임의의 통상적인 방법에 의해 제조된 1,5-펜탄디올내에 불순물로서 필수적으로 함유되는 1,5-헥산디올 및 1,4-디히드록시시클로헥산을 실질적으로 함유하지 않음을 발견하였다. 구체적으로는, 본 발명에서 수득된 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물은 단지 0.1 중량% 이하의 1,5-헥산디올 함량 및 단지 0.1 중량% 이하의 1,4-디히드록시시클로헥산 함량을 가지며, 한편 통상적인 방법에 의해 제조된 1,5-펜탄디올은 0.2 중량% 이상의 1,5-헥산디올 함량 및 0.2 중량% 이상의 1,4-디히드록시시클로헥산 함량을 갖는다.

통상적으로, 1,5-펜탄디올은 시클로헥산의 공기 산화에 의한 시클로헥산은 및/또는 시클로헥산올의 제조에서 부수적으로 제조되는 글루타르산, 아디프산 및 6-히드록시카프르산을 함유하는 카르복실산 혼합물을 원료 물질로서 사용하여 제조된다. 구체적으로는, 글루타르산, 아디프산 및 6-히드록시카프르산을 함유하는 카르복실산 혼합물을 에스테르화하고, 결과적인 혼합물을 구리-함유 촉매의 존재하에 수소화하여, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 수득하고, 수득된 1,6-헥산디올로부터 증류에 의해 수득된 1,5-펜탄디올을 분리하는 것을 포함하는 방법 (미합중국 특허 제 3,268,588 호 참조) 에 의해 1,5-펜탄디올은 통상적으로 제조된다. 그러나, 통상적인 방법에 의해 수득된 1,5-펜탄디올은 0.2 내지 1 중량% 만큼의 1,5-헥산디올 함량 및 0.2 내지 1 중량% 만큼의 1,4-디히드록시시클로헥산 함량을 갖는다. 1,5-헥산디올은 2차 OH 기 및 1차 OH 기를 갖는 디올이다. 1,5-헥산디올을 함유하는 통상적인 1,5-펜탄디올이 폴리카르보네이트 디올 또는 폴리에스테르 폴리올을 제조하기 위한 원료 물질로서 사용될 때, 1,5-헥산디올의 2차 OH 기는 낮은 반응성을 갖기 때문에, 1,5-헥산디올의 2차 OH 기는 생성된 폴리올 (즉, 폴리카르보네이트 디올 또는 폴리에스테르 폴리올)의 말단기를 형성한다. 따라서, 폴리올이 우레탄화될 때, 중합 속도가 낮아지고 수득된 폴리우레탄의 분자량이 만족스럽게 높지 않음 등의 불리함이 발생하기 쉽다. 게다가, 통상적인 1,5-펜탄디올 (1,5-헥산디올 함유) 그 자체가 폴리우레탄을 제조하기 위한 사슬 증량제로서 사용될 때, 상기에서 언급된 것과 실질적으로 동일한 불리함이 발생하기 쉽다. 1,4-디히드록시시클로헥산에 대해, 그것의 2 개의 OH 기 모두는 낮은 반응성을 갖는 2차 OH 기이다. 따라서, 1,4-디히드록시시클로헥산은 미반응으로 남아있는 1,4-디히드록시시클로헥산이 폴리카르보네이트 디올내에 함유되기 쉽다는 문제점을 갖는다.

반면, 본 발명의 방법에 의해 수득된 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물은 1,5-헥산디올 및 1,4-디히드록시시클로헥산을 실질적으로 함유하지 않는다. 따라서, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물은 폴리우레탄을 제조하기 위한 사슬 증량제로서 뿐만 아니라, 폴리우레탄의 연성 부분을 형성하기 위해 사용되는 폴리카르보네이트 디올 및 폴리에스테르 폴리올의 원료 물질로서 유리하게 사용될 수 있다. 구체적으로는, 원료 물질로서 카르보네이트 디올 공중합체를 사용하여 제조된 열가소성 폴리우레탄 (일본 특허 공개 공보 제 7-684 호 참조) 은 우수한 내가수분해성 및 우수한 내열성을 가질뿐만 아니라, 에틸렌 카르보네이트의 존재하에 1,6-헥산디올만을 공중합함으로써 수득된 폴리카르보네이트 디올을 사용하여 제조된 열가소성 폴리우레탄과 비교하여, 상당히 개선된 저온 유연성을 갖기 때문에, 에틸렌 카르보네이트의 존재하에 1,5-펜탄디올을 1,6-헥산디올과 공중합시킴으로써 수득된 카르보네이트 디올 공중합체 (일본 특허 공개 공보 제 5-029648 호 참조) 가 최근 주목을 받고 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 수득된 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물은 카르보네이트 디올 공중합체의 원료 물질로서 유리하게 사용될 수 있다.

실시에

발명의 실시의 최량 양태

이후부터, 본 발명은 하기 참고예, 실시예 및 비교예를 참조하여 더욱 상세하게 설명될 것이다; 그러나, 그것들은 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

하기 실시예 및 비교예에서, 부생성 수용액, 디카르복실산 혼합물 및 디올 혼합물의 다양한 성질을 하기 방법으로 측정했다.

(1) 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 농도

디카르복실산 혼합물 수용액 또는 부생성 수용액 100 중량부에 내부 표준으로서 피멜산 10 중량부를 첨가하여, 샘플 용액을 수득하였다. 하기 언급된 분석 조건하에서 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC) 로 샘플 용액을 분석하여, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 개별적인 농도를 결정하였다.

또한, 분석 결과로부터, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 계산하고, 계산된 디카르복실산의 총 중량을 디카르복실산 혼합물내에 함유된 산소-질소 결합을 갖는 상기 정의된 불순물 성분 및 질산, 구리, 바나듐 및 황 함량의 하기 기재된 결정에 사용하였다.

HPLC 조건

HPLC 장치: 고성능 액체 크로마토그래피 모델 LC-6A (일본 Shimadzu Corporation 에 의해 제조 및 판매됨)

칼럼: SCR-101H (일본 Shimadzu Corporation 에 의해 제조 및 판매됨)

칼럼 온도: 40 °C

이동상: 퍼클로르산 수용액(pH 2.3)

유속: 0.8 ml/분

샘플 주입량: 5 μ l

검출기: 주사 굴절계

(2) 질산 함량

디카르복실산 혼합물에 이온 교환수를 첨가하여, 2 중량%의 디카르복실산 혼합물 함량을 갖는 샘플 용액을 수득하였다 (또한, 부생성 수용액의 질산 함량의 측정의 경우, 부생성 용액의 디카르복실산 혼합물 함량을 조정하여, 2 중량%의 디카

르복실산 혼합물 함량을 갖는 샘플 용액을 수득하였다). 이 샘플 용액을 하기 언급되는 분석 조건하에서 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC) 에 의해 분석했다. 분석 결과로부터, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기준으로 질산 함량이 결정되었다.

HPLC 조건

HPLC 장치: 고성능 액체 크로마토그래피 모델 LC-6A (일본 Shimadzu Corporation 에 의해 제조 및 판매됨)

칼럼: TSK-GEL GL-DEAE-2SW(일본 Tosoh Corp. 에 의해 제조 및 판매됨)

칼럼 온도: 40 °C

이동상: 아세토니트릴/물의 부피비가 30/70 인 아세토니트릴/물 혼합물에 85% 인산을 첨가하여, 수득된 용액의 인산 농도는 0.085 mol/l 가 되도록하고, 이어서 수성 암모니아로 pH를 3.4 로 조정함으로써 제조된 액체.

유속: 0.8 ml/분

샘플 주입량: 50 μl

검출기: UV 검출기 (210 nm)

(3) 구리, 바나듐 및 황 함량

디카르복실산 혼합물에 이온 교환수를 첨가하여, 10 중량%의 디카르복실산 혼합물 함량을 갖는 샘플 용액을 수득했다 (또한, 부생성 수용액의 구리, 바나듐 및 황 함량을 측정하는 경우, 부생성 용액의 디카르복실산 혼합물 함량을 조정하여, 10 중량%의 디카르복실산 혼합물 함량을 갖는 샘플 용액을 수득했다). 유도 결합 플라즈마 발광 분석기 (ICP) (미국 JOBIN YVON EMISSION Instrument S.A.로부터 제조 및 판매됨) 에 의해 상기 샘플 용액을 분석하였다. 분석 결과로부터, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기준으로 구리, 바나듐 및 황 함량을 개별적으로 결정하였다.

