



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0121694  
(43) 공개일자 2018년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 51/12 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)  
B01J 41/14 (2017.01) C07C 51/47 (2006.01)  
C07C 53/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C07C 51/12 (2013.01)  
B01J 23/464 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7031531(분할)

(22) 출원일자(국제) 2016년06월22일  
심사청구일자 2018년10월30일

(62) 원출원 특허 10-2018-7000791  
원출원일자(국제) 2016년06월22일  
심사청구일자 2018년01월10일

(85) 번역문제출일자 2018년10월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/038717

(87) 국제공개번호 WO 2016/209927  
국제공개일자 2016년12월29일

(30) 우선권주장  
62/183,389 2015년06월23일 미국(US)

(71) 출원인  
라이온델바젤 아세틸, 엘엘씨  
미국 텍사스주 77010 휴스턴 1221 맥키니 스트리트 스위트 700

(72) 발명자  
래미지, 데이비드, 엘.  
미합중국 77010 텍사스주 휴스턴 스위트 700 맥키니 스트리트 1221 씨/오 라이온델바젤 아이피 리걸 디파트먼트  
헬리언, 노엘, 씨.  
미합중국 77010 텍사스주 휴스턴 스위트 700 맥키니 스트리트 1221 씨/오 라이온델바젤 아이피 리걸 디파트먼트  
와이트, 다니엘 에프.  
미합중국 77010 텍사스주 휴스턴 스위트 700 맥키니 스트리트 1221 씨/오 라이온델바젤 아이피 리걸 디파트먼트

(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **할라이드 함유 용액을 처리하기 위한 은 적재된 할라이드 제거 수지**

**(57) 요약**

본 개시 내용은 할라이드 함유 카르보닐화 생성물을 15 wt% 초과인 금속 적재량을 갖는 금속 이온을 포함하는 수지 또는 재료로 처리하는 단계를 포함하는 반응기 유출물로부터 할라이드를 제거하는 방법에 관한 것이다. 일부 양태에서, 방법은 할라이드 함유 카르보닐화 생성물을 15 wt% 초과인 은의 적재량을 포함하는 은 적재된 수지로 처리하여 무기 또는 유기 할라이드를 제거하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

*B01J 41/14* (2013.01)

*C07C 51/47* (2013.01)

*C07C 53/08* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(A) 1350 내지 8500kPa의 압력에서 메탄올, 메틸 아세테이트, 또는 디메틸 에테르를 일산화탄소와 반응시켜 아세트산 생성물 스트림을 형성하는 단계로서, 상기 반응은 로튬 촉매, 아이오다이드 공급원, 및 포스핀 옥시드( $C_{\leq 24}$ ) 또는 -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CN, -SH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)NH<sub>2</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, 및 -S(O)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상에 의해 치환된 포스핀 옥시드( $C_{\leq 24}$ )를 추가로 포함하는 반응 혼합물 중에서 수행하고, 아이오다이드 농도는 중량을 기준으로 1,000 ppm(백만분율) 내지 60,000 ppm(백만분율) 인, 단계; 및

(B) (i) 하기 단계 (1) 및 (2) 중 하나의 단계:

(1) 은(I) 적재된 이온 교환 수지가 15 내지 40 wt%의 은(I) 이온을 포함할 때까지 은(I) 이온을 이온 교환 수지 상에 적재하는 단계; 또는

(2) 15 내지 40 wt%의 은(I) 이온을 포함하는 은(I) 적재된 이온 교환을 수득하는 단계; 및

(ii) 상기 (A) 단계로부터 부분 정제되어, 중량을 기준으로 50 내지 100 ppb(십억분율) 의 아이오다이드 농도를 포함하는 아이오다이드 함유 아세트산 생성물 스트림을 수득하는 단계; 및