(4) 355 nm 에서 측정된 흡광 계수

0.1 g 의 고체 디카르복실산 혼합물을 10 g 의 증류수에 용해시켜, 샘플 용액을 수득하였다. 1 cm 길이의 셀을 갖는 분광광도계 (일본 Shimadzu Corporation 에 의해 제조 및 판매됨) 를 사용하여, 355 nm 에서의 샘플 용액의 흡광도를 실온에서 측정하였다. 샘플 용액의 흡광도가 0.001 이하일 때, 상기 언급된 샘플 용액의 10 배의 고농도의 디카르복실산 혼합물을 갖는 또다른 용액을 제조하고 (구체적으로는, 10 g 의 증류수에 1 g 의 디카르복실산 혼합물을 용해시켜 또다른 샘플 용액을 제조했다), 고농도의 상기 디카르복실산 혼합물을 갖는 상기 샘플 용액에 대해 다시 흡광도의 측정을 수행하였다. 측정된 흡광도를 기준으로, 하기 식에 의해 355 nm 에서의 흡광 계수를 계산하였다:

$$E = A / (c \times b)$$

(식 중, E 는 355 nm 에서의 흡광 계수를 나타내며, A 는 증류수에 디카르복실산 혼합물을 용해시켜 제조된 샘플 용액의 실온에서 측정된 흡광도를 나타내고, c 는 100 g 의 증류수에 용해된 디카르복실산 혼합물의 양 (g) 을 나타내며, b 는 흡광도를 측정하기 위해 사용된 셀의 길이 (cm) 를 나타낸다).

(5) 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량

소정 농도의 디카르복실산 혼합물을 갖는 디카르복실산 혼합물 수용액을 제조했다. 제조된 디카르복실산 혼합물 수용액에 대략 50% NaOH 수용액을 첨가하였으며, 여기서 NaOH 수용액 대 디카르복실산 혼합물 수용액의 부피비는 1/3 내지 1/2 였으며, 이어서 상기에서 사용된 NaOH 수용액과 대략적으로 동일한 양을 사용하여 메탄올을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 약 1 시간동안 가열하여 메탄올을 환류시켰다. 그 후, 메탄올을 염기성 물질과 함께 증류제거하였다. 수득된 수성 디카르복실산 혼합물 수용액에 적절한 양의 데바르다 합금 (Devarda's alloy) 을 첨가하고, 이어서 메탄올을 첨가하였으며, 여기서 메탄올 대 디카르복실산 혼합물 수용액의 부피비는 1/3 내지 1/2 였다. 수득된 혼합물을 1 시간동안 가열하여 메탄올을 환류시키고, 이어서 메탄올을 암모니아와 함께 증류제거하였다. 메탄올과 함께 증류제거된 암모니아의 양은 묽은 염산을 사용하여 중화 적정에 의해 디카르복실산 혼합물 수용액에서 형성된 암모니아의 양으로서 결정되었다. 생성된 암모니

아의 결정된 양은 질산의 중량으로 표시되었다. 수득한 질산의 중량은 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분(질산 제외) 으로부터 제조된 암모니아의 양에 해당하는 질산의 중량 및 디카르복실산 혼합물 중에 본래 존재하는 질산의 총 중량에 해당 한다. 이렇게 수득한 산소-질소 결합을 갖는 화합물(본래 존재하는 질산 및 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 둘 모두 를 포함함)의 총 중량(질산의 중량에 대하여)에서 디카르복실산 혼합물 중에 본래 존재하는 질산의 중량을 제하여(여기 서 본래 존재하는 질산의 중량은 상기 언급된 방법에 의해 측정됨), 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분(질산을 포함하지 않음)의 양(질산의 중량에 대하여)을 수득하고, 디카르복실산 혼합물 중의 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량을 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로한 함량으로서 계산한다.

(6) 디올 혼합물의 분석

디올 혼합물을 적합한 양의 디옥산으로 희석하여, 수득되는 희석된 디올 혼합물의 디올 혼합물 농도가 대략 1 중량% 가 되 었다. 희석된 디올 혼합물에 수득된 용액중의 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르의 농도가 대략 1 중량% 가 되도록 하는 양으 로 내부 표준으로서 사용되는 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르를 첨가하여, 샘플 용액을 수득하였다. 수득된 샘플 용액을 하기 언급되는 분석 조건하에서 기체 크로마토그래피(GC)로 분석하여, 디올 혼합물내에 함유된 1,4-부탄디올, 1,5-펜 탄디올, 1,6-헥산디올 및 부생성물을 결정하였다.

게다가, 분석 결과로부터, 원료 물질로서 사용되는 디카르복실산 혼합물내의 대응하는 디카르복실산의 양을 기준으로 한 디올 혼합물 내의 디올의 수율을 개별적으로 계산하였다.

GC 조건

GC 장치: 기체 크로마토그래피 모델 GC-14B (일본 Shimadzu Corporation 에 의해 제조 및 판매됨)

칼럼: DB-WAX (칼럼 길이: 30 m, 내경: 0.25 mm, 필름 두께: 0.25 μm) (미국 J&W Scientific 에 의해 제조 및 판매됨)

이동 기체: 헬륨

검출기: 화염 이온화 검출기 (FID)

실시에 및 비교예에서 사용되는 수소화 촉매는 하기 참고예 1 및 2 에서 제조되었다.

참고예 1

<수소화 촉매 (Ru-Sn-Re 촉매) 의 제조>

7.0 g 의 이온 교환수를 100 ml 의 가지형 플라스크에 충전한 후, 1.29 g 의 루테튬 클로라이드 트리히드레이트, 0.57 g 의 주석(II) 클로라이드 디히드레이트 및 1.30 g 의 레늄 헵타옥시드를 이 순서로 가지형 플라스크내에 첨가하고 이온 교환 수에 용해시켰다. 수득된 용액에 10.0 g의 입상 활성탄(입자 직경: 10 내지 20 메쉬, 질소 흡착법에 의해 측정된 BET 비 표면적: 1,100 m²/g)을 첨가하고 수득된 혼합물을 실온에서 15 시간동안 정치시켰다. 그 후, 혼합물에서 물을 증류제거하 기 위하여 증발기를 사용하여 증발시켜서 잔류물을 수득했다. 그 후, 수득된 잔류물을 150 °C에서 질소 기체 스트림하에 2 시간동안 건조 처리한 후, 450 °C 의 수소 대기에서 2 시간동안 환원 처리를 수행하였다. 그 후 수득된 생성물을 질소 대기 에서 실온으로 냉각한 후, 2 시간동안 (산소/질소) 기체 혼합물(산소의 비: 0.1 부피%)의 대기에서 정치시켰다. 상기에서 설명된 방법에 의해, 5.0 중량% 루테튬, 3.0 중량% 주석 및 5.0 중량% 레늄이 활성탄 상에 담지된 활성탄을 수소화 촉매 로서 수득하였다.

참고예 2

<수소화 촉매 (Ru-Sn-Pt 촉매) 의 제조>

0.93 g 의 클로로플란틴산 헥사히드레이트를 100 ml 의 가지형 플라스크에 충전한 후, 7.0 ml 의 5 N 염산을 플라스크에 충전하여 용액을 수득하였다. 그 후, 0.95 g 의 주석(II) 클로라이드 디히드레이트 및 1.55 g 의 루테튬 트리클로라이드 트 리히드레이트를 이 순서로 플라스크에 첨가하여 용액을 수득했다. 이렇게 수득된 용액에 10.0 g의 참고예 1 에서 사용된 것과 동일한 활성탄을 첨가하고, 수득된 혼합물을 함유하는 플라스크를 실온에서 15 시간동안 진탕시켰다. 그 후, 상기 언

급된 혼합물에서 물을 증류제거하기 위하여 증발기를 사용하여 증발시켜서 잔류물을 수득했다. 그 후, 수득된 잔류물을 150 °C에서 질소 기체 스트림하에 2 시간동안 건조 처리한 후, 450 °C 에서 수소 대기하에 2 시간동안 환원 처리를 수행하였다. 그 후 수득된 생성물을 질소 대기에서 실온으로 냉각한 후, 2 시간동안 (산소/질소) 기체 혼합물 (산소의 비: 0.1 부피%) 의 대기에서 정치시켰다. 상기에서 설명된 방법에 의해, 6.0 중량% 루테튬, 5.0 중량% 주석 및 3.5 중량% 백금이 활성탄 상에 담지된 활성탄을 수소화 촉매로서 수득하였다.

실시예 1

<부생성 수용액의 제조>

2 g 의 구리 분말 및 암모늄 바나데이트의 조합을 함유하는 산화 촉매를 사용한 것을 제외하고는 "Jikken Kagaku Koza (실험 화학 강론)" [제 1 판, 17권, p.182] 에 설명된 방법에 따라 시클로헥산을 (증류에 의해 시판되는 제품을 정제함으로써 수득됨) 의 질산 (특급시약) 으로의 산화를 수행하여, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하는 수성 반응 혼합물을 수득하였다. 수득된 수성 반응 혼합물을 냉각시켜 아디프산의 결정을 추출하고, 이어서 추출된 결정을 단리하여 반응 혼합물로부터 부생성 수용액을 수득하였다. 아디프산의 합성을 위한 상기 기재된 절차를 추가적으로 2 회 반복하고, 아디프산의 합성을 위한 절차의 3 회 수행에 의해 수득된 모든 부생성 수용액을 함께 혼합시켰다. 5,000 g 의 수득된 부생성 수용액을 대기압 하에서 약 120 °C에서 1 시간동안 가열하여, 부생성 수용액으로부터 질산 및 물 대부분을 분리하고, 디카르복실산을 함유하는 잔류물을 수득하였다. 디카르복실산을 함유하는 수득된 잔류물에 이온-교환수를 첨가하여, 67 중량% 의 수함량을 갖는 디카르복실산의 수용액을 수득하였다. 수득된 수용액에 양이온 교환기로서 숄폰산기를 갖는 스티렌 고분자형 양이온 교환 수지 (상표명: Amberlite IR-120B) (일본 ORGANO CORP.에 의해 제조 및 판매됨) 100 g 을 첨가하고, 수득된 혼합물을 실온에서 2 시간동안 부드럽게 교반하여, 양이온 교환 수지가 산화 촉매로서 사용되는 구리 및 바나듐과 반응하도록 하고, 이어서 여과에 의해 양이온 교환 수지를 회수하여, 혼합물로부터의 구리 및 바나듐을 제거하여 정제된 부생성 수용액을 수득하였다. 정제된 부생성 수용액은 67 중량% 의 수함량을 갖는다. 정제된 부생성 수용액을 상기 언급된 분석 조건하에서 HPLC 로 분석하였다. 결과적으로, 정제된 부생성 수용액은 7 중량% 숙신산, 18 중량% 글루타르산, 5 중량% 아디프산 및 3 중량% 질산을 함유함을 발견하였다 (정제된 부생성 수용액의 질산 함량은 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기준으로 10 중량% 였다). 정제된 부생성 수용액을 또한 상기에 언급된 분석 조건하에서 ICP 로 분석하였다. 결과적으로, 정제된 부생성 수용액의 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 6 ppm, 2 ppm 및 5 ppm 임을 발견하였다. 게다가, 정제된 부생성 수용액에 대해, 355 nm 에서 측정된 흡광 계수는 0.051 이었고, 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 1,147 ppm 이었다.

<디카르복실산 혼합물의 제조>

500 g 의 상기 언급된 정제된 부생성 수용액을 1 리터의 플라스크에 충전하고, 교반하면서 1 시간동안 약 120 °C에서 가열한 후, 교반하면서 170 °C에서 15 분간 가열하여, 정제된 부생성 수용액의 탈수 및 탈질산화를 수행하였다. 수득된 반응 혼합물을 냉각하여 디카르복실산 혼합물을 수득하였다.

수득된 디카르복실산 혼합물을 상기 언급된 분석 조건하에서 HPLC 로 분석하였다. 결과적으로, 디카르복실산 혼합물은 23 중량% 의 숙신산, 60 중량% 의 글루타르산 및 17 중량% 의 아디프산을 함유함을 발견하였다. 게다가, 디카르복실산 혼합물에 대해, 질산 함량은 0.1 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 6 ppm, 2 ppm 및 5 ppm 이며; 355 nm 에서 측정된 흡광 계수는 0.085 이고; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 1,136 ppm 이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

상기에서 수득된 디카르복실산 혼합물을 사용하여, 하기와 같이 디올 혼합물을 제조하였다.

물 10 g, 디카르복실산 혼합물 5.0 g 및 참고예 1 에서 제조된 Ru-Sn-Re 촉매 0.3 g 을, 자기 유도형 교반기가 구비된 Hastelloy로 제조된 100 ml 의 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브 내의 분위기를 실온에서 질소로 대체한 후, 가압된 수소 기체를 오토클레이브로 도입하여, 이의 내부 압력을 2 MPa 로 증가시키고, 오토클레이브의 내부 온도를 180 °C 로 상승시켰다. 오토클레이브의 내부 온도가 180 °C 에 도달한 후, 가압된 수소 기체를 추가적으로 오토클레이브에 도입하여, 이의 내부 압력을 15 MPa 로 증가시킨 후, 상기 언급된 내부 압력하에서 18 시간동안 수소화 반응을 수행하였다. 수소화 반응의 완료 후, 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 오토클레이브로부터 꺼내고, 한편 촉매는 오토클레이브 내에 두었다. 수소화 반응 혼합물에 함유된 디올 혼합물을 상기 언급된 분석 조건하에서 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 디올의 수율을 결정하였다. 결과적으로, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 수율은 각각 75%, 98% 및 96% 임을 발견하였다.

그 안에 촉매를 포함하고 있는 오토클레이브내로 5.0 g 의 디카르복실산 혼합물 및 10 g 의 물을 충전하고, 상기 언급된 조건과 실질적으로 동일한 조건하에서 수소화 반응을 수행하여, 디올 혼합물을 제조하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 절차가 추가적으로 6 회 반복되었다 (즉, 수소화가 7 회차 수행되었다). 사용된 촉매에 대해, 활성 유지율(%)은 다음 식에 의해 계산되었다: $\{(7 \text{ 회차 수행 수소화에서 함유된 } 1,4\text{-부탄디올, } 1,5\text{-펜탄디올 및 } 1,6\text{-헥산디올의 총 중량}) / (1 \text{ 회차 수행 수소화에서 함유된 } 1,4\text{-부탄디올, } 1,5\text{-펜탄디올 및 } 1,6\text{-헥산디올의 총 중량})\} \times 100$. 활성 유지율이 100% 미만일 때, 이는 촉매 활성이 저하됨을 의미한다. 결과는 표 1 에 나타낸다.

실시예 2

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

물 10 g, 실시예 1 에서 제조된 5.0 g 의 디카르복실산 혼합물 및 참고예 2 에서 제조된 Ru-Sn-Pt 촉매 0.3 g 을, 자기 유도형 교반기가 구비된 Hastelloy로 제조된 100 ml 의 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브 내의 분위기를 실온에서 질소로 대체한 후, 가압된 수소 기체를 오토클레이브로 도입하여, 이의 내부 압력을 2 MPa 로 증가시키고, 오토클레이브의 내부 온도를 180 ℃로 상승시켰다. 오토클레이브의 내부 온도가 180 ℃에 도달한 후, 가압된 수소 기체를 추가적으로 오토클레이브에 도입하여, 이의 내부 압력을 15 MPa 로 증가시킨 후, 상기 언급된 내부 압력하에서 18 시간동안 수소화 반응을 수행하였다. 수소화 반응의 완료 후, 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 오토클레이브로부터 꺼내고, 한편 촉매는 오토클레이브내에 두었다. 수소화 반응 혼합물에 함유된 디올 혼합물을 상기 언급된 분석 조건하에서 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다.

그 안에 촉매를 포함하고 있는 오토클레이브내로 5.0 g 의 디카르복실산 혼합물 및 10 g 의 물을 충전하고, 상기 언급된 조건과 실질적으로 동일한 조건하에서 수소화 반응을 수행하여 디올 혼합물을 제조하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 절차가 추가적으로 6 회 반복되었다 (즉, 수소화가 7 회 수행되었다). 사용된 촉매에 대해, 활성 유지율(%)을 실시예 1 에 기재된 식으로 계산하였다. 결과는 표 1 에 나타낸다.

실시예 3

<부생성 수용액의 제조>

시클로헥산올의 질산을 사용하는 산화를 실시예 1 에서와 실질적으로 동일한 방식으로 수행하여, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하는 수성 반응 혼합물을 수득하였다. 수득된 수성 반응 혼합물을 냉각하여 아디프산 결정을 추출하고, 이어서 추출된 결정을 단리하여, 부생성 수용액을 수득하였다.

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 1 정제 방법에 의한 제조)>

상기 언급된 부생성 수용액 5,000 g 을 대기압하에서 1 시간동안 약 120 ℃에서 가열한 후, 추가적으로 대기압하에서 170 내지 175 ℃의 온도에서 30 분간 교반하면서 가열하여, 부생성 수용액의 탈수 및 탈질산화를 수행하였다. 수득된 혼합물을 냉각하여 탈수 및 탈질산화된 카르복실산 혼합물을 수득하였다. 수득된 탈수 및 탈질산화 디카르복실산 혼합물에 이온-교환수를 첨가하여, 수 함량 70 중량% 를 갖는 수성 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하였다. 수득된 수용액에 양이온 교환기로서 술폰산기를 갖는 스티렌 고분자형 양이온 교환 수지(상표명: Amberlite IR-120B) (일본 ORGANO CORP.에 의해 제조 및 판매됨) 10 g 을 첨가하고, 수득된 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 부드럽게 교반하여, 양이온 교환 수지가 산화 촉매로서 사용되는 구리 및 바나듐과 반응하도록 하고, 이어서 여과에 의해 양이온 교환 수지를 회수하여, 구리 및 바나듐을 혼합물로부터 제거하여, 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하였다.