(iii) 생성물 스트림을 은(I) 적재된 이온 교환 수지와 접촉시켜 최종 생성물 스트림 중의 아이오다이드 농도를 감소시키는 단계

를 포함하는, 반응 혼합물을 이온 교환 수지를 사용하여 정제하는 단계

를 포함하는, 아세트산 생성 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 이온 교환 수지는 18 wt% 내지 40 wt%의 은(I) 이온이 적재되는, 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 이온 교환 수지는 20 wt% 내지 40 wt%의 은(I) 이온이 적재되는, 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 아이오다이드 공급원은 아이오다이드화 메틸 또는 아이오다이드화 헥실인, 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 아이오다이드 공급원은 무기 아이오다이드인, 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 무기 아이오다이드는 아이오다이드화 수소, 아이오다이드화 수소산, 또는 아이오다이드화 리튬인, 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 생성물 혼합물을 증류시켜 로튬 촉매 및 포스핀 옥시드( $C_{\leq 24}$ ) 또는 -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CN, -SH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)NH<sub>2</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, 및 -S(O)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상에 의해 치환된 포스핀 옥시드( $C_{\leq 24}$ )를 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 Fe, Ni, Cr, Mo 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 전이 금속을 중량을 기준으로 5 ppt(천분율) 미만의 농도로 포함하는, 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 포스핀 옥시드( $C_{\leq 24}$ ) 또는 -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CN, -SH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)NH<sub>2</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, 및 -S(O)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상에 의해 치환된 포스핀 옥시드( $C_{\leq 24}$ )는 트리페닐포스핀 옥시드인, 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 최종 생성물 스트림 중의 아이오다이드의 농도는 중량을 기준으로 10 ppb(십억분율) 미만으로 감소되는, 방법.

**청구항 11**

(A) 중량을 기준으로 50 ppb(십억분율) 초과 아이오다이드 농도를 갖는 제1항에 따라 생성된 아세트산 혼합물을 수득하는 단계; 및

(B) 아이오다이드-함유 아세트산 혼합물을 은(I) 적재된 이온 교환 수지와 접촉시키는 단계로서, 은(I) 적재된 이온 교환 수지는 아세트산 혼합물 중의 아이오다이드 농도를 중량을 기준으로 10 ppb(십억분율) 미만의 최종 아이오다이드 농도로 감소시키기에 충분한 조건 하에서 15 wt% 내지 40 wt%의 은(I)으로 적재되는, 단계를 포함하는,

아세트산 중의 아이오다이드 농도를 감소시키는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 관련 출원의 상호 참조
- [0002] 본 출원은 특허 협력 조약(Patent Corporation Treaty) 하에서 출원되고, 전문이 참고로 포함된 2015년 6월 23 일자 출원된 미국 가출원 제62/183,389호의 우선권 이익을 주장한다.
- [0003] 기술 분야
- [0004] 본 개시 내용은 반응기 유출물 반응 생성물 혼합물 또는 생성물 스트림으로부터 할라이드를 제거하기 위한 은 적재된 이온 교환 수지에 관한 것이다. 일부 양태에서, 본 개시 내용은 아세트산 공정 반응기 또는 생성물 스트림으로부터 무기 또는 유기 아이오다이드를 제거하는 방법을 제공한다.