정제된 디카르복실산 혼합물 수용액은 70 중량%의 수함량을 가지며, 숙신산 7 중량%, 글루타르산 18 중량% 및 아디프산 5 중량%를 함유한다. 게다가, 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액에 대해, 질산 함량은 0.17 중량%; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 31 ppm, 20 ppm 및 3 ppm 이며; 355 nm 에서 측정된 흡광 계수는 0.114 이고; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 1,143 ppm 이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

상기에서 수득된 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액을 실시예 1 에서 제조된 디카르복실산 및 물 대신에 사용한 것을 제외하고는, 디올 혼합물을 제조하기 위한 수소화 반응을 실시예 1 과 실질적으로 동일한 방식으로 수행하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 절차를 추가적으로 6 회 반복하였다 (즉, 수소화를 7 회 수행하였다). 사용된 촉매에 대해, 실시예 1 에 기재된 식에 의해 활성 유지율 (%) 을 계산하였다. 결과는 표 1 에 나타난다.

비교예 1

원료 물질로서, 디카르복실산 혼합물을 제조하기 위한 실시예 1 에서 사용된 것과 동일한 정제된 부생성 수용액을 사용하여 디올 혼합물을 제조하였다. 실시예 1 에 기재된 것처럼, 정제된 부생성 수용액은 67 중량% 의 수합량을 가지며, 7 중량% 의 숙신산, 18 중량% 의 글루타르산, 5 중량% 의 아디프산 및 3 중량% 의 질산을 함유하였다 (부생성 수용액의 질산 함량은 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기준으로 10 중량% 였다). 게다가, 정제된 부생성 수용액에 대해, 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 6 ppm, 2 ppm 및 5 ppm이고; 355 nm 에서 측정된 흡광 계수는 0.051 이며; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 1,147 ppm 이었다. 구체적으로는, 디올 혼합물의 제조는 하기와 같이 수행되었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

상기 언급된 정제된 부생성 수용액 15.0 g 을 실시예 1 에서 제조된 디카르복실산 혼합물 및 물 대신에 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 에서와 실질적으로 동일한 방식으로, 디올 혼합물을 제조하기 위한 수소화 반응을 수행하였다. 수소화 반응 완료 후, 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 오토클레이브로부터 꺼내고, 한편 촉매는 오토클레이브내에 두었다. 수소화 반응 혼합물에 함유된 디올 혼합물은 상기 언급된 분석 조건하에서 기체 크로마토그래피에 의해 분석되어, 디올의 수율을 결정하였다. 결과적으로, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 수율은 각각 45%, 73% 및 72% 임을 발견하였다.

디카르복실산 혼합물 (정제된 부생성 수용액에 함유됨) 의 상기 언급된 수소화를 위한 절차를 추가적으로 6 회 반복했다 (즉, 수소화를 7 회 수행하였다). 사용된 촉매에 대해, 활성 유지율(%) 을 실시예 1 에 기재된 식에 의해 계산하였다. 결과는 실시예 1, 2 및 3 에서 수득된 결과와 함께 표 1 에 나타난다.

[표 1]

	활성 유지율 (%)
실시예 1	98
실시예 2	99
실시예 3	85
비교예 1	42

표 1 에 명백히 보이는 것처럼, 비교예 1에서의 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기준으로 질산 함량을 3 중량% 초과하는 디카르복실산 혼합물을 사용하여 제조된 디올 혼합물에서, 수소화 촉매의 활성 유지율은 불리하게 낮다.

실시예 4

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 1 정제 방법에 의한 제조)>

아디프산이 단리된, 아디프산 제조 방법에서 수득된 부생성 수용액을 사용하여 디카르복실산 혼합물을 제조하였다. 부생성 수용액은 55 중량%의 물, 19 중량%의 글루타르산, 7 중량% 의 숙신산, 11 중량% 의 아디프산 및 6 중량% 의 질산을 함유했다. 게다가, 부생성 수용액에 대해, 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 0.6 중량%, 0.4 중량% 및 340 ppm 이고; 355 nm 에서 측정된 흡광 계수는 1.460 이며; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 7,300 ppm 이었다. 구체적으로, 디올 혼합물의 제조는 하기와 같이 수행되었다.

상기 언급된 부생성 수용액 1,000 g 을 비이커에 충전하고, 교반하면서 1 시간동안 대기압하에서 약 120 °C에서 가열한 후, 교반하면서 30 분간 대기압하에서 170 내지 175 °C의 온도에서 가열하여, 부생성 수용액의 탈수 및 탈질산화를 수행하였다. 수득된 혼합물을 냉각시켜, 380 g의 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하였다. 수득된 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 이온 교환수를 첨가하여, 38 중량%의 디카르복실산 혼합물 함량을 갖는 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하였다. 그 후, 불용성 물질을 여과에 의해 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터 제거하여, 여과물을 수득하였다. 수득된 여과물에 양이온 교환기로서 술폰산기를 갖는 300 g의 스티렌 고분자형 양이온 교환 수지 (상표명: Amberlite IR-120B) (일본 ORGANO CORP.에 의해 제조 및 판매됨)를 첨가하고, 수득된 혼합물을 실온에서 3 시간동안 부드럽게 교반하여, 양이온 교환 수지가 산화 촉매로서 사용되는 구리 및 바나듐과 반응하도록 하고, 이어서 여과에 의해 양이온 교환 수지를 회수하여, 혼합물로부터 구리 및 바나듐을 제거하여 여과물을 수득하였다. 수득된 여과물에 음이온 교환기로서 4 차 암모늄 염을 갖는 스티렌 고분자형 음이온 교환 수지 300 g을 첨가하고, 수득된 혼합물을 실온에서 3 시간동안 부드럽게 교반하여, 음이온 교환 수지가 황과 반응하도록 하고, 이어서 여과에 의해 음이온 교환 수지를 회수하여, 혼합물로부터 황을 제거하여, 이의 정제된 수용액 형태의 디카르복실산 혼합물을 수득하였다.

이렇게 수득된 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액을 상기 언급된 분석 조건하에서 HPLC로 분석하였다. 결과적으로, 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액내의 디카르복실산 혼합물의 농도는 35 중량% 이고, 디카르복실산 혼합물은 20 중량%의 숙신산, 50 중량%의 글루타르산 및 30 중량%의 아디프산을 함유한다는 것을 발견하였다. 게다가, 디카르복실산 혼합물에 대해, 질산 함량은 0.03 중량% 이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 4 ppm, 4 ppm 및 1 ppm 이며; 355 nm에서 측정된 흡광 계수는 0.014 이고; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 1,083 ppm 이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

상기에서 수득한 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액을 사용하여, 디올 혼합물을 하기와 같이 제조하였다.

16.1 g의 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액 및 0.3 g의 참고예 1에서 제조한 Ru-Sn-Re 촉매를, Hastelloy로 제조된 자기 유도형 교반기가 장착된 100 ml 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브 내의 대기를 실온에서 질소로 교체한 후, 가압 수소 기체를 오토클레이브 내로 도입하여, 그 내부 압력을 2 MPa로 증가시키고, 오토클레이브의 내부 온도를 180°C로 상승시켰다. 오토클레이브의 내부 온도가 180°C에 도달한 후, 가압 수소 기체를 추가로 오토클레이브 내에 도입하여, 그 내부 압력을 15 MPa로 증가시킨 후, 수소화 반응을 상기 언급한 내부 압력 하에서 18 시간 동안 수행하였다. 수소화 반응의 완결 후, 촉매는 오토클레이브 내에 남겨두고, 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 오토클레이브에서 꺼냈다. 수소화 반응 혼합물에 함유된 디올 혼합물을 상기 언급한 분석 조건 하에서 기체 크로마토그래피로 분석하였다.

그 안에 촉매를 함유하는 오토클레이브에 16.1 g의 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액을 충전하고, 수소화 반응을 상기 언급한 것과 실질적으로 동일한 조건 하에서 수행하여, 디올 혼합물을 수득하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소 첨가를 위한 이 과정을 9 회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용한 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%)를 하기 식으로 계산하였다: $\{(10\text{회차의 수소화에서 수득한 } 1,4\text{-부탄디올, } 1,5\text{-펜탄디올 및 } 1,6\text{-헥산디올의 총량}) / (1\text{회차의 수소화에서 수득한 } 1,4\text{-부탄디올, } 1,5\text{-펜탄디올 및 } 1,6\text{-헥산디올의 총량})\} \times 100$. 결과를 표 2에 나타내었다.

실시예 5

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

16.1 g의, 실시예 4에서 제조한 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액 및 0.3 g의 참고예 2에서 제조한 Ru-Sn-Pt 촉매를, Hastelloy로 제조된 자기 유도형 교반기가 장착된 100 ml 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브 내의 대기를 실온에서 질소로 교체한 후, 가압 수소 기체를 오토클레이브 내로 도입하여, 그 내부 압력을 2 MPa로 증가시키고, 오토클레이브의 내부 온도를 180°C로 상승시켰다. 오토클레이브의 내부 온도가 180°C에 도달한 후, 가압 수소 기체를 추가로 오토클레이브 내에 도입하여, 그 내부 압력을 15 MPa로 증가시킨 후, 수소화 반응을 상기 언급한 내부 압력 하에서 18 시간 동안 수행하였다. 수소화 반응의 완결 후, 촉매는 오토클레이브 내에 남겨두고, 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 오토클레이브에서 꺼냈다. 수소화 반응 혼합물에 함유된 디올 혼합물을 상기 언급한 분석 조건 하에서 기체 크로마토그래피로 분석하였다.

그 안에 촉매를 함유하는 오토클레이브에 16.1 g의 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액을 충전하고, 수소화 반응을 상기에 언급한 것과 실질적으로 동일한 조건 하에서 수행하여, 디올 혼합물을 수득하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소 첨가를 위한 이 과정을 9 회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용한 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%)를 실시예 4에 기술된 식으로 계산하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

실시예 6

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 1 정제 공정에 의한 제조)>

실시예 4에서 사용한 것과 동일한 부생성 수용액을 사용하여, 정제된 수용액 형태인 디카르복실산 혼합물을 하기와 같이 제조하였다.

1,000 g의 부생성 수용액을 비이커에 채우고, 교반하면서 1 시간 동안 대기압 하 약 120°C에서 가열한 후, 170 내지 175°C의 온도에서 30 분 동안 교반하면서 가열하여, 부생성 수용액을 탈수 및 탈질산화하였다. 생성된 혼합물을 냉각시켜, 380 g의 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하였다. 수득한 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 이온교환 수를 첨가하여 디카르복실산 혼합물 함량이 38 중량%인 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하였다. 그 후, 여과에 의해 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터 불용성 물질을 제거하여 여과물을 수득하였다. 수득한 여과물에 양이온 교환기로서 술폰산 기를 갖는, 300 g의 스티렌 중합체 유형 양이온 교환 수지 (상표명: Amberlite IR-120B) (일본, ORGANO CORP. 제조 및 판매)를 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 3 시간 동안 약하게 교반하여 양이온 교환 수지가 산화 촉매로서 사용된 구리 및 바나듐과 반응하도록 한 후 여과에 의해 양이온 교환 수지를 회수하여, 혼합물로부터 구리 및 바나듐을 제거하여 여과물을 수득하였다. 수득한 여과물에 100 g의 분말성 활성탄을 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 활성탄을 여과에 의해 혼합물로부터 제거하여 여과물을 수득하였다. 수득한 여과물에 음이온 교환기로서 4차 암모늄 염을 갖는, 300 g의 스티렌 중합체 유형 음이온 교환 수지 (상표명: Amberlite IRA-900) (일본, ORGANO CORP. 제조 및 판매)를 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 3시간 동안 약하게 교반하여, 음이온 교환 수지가 황과 반응하도록 한 후, 여과에 의해 음이온 교환 수지를 회수하여 혼합물로부터 황을 제거하여, 정제된 수용액 형태의 디카르복실산 혼합물을 수득하였다.

그리하여 수득한, 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액을 상기 언급한 분석 조건 하에서 HPLC로 분석하였다. 그 결과, 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액 중의 디카르복실산 혼합물의 농도는 35 중량%이고, 디카르복실산 혼합물이 20 중량%의 숙신산, 50 중량%의 글루타르산 및 30 중량%의 아디프산으로 구성되었다는 것을 발견하였다. 또한, 디카르복실산 혼합물에 대하여, 질산 함량은 0.03 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 4 ppm, 4 ppm 및 1 ppm이고; 흡광 계수는 355 nm에서 측정된 0.010이고; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 653 ppm이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

디올 혼합물을 제조하기 위한 수소화 반응을, 물 및 실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물 대신 상기에서 수득한 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액 16.1 g을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 1에서와 동일한 방식으로 수행하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 과정을 9회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용되는 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%)은 실시예 4에 기술된 식으로 계산하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

실시예 7

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 2 정제 공정에 의한 제조)>

실시예 4에서 사용된 것과 동일한 부생성 수용액을 사용하여, 디카르복실산 혼합물을 하기와 같이 제조하였다.

1,000 g의 부생성 수용액을 비이커에 채우고, 교반하면서 1 시간 동안 대기압 하 약 120°C에서 가열한 후, 170 내지 175°C의 온도에서 30 분 동안 교반하면서 가열하여, 부생성 수용액을 탈수 및 탈질산화하였다. 생성된 혼합물을 냉각시켜, 380 g의 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하였다. 수득한 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 이온교환 수를 첨가하여 디카르복실산 혼합물 함량이 38 중량%인 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하였다. 그 후, 여과에 의해 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터 불용성 물질을 제거하여 여과물을 수득하였다. 수득한 여과물에 양이온 교환기로서 술폰산 기를 갖는, 300 g의 스티렌 중합체 유형 양이온 교환 수지 (상표명: Amberlite IR-120B) (일본, ORGANO CORP. 제조 및 판매)를 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 3 시간 동안 약하게 교반하여 양이

은 교환 수지가 산화 촉매로서 사용된 구리 및 바나듐과 반응하도록 한 후, 여과에 의해 양이온 교환 수지를 회수하여, 혼합물로부터 구리 및 바나듐을 제거하여 여과물을 수득하였다. 수득한 여과물을 교반하면서 1 시간 동안 대기압 하 약 120℃에서 가열하여, 물을 증류 제거한 후 냉각시켜, 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하였다. 수득한 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 3,000 g의 자일렌을 첨가하여 디카르복실산을 함유하는 현탁액을 수득하였다. 수득한 현탁액을 격렬하게 교반하면서 약 80℃에서 20 분 동안 가열한 후, 교반하면서 냉각하였다. 생성된 혼합물을 여과하여 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 여과물로서 수득하였다. 수득한 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 60℃에서 진공 중에 유지하여 자일렌을 제거하고, 361 g의 디카르복실산 혼합물을 회수하였다.

회수한 디카르복실산 혼합물을 상기 언급한 분석 조건 하에서 HPLC로 분석하였다. 그 결과, 디카르복실산 혼합물이 20 중량%의 숙신산, 50 중량%의 글루타르산 및 30 중량%의 아디프산으로 구성되었다는 것이 발견되었다. 또한, 디카르복실산 혼합물에 대하여, 질산 함량은 0.02 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 4 ppm, 4 ppm 및 10 ppm이고; 흡광 계수는 355nm에서 측정된 0.040이고; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 848 ppm이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

디올 혼합물을 제조하기 위한 수소화 반응을, 물 및 실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물 대신 5.85 g의 상기에서 회수한 디카르복실산 혼합물 및 10.86 g의 이온교환 수를 사용하였다는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 과정을 9회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용한 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%) 을 실시예 4에 기술된 식으로 계산하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

실시예 8

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 1 정제 공정에 의한 제조)>

실시예 4에서 사용한 것과 동일한 부생성 수용액을 사용하여, 디카르복실산 혼합물을 정제된 수용액의 형태로 하기와 같이 제조하였다.

1,000 g의 부생성 수용액을 비이커에 채우고, 교반하면서 1 시간 동안 대기압 하 약 120℃에서 가열한 후, 170 내지 175℃의 온도에서 30 분 동안 교반하면서 가열하여, 부생성 수용액을 탈수 및 탈질산화하였다. 생성된 용액을 냉각시켜, 380 g의 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하였다. 수득한 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 이온 교환 수를 첨가하여 디카르복실산 혼합물 함량이 38 중량%인 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하였다. 그 후, 여과에 의해 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터 불용성 물질을 제거하여 여과물을 수득하였다. 수득한 여과물에, 양이온 교환기로서 술폰산 기를 갖는, 500 g의 스티렌 중합체 유형 양이온 교환 수지 (상표명: Amberlite IR-120B) (일본, ORGANO CORP. 제조 및 판매)를 첨가하고, 생성된 혼합물을 80℃에서 3 시간 동안 약하게 교반하여 양이온 교환 수지가 산화 촉매로서 사용된 구리 및 바나듐과 반응하도록 한 후, 여과에 의해 양이온 교환 수지를 회수하여, 혼합물로부터 구리 및 바나듐을 제거하여 정제된 수용액 형태의 디카르복실산 혼합물을 수득하였다.

그리하여 수득한, 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액을 상기 언급한 분석 조건 하에서 HPLC로 분석하였다. 그 결과, 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액 중의 디카르복실산 혼합물의 농도는 35 중량%이고, 디카르복실산 혼합물은 20 중량%의 숙신산, 50 중량%의 글루타르산 및 30 중량%의 아디프산으로 구성되었다는 것을 발견하였다. 또한, 디카르복실산 혼합물에 대하여, 질산 함량은 0.03 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 3 ppm, 1 ppm 및 182 ppm이고; 흡광 계수는 355 nm에서 측정된 1.437이고; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 5,600 ppm이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

디올 혼합물을 제조하기 위한 수소화 반응을, 물 및 실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물 대신 1.61 g의 상기에서 수득한 정제된 디카르복실산 혼합물 수용액을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 과정을 9회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용한 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%) 을 실시예 4에 기술된 식으로 계산하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	활성 유지율 (%)
--	------------

실시예 4	98
실시예 5	99
실시예 6	99
실시예 7	96
실시예 8	83

실시예 9

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물을 사용하여, 디올 혼합물을 하기와 같이 제조하였다.

175 g의 실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물, 325 g의 이온교환 수 및 10 g의 참고예 1에서 제조한 Ru-Sn-Re 촉매를 Hastelloy로 제조된 자기 유도형 교반기가 장착된 1,000 ml 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브 내의 대기를 실온에서 질소로 교체한 후, 가압 수소 기체를 오토클레이브 내로 도입하여, 그 내부 압력을 2 MPa로 증가시키고, 오토클레이브의 내부 온도를 180°C로 상승시켰다. 오토클레이브의 내부 온도가 180°C에 도달한 후, 가압 수소 기체를 추가로 오토클레이브 내에 도입하여, 그 내부 압력을 15 MPa로 증가시킨 후, 수소화 반응을 상기 언급한 내부 압력 하에서 30 시간 동안 수행하였다. 수소화 반응의 완결 후, 촉매는 오토클레이브 내에 남겨두고, 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 오토클레이브에서 꺼냈다. 수소화 반응 혼합물에 함유된 디올 혼합물을 상기 언급한 분석 조건 하에서 기체 크로마토그래피로 분석하여 디올의 수율을 측정하였다. 그 결과, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 수율이 각각 89 %, 97 % 및 87 %라는 것을 발견하였다.

촉매를 함유하는 오토클레이브에 175 g의 디카르복실산 혼합물 및 325 g의 물을 충전하고, 상기에 언급한 것과 실질적으로 동일한 조건 하에서 수소화 반응을 수행하여 디올 혼합물을 제조하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 과정을 9회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 2회부터 10회까지의 수소화 각각에서, 수소화 반응 혼합물에 함유된 디올 혼합물을 상기 언급한 분석 조건 하에서 기체 크로마토그래피로 분석하여 디올의 수율을 측정하였다. 그 결과, 2회부터 10회까지의 수행 각각에서 디올의 수율은 대략 1회에서와 동일하였다. 또한, 수소화 반응 혼합물을 상기 언급한 분석 조건 하에서 HPLC로 분석하였다. 그 결과, 수소화 반응 혼합물 중의 δ-발레로락톤 및 ε-카프로락톤의 함량은 각각 0.01 % 이하인 것을 발견하였다.

<1,4-부탄디올 및 1,5펜탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물 회수>

상기 언급한 디올 혼합물의 제조에서, 수소화 반응의 완결 후, 오토클레이브의 온도를 실온으로 낮추고, 오토클레이브의 압력을 대기압으로 감소시켜 기체-액체 분리를 수행하고, 이로써 수소화 반응 혼합물로부터 수소 기체를 제거하였다. 대략 5 kg의 생성된 수소 기체-제거된 수소화 반응 혼합물을 대기압 하에서 109°C로 가열하여, 혼합물 중에 함유된 약 85 %의 물 및 상기 언급한 수소화 반응 중에서 부생성된 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 부탄올 및 펜탄올의 혼합물을 증류 제거하였다. 생성된 혼합물을, 칼럼 하단 온도가 160°C이고, 칼럼 하단 압력이 6 kPa이고, 칼럼 상단 온도가 25°C이고 칼럼 상단 압력이 3.5 kPa인 조건 하에서 12 단계를 갖는 다단계 증류 칼럼을 사용하여 증류하였다. 증류에 의해, 물, 및 상기 언급한 수소화 반응에서 부생성된 혼합물인 γ-부티로락톤, 펜탄올 및 헥산올의 혼합물을 증류 제거하여, 정제된 디올 혼합물을 수득하였다.

수득한 정제된 디올 혼합물을, 칼럼 하단 온도가 180°C이고, 칼럼 하단 압력이 12 kPa이고, 칼럼 상단 온도가 95°C이고 칼럼 상단 압력이 3 kPa인 조건 하에서 35 단계를 갖는 다단계 증류 칼럼을 사용하여 추가로 증류하였다. 증류에 의해, 1,4-부탄디올을 낮은 비등점 성분으로서 회수하였다. 회수한 1,4부탄디올의 양은 238 g이었다. 회수한 1,4-부탄디올을 상기 언급한 분석 조건 하에서 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 그 결과, 회수한 1,4-부탄디올이 98.5 %의 순도를 갖고, 불순물로서 1,5-펜탄디올을 함유한다는 것을 발견하였다. 또한 회수한 1,4-부탄디올에는 락톤이 함유되어 있지 않다는 것을 발견하였다.

1,4-부탄디올의 회수 후에 칼럼에 남아있는 높은 비등점 혼합물을 칼럼의 하단으로부터 빼내어, 칼럼 하단 온도가 200°C이고, 칼럼 하단 압력이 7 kPa이고, 칼럼 상단 온도가 163°C이고, 칼럼 상단 압력이 6 kPa인 조건 하에서 7 단계를 갖는 다단계 증류 칼럼을 사용하여 증류하였다. 증류에 의해, 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물을 유출물로서 회수하였다. 회수한 혼합물의 양은 866 g이었다. 회수한 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물을 상기 언급한 분석 조건 하에서

기체 크로마토그래피로 분석하였다 그 결과, 회수한 혼합물이 99.8 %의 순도를 갖고, 불순물로서 1,4부탄디올을 함유한다는 것을 발견하였다. 또한, 1,5헥산디올 및 1,4-디히드록시시클로헥산은 혼합물에 함유되어 있지 않다는 것을 발견하였다.

실시예 10

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 3 정제 공정에 의한 제조)>

디카르복실산 혼합물을, 아디프산을 분리하고, 사용한 촉매 및 질산을 제거한 아디프산 제조 공정에서 수득한 부생성 수용액을 사용하여 제조하였다. 부생성 수용액은 19 중량%의 글루타르산, 6 중량%의 숙신산 및 5 중량%의 아디프산을 포함한다. 또한, 부생성 수용액에 대하여, 질산 함량은 4.1 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 7 ppm, 5 ppm 및 230 ppm이고; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 6,640 ppm이고; 용액의 나머지 (즉, 상기에 언급되지 않은 성분)은 물이고; 흡광 계수는 355 nm에서 측정된 0.79였다.

부생성 수용액을 하기와 같이 환원 처리하였다. 15.0 g의 부생성 수용액 및 0.15 g의 백금 촉매 (3 중량%의 백금을 갖는 활성탄 함유) (일본, N. E. CHEMCAT CORPORATION 제조 및 판매)를 Hastelloy 제조의 자기 유도형 교반기가 장착된 100 ml 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브 내의 대기를 실온에서 질소로 교체한 후, 수소로 교체하였다. 이어서, 가압 수소 기체를 오토클레이브 내로 도입하여, 그 내부 압력을 1 MPa로 증가시키고, 오토클레이브의 내부 온도를 140°C로 상승시켰다. 오토클레이브의 내부 온도가 140°C에 도달한 후, 가압 수소 기체를 추가로 오토클레이브 내에 도입하여, 그 내부 압력을 1.5 MPa로 증가시켰다. 부생성 수용액 중에 함유된 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 및 질산의 환원을, 상기 언급된 내부 압력 하에서 4 시간 동안 수행하였다. 환원 처리의 완결 후, 촉매를 생성된 혼합물로부터 분리하여 디카르복실산 혼합물을 수용액 형태로 수득하였다.

수득한 디카르복실산 혼합물은 19 중량%의 글루타르산, 6 중량%의 숙신산 및 5 중량%의 아디프산으로 구성되었다. 또한, 디카르복실산 혼합물에 대하여, 질산 함량은 0.036 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 7 ppm, 5 ppm 및 170 ppm이고; 흡광 계수는 355 nm에서 측정된 0.043이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

수소화 반응을, 물 및 실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물 대신 15.0 g의 상기에서 수득한 디카르복실산 혼합물 수용액을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 과정을 9회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용한 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%)를 실시예 4에 기술된 식으로 계산하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

실시예 11

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 3 정제 공정에 의한 제조)>

실시예 10에서 사용한 것과 동일한 부생성 수용액을 사용하여, 디카르복실산 혼합물을 하기와 같이 제조하였다.

500 g의 부생성 수용액에, 양이온 교환기로서 술폰산 기를 갖는, 120 g의 스티렌 중합체 유형 양이온 교환 수지 (상표명: Amberlite IR-120B) (일본, ORGANO CORP. 제조 및 판매)를 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 3 시간 동안 약하게 교반하여 양이온 교환 수지가 산화 촉매로서 사용된 구리 및 바나듐과 반응하도록 한 후, 여과에 의해 양이온 교환 수지를 회수하여, 혼합물로부터 구리 및 바나듐을 제거하였다. 생성된 부생성 수용액을 실질적으로 실시예 10에서와 동일하게 환원 처리하였다. 환원 처리의 완결 후, 촉매를 생성된 혼합물로부터 분리하여, 디카르복실산 혼합물을 수용액 형태로 수득하였다.

수득한 디카르복실산 혼합물은 19 중량%의 글루타르산, 6 중량%의 숙신산 및 5 중량%의 아디프산으로 구성되어 있다. 또한, 디카르복실산 혼합물에 대하여, 질산 함량은 0.031 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 3 ppm, 3 ppm 및 180 ppm이고; 흡광 계수는 355 nm에서 측정된 0.040이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

디올 혼합물을 제조하기 위한 수소화 반응을, 물 및 실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물 대신 15.0 g의 상기에서 수득한 디카르복실산 혼합물 수용액을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 과정을 9회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용한 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%)를 실시예 4에 기술된 식으로 계산하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

실시예 12

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 3 정제 공정에 의한 제조)>

실시예 10에서 사용한 것과 동일한 부생성 수용액을 사용하여, 디카르복실산 혼합물을 하기와 같이 제조하였다.

부생성 수용액을, 2.0 MPa의 압력 하 60°C에서 6 시간 동안 환원 처리를 수행하였다는 것을 제외하고는, 실시예 10에서와 실질적으로 동일하게 환원 처리하였다. 환원 처리 완결 후, 촉매를 생성된 혼합물로부터 분리하여 디카르복실산 혼합물을 수용액의 형태로 수득하였다.

수득한 디카르복실산 혼합물은 19 중량%의 글루타르산, 6 중량%의 숙신산 및 5 중량%의 아디프산으로 구성되어 있다. 또한, 디카르복실산 혼합물에 대하여, 질산 함량은 0.18 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 7 ppm, 5 ppm 및 160 ppm이고; 흡광 계수는 355 nm에서 측정된 0.061이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

디올 혼합물을 제조하기 위한 수소화 반응을, 물 및 실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물 대신 15.0 g의 상기에서 수득한 디카르복실산 혼합물 수용액을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 과정을 9회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용한 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%)를 실시예 4에 기술된 식으로 계산하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

실시예 13

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 3 정제 공정에 의한 제조)>

실시예 10에서 사용한 것과 동일한 부생성 수용액을 사용하여, 디카르복실산 혼합물을 하기와 같이 제조하였다.

500 g의 부생성 수용액에, 양이온 교환기로서 술폰산 기를 갖는, 120 g의 스티렌 중합체 유형 양이온 교환 수지 (상표명: Amberlite IR-120B) (일본, ORGANO CORP. 제조 및 판매)를 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 3 시간 동안 약하게 교반하여 양이온 교환 수지가 산화 촉매로서 사용된 구리 및 바나듐과 반응하도록 한 후, 여과에 의해 양이온 교환 수지를 회수하여, 혼합물로부터 구리 및 바나듐을 제거하였다. 생성된 부생성 수용액을, 촉매로서, 루테늄 촉매 (5.0 중량%의 루테늄을 갖는 활성탄 함유) (일본, N. E. CHEMCAT CORPORATION 제조 및 판매)를 사용하였다는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 10에서와 동일하게 환원 처리하였다. 환원 처리의 완결 후, 촉매를 생성된 혼합물로부터 분리하여, 디카르복실산 혼합물을 수용액 형태로 수득하였다.

수득한 디카르복실산 혼합물은 19 중량%의 글루타르산, 6 중량%의 숙신산 및 5 중량%의 아디프산을 포함한다. 또한, 디카르복실산 혼합물에 대해서, 질산 함량은 0.073 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 5 ppm, 5 ppm 및 190 ppm이고; 흡광 계수는 355 nm에서 측정된 0.038이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

디올 혼합물을 제조하기 위한 수소화 반응을, 물 및 실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물 대신 15.0 g의 상기에서 수득한 디카르복실산 혼합물 수용액을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 과정을 9회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용한 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%)를 실시예 4에 기술된 식으로 계산하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

실시예 14

<디카르복실산 혼합물의 제조 (제 3 정제 공정에 의한 제조)>

디카르복실산 혼합물을 실시예 10에서 사용한 것과 동일한 부생성 수용액을 사용하여 제조하였다. 상기에 언급한 바와 같이, 부생성 수용액은 19 중량%의 글루타르산, 6 중량%의 숙신산 및 5 중량%의 아디프산으로 구성되어 있다. 또한, 부생성 수용액에 대하여, 질산 함량은 4.1 중량%이고; 흡광 계수는 355 nm에서 측정된 0.79이고; 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분의 함량은 6,640 ppm이었다.

1,000 g의 부생성 수용액을 비이커에 채우고, 교반하면서 1 시간 동안 대기압 하 약 120°C에서 가열한 후, 대기압 하 170 내지 175°C의 온도에서 30 분 동안 교반하면서 가열하여, 부생성 수용액을 탈수 및 탈질산화하였다. 생성된 혼합물을 냉각시켜, 300 g의 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하였다. 수득한 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 이온교환 수를 첨가하여 디카르복실산 혼합물 함량이 30 중량%인 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하였다. 15.0 g의 수득한 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액 및 실시예 13에서 사용한 0.15 g의 루테늄 촉매를, Hastelloy제조의 자기 유도형 교반기가 장착된 100 ml 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브 내의 대기를 실온에서, 질소, 그 후 수소로 교체하였다. 그 후, 가압 수소 기체를 오토클레이브 내로 도입하여 그 내부 압력을 실온에서 1 MPa로 증가시킨 후, 오토클레이브의 내부 온도를 140°C로 상승시켰다. 오토클레이브의 내부 온도가 140°C에 도달한 후, 가압 수소 기체를 오토클레이브 내로 추가로 도입하여 그 내부 압력을 1.5 MPa로 증가시켰다. 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액 중에 함유된 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 및 질산의 환원을 상기 언급한 내부 압력 하에서 4 시간 동안 수행하였다. 환원의 완결 후, 촉매를 생성된 혼합물로부터 분리하여 디카르복실산 혼합물을 수용액 형태로 수득하였다.

수득한 디카르복실산 혼합물은 19 중량%의 글루타르산, 6 중량%의 숙신산 및 5 중량%의 아디프산을 포함한다. 또한, 디카르복실산 혼합물에 대하여, 질산 함량은 0.005 중량%이고; 구리 함량, 바나듐 함량 및 황 함량은 각각 7 ppm, 5 ppm 및 160 ppm이고; 흡광 계수는 355 nm에서 측정된 0.021이었다.

<수소화 반응에 의한 디올 혼합물의 제조>

디올 혼합물을 제조하기 위한 수소화 반응을, 물 및 실시예 1에서 제조한 디카르복실산 혼합물 대신 15.0 g의 상기에서 수득한 디카르복실산 혼합물 수용액을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다. 디카르복실산 혼합물의 수소화를 위한 이 과정을 9회 반복하였다 (즉, 10회의 수소화를 수행하였다). 사용한 촉매에 대해서, 활성 유지율 (%)를 실시예 4에 기술된 식으로 계산하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

	활성 유지율 (%)
실시예 10	95
실시예 11	95
실시예 12	89
실시예 13	92
실시예 14	96

산업상 이용 가능성

본 발명의 디올 혼합물 제조 방법은 용매로서 사용되는 것을 제외하고는 거의 유용성이 없는, 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액(숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하는 디카르복실산 혼합물을 포함) 이 유용한 디올 혼합물의 원료로서 사용될 수 있다는 점 뿐만 아니라, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물이 그의 에스테르화를 통하지 않고, 그의 수소화에 의해 디카르복실산으로부터 직접 장기간 동안 안정하게 제조될 수 있다는 점이 유리하다. 본 발명의 방법에 의한 디올은 폴리우레탄 및 폴리에스테르에 대한 원료로서 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기를 포함하는, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물의 제조 방법:

(A) 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하고, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 하여, 0.2 중량% 이하의 질산 함량을 갖는 디카르복실산 혼합물을 제공하는 단계,

(상기 디카르복실산 혼합물은 하나 이상의 C₆ 고리형 지방족 화합물을 산화 촉매의 존재하에 수성 매질 중에서 질산으로 산화시켜, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산을 함유하는 수성 반응 혼합물을 수득하고, 아디프산의 결정을 침전시키고, 침전된 결정을 반응 혼합물로부터 단리하여 부생성 수용액을 수득하는 것을 포함하는 아디프산 제조 공정에서 수득된 부생성 수용액을 탈질산화함으로써 제조됨); 및

(B) 디카르복실산 혼합물을 물, 수소 기체와, 루테늄 및 주석을 함유하는 활성 금속 중을 포함하는 수소화 촉매의 존재하에 수소화하여, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 함유하는 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물을 수득하는 단계.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 단계 (B) 전에 디카르복실산 혼합물이 하기 조건(1) 및 (2) 로 구성되는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 조건을 충족시키기 위해 조정되는 방법:

(1) 혼합물이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로, 10 중량 ppm 이하의 구리 함량 및 10 중량ppm 이하의 바나듐 함량을 가짐; 및

(2) 혼합물이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로, 200 중량 ppm 이하의 황 함량을 가짐.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 조건 (2) 에서 혼합물이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로 40 중량ppm 이하의 황 함량을 갖는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 증류수 중의 용액의 형태의 디카르복실산 혼합물이 355 nm 에서 측정시 0.3 이하의 흡광 계수를 나타내는 방법 [여기서 흡광 계수는 하기 식으로 결정됨:

$$E = A / (c \times b)$$

{식 중, E 는 355 nm 에서의 측정시의 흡광 계수를 나타내고,

A 는 실온에서 증류수 중의 디카르복실산 혼합물의 용액의 흡광도를 나타내고,

c 는 100 g 의 증류수 중에 용해된 디카르복실산 혼합물의 양 (g) 을 나타내고,

b 는 흡광도 측정에 사용되는 셀의 길이 (cm) 을 나타낸다}].

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 증류수 중 용액 형태의 디카르복실산 혼합물이 0.1 이하의 흡광 계수를 나타내는 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 디카르복실산 혼합물이 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 총 중량을 기초로, 질산의 양으로 환산하여 2,000 중량ppm 이하의 양으로 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분을 포함하는 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 수소화 촉매 중에 포함된 활성 금속 종이 주기율표의 7 족의 금속으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 더 함유하는 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 주기율표의 7 족의 금속으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이 레늄인 방법.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서, 수소화 촉매 중에 포함된 활성 금속 종이 루테튬 이외의 주기율표의 8 족의 금속 및 주기율표 9 족 및 10 족의 금속으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 더 함유하는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 주기율표의 8 족의 금속, 및 주기율표 9 족 및 10 족의 금속으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이 백금인 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서, 수소화 촉매가 활성 금속 종을 담지하고 있는 활성탄을 더 함유하는 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 수소화가, 100 내지 300 °C의 온도, 및 1 내지 25 MPa의 수소압의 조건하에 수행되는 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 디카르복실산 혼합물이 하기 단계를 포함하는 제 1 정제 공정에 의해 수용액의 형태로 제조되는 방법:

(a) 부생성 수용액의 탈수 및 탈질산화를 실행하기 위해 대기압 이하의 압력하에 80 내지 200 °C의 온도에서 부생성 수용액을 가열하여, 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계;

(b) 수득된 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 물을 첨가하여, 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하는 단계; 및

(c) 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 양이온 교환 수지와 접촉시켜, 구리 및 바나듐을 제거하는 단계.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 제 1 정제 공정이 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 음이온 흡수 물질과 접촉시키는 단계 (d)를 더 포함하는 방법.

청구항 15.

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 제 1 정제 공정이 활성탄과 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 접촉시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 16.

제 1 항에 있어서, 디카르복실산 혼합물이 하기 단계를 포함하는 제 2 정제 공정에 의해 제조되는 방법:

- (a) 대기압 이하의 압력하에 80 내지 130 °C 의 온도에서 부생성 수용액을 가열한 후, 대기압 하에 130 초과 내지 180 °C 의 온도에서 가열하여, 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계;
- (b) 탈수 및 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 물을 첨가하여, 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 수득하는 단계;
- (c) 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 양이온 교환 수지와 접촉시켜, 구리 및 바나듐을 제거하는 단계;
- (d) 대기압 이하의 압력하에, 생성된 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액으로부터 물을 증류제거하기에 충분한 온도에서, 생성된 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 가열하여 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 수득하는 단계;
- (e) 단계 (d) 에서 수득된 탈질산화된 디카르복실산 혼합물에 대기압하에서 200 °C 이하의 비등점을 갖는 C₆-C₁₄ 방향족 탄화수소를 첨가하고, 방향족 탄화수소의 비등점 이하의 온도에서 생성된 혼합물을 가열한 후, 냉각시키는 단계; 및
- (f) 여과에 의해 혼합물로부터 탈질산화된 디카르복실산 혼합물을 회수하여, 디카르복실산 혼합물을 제조하는 단계.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 제 2 정제 공정이 단계 (a) 후, 음이온 흡수 물질과, 물 중의 탈질산화된 디카르복실산 혼합물의 수용액 또는 탈질산화된 디카르복실산 혼합물 수용액을 접촉시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 18.

제 1 항에 있어서, 디카르복실산 혼합물이 하기를 포함하는 제 3 정제 공정에 의해 수용액 형태로 제조되는 방법:

부생성 수용액을 주기율표 7 족 내지 10 족의 금속으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유하는 활성 금속 종을 포함하는 환원 촉매의 존재하에 수소 기체와 접촉시켜, 수생성 수용액 중에 포함된 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분, 및 질산을 제거하여, 디카르복실산 혼합물을 그 수용액 형태로 수득하는 단계.

청구항 19.

제 18 항에 있어서, 제 3 정제 공정에서의 산소-질소 결합을 갖는 불순물 성분 및 질산의 환원이 50 내지 200 °C 의 온도 및 0.2 내지 5 MPa 수소압의 조건하에 수행되는 방법.

청구항 20.

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서, 제 3 정제 공정에 사용되는 환원 촉매중에 포함된 활성 금속 종이 백금, 레늄, 팔라듐, 로듐, 니켈, 이리듐 및 루테튬으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속인 방법.

청구항 21.

제 18 항에 있어서, 제 3 정제 공정에서 수소 기체와 부생성 수용액을 접촉시키기 전에, 부생성 수용액이 대기압 이하의 압력하에 80 내지 130 °C 의 온도에서 가열되고, 이어서 대기압하에서 130 초과 내지 180 °C 의 온도에서 가열된 후, 거기에 물이 첨가되는 방법.

청구항 22.

제 1 항에 있어서, 수득된 디올 혼합물로부터 1,4-부탄디올과, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물을 회수하기 위한 공정을 추가로 포함하고, 상기 회수 공정은 하기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- (i) 실온 내지 100 °C 미만의 온도로 디올 혼합물을 함유하는 수소화 반응 혼합물의 온도를 조정된 후, 혼합물의 조정 온도에서 물이 비등하지 않는 대기압 이하의 압력하에 기체-액체 분리하여, 수소화 반응 혼합물로부터 수소 기체를 제거하는 단계;
- (ii) 수소 기체가 제거된 수소화 반응 혼합물을 대기압하에서 가열하여, 수소화 반응에서 부생성된 고리형 에스테르 및 일가 알코올의 혼합물, 및 물을 증류제거하는 단계;
- (iii) 생성된 혼합물을 다단계 증류하여, 수소화 반응에서 부생성된 γ -부티로락톤 및 물을 제거하여, 정제된 디올 혼합물을 수득하는 단계;
- (iv) 정제된 디올 혼합물을 다단계 증류하여 1,4-부탄디올을 저비등점의 성분으로서 수득하는 한편, 고 비등점의 혼합물을 회수하는 단계; 및
- (v) 단계 (iv) 에서 회수된 고 비등점의 혼합물을 다단계 증류하여, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물을 증류물로서 수득하는 단계.