**배경 기술**

- [0005] 카르보닐화 공정은 보통 전이 금속 촉매 및 할로젠, 전형적으로는 아이오다이드 이온을 함유하는 첨가제 또는 촉진제를 사용한다. 예를 들어, 빙초산을 제조하기 위한 제조 방법은 아이오다이드화 리튬 및 아이오다이드화 메틸을 포함할 수 있다. 아이오다이드화 메틸은 보통 카르보닐화 생성물로부터 제거하기 어렵다. 이들 할로젠 함유 부산물 또는 첨가제는 공정을 따라서 통과되어 하류 공정, 예컨대 에스테르화 또는 중합 촉매를 피독시킬 수 있다. 예를 들어, 비닐 아세테이트의 제조에 사용되는 촉매 중 다수는, 아이오다이드가 심지어는 ppb(part per billion: PPB) 수준으로 존재하는 경우에도 이것에 의해서 "피독"된다(미국 특허 제7,588,690호; 문헌 [Jones, 2000; Haynes, 2010]; 및 미국 특허 제5,139,981호를 참고). 이와 같이, 이것이 카르보닐화 반응(들)에서 도움을 줄 수 있는 공정을 비롯하여, 이들 할로겐의 양을 감소시키는 방법 및 공정이 상당히 흥미롭다.
- [0006] 카르보닐화 반응 생성물로부터 할라이드를 제거하는 한 방법은 반응기 유출물을 양이온을 갖는 이온 교환 수지를 통해서 통과시키는 것이다. 양이온, 예컨대 은(I)은 미국 특허 제5,139,981호에 기술된 바와 같이 할라이드에 결합하여 유출물 스트림으로부터 할라이드를 제거한다. 미국 특허 제5,139,981호에는 다양한 은 적재된 수지가 기술되어 있지만, 전통적으로, 수지와 다른 카르보닐화 부산물 또는 첨가제의 교차 반응성으로 인해서 낮은 적재 수준(즉, 12% 미만의 은 적재)이 사용된다. 반응 스트림 중에 존재하는 부식 금속을 결합하기 위한 개방 부위를 유지시키기 위해서 낮은 은 적재 수준이 전형적으로 사용된다. 충분한 개방 결합 부위가 없으면, 수

지는 수지로부터 은 이온을 침출시켜서 부식 금속을 수용하기 위한 개방 결합 부위를 생성한다. 특히, 미국 특허 제5,139,981호는 반응 생성물에 성분, 예컨대 부식 금속이 존재하지 않아야 하고, 이것이 빈 결합 부위를 차지하거나 은(I)의 적재된 수지를 제거할 수 있다는 것을 주목한다. 미국 특허 제6,225,498호에 기술된 바와 같이 더 높은 온도에서 더 높은 아이오다이드 제거율이 수득될 수 있지만, 더 높은 온도는 수지의 열적 분해 및 반응기의 증가된 부식으로 불리하게 이어진다. 증가된 부식은 결합된 은을 대체하지 않으면서 부식 금속에 결합하기 위한 개방 결합 부위를 유지시키기 위해서 은 농도가 낮게 유지되어야 한다는 것을 추가로 요구한다.

[0007] 은은 고비용 출발 물질이고, 아이오다이드를 제거하기 위해서 사용되는 이온 교환 수지는 보통 은 이온보다 양성자 또는 부식 금속, 예컨대 철, 니켈, 크롬 및 몰리브데넘의 이온에 우세하게 결합한다(미국 특허 제 4,615,806호 참고). 빙초산으로부터 반응기의 부식의 일반적인 부산물인 철 오염물의 제거가 미국 특허 제 4,615,806호에 기술된 강한 양이온 교환 수지 Amberlyst™ 15에 대해서 먼저 예상되는 용도 중 하나이다. 이들 유형의 이온 중 임의의 것이 존재하는 경우, 은 적재된 수지 상의 은이 더 높은 결합 금속에 대해서 대체될 수 있고, 따라서 아이오다이드를 제거하기 위한 수지의 능력이 신속하게 약화된다. 반응 혼합물 중의 은의 침출은 미국 특허 제5,801,279호에서 주목되는 바와 같이 문제점이다. 표준 작동 조건은 반응기층으로부터의 은 이온의 침출로 이어질 것이고; 따라서 비말 동반된 은 원자를 포획하기 위해서 하류 반응기층의 포함이 제안된다(미국 특허 제4,615,806호). 다른 부식 금속에 대한 수지의 반응성에 대응하려는 시도로, 미국 특허 제5,220,058호는 미국 특허 제5,139,981호에 기술된 설피산기를 금속 교환에 더 저항성인 티올기로 교체한다.

[0008] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 반응 유출물로부터 부식성 금속을 제거하기 위한 방법이 수행되었다. 예를 들어, 미국 특허 제5,124,290호 및 WIPO 특허 출원 공개 제WO 2005/107945호에 기술된 바와 같이, 제1 양성자 교환 수지를 사용하여 부식 금속을 제거할 수 있고, 그 후에 반응 유출물을 은 적재된 수지로 추가로 처리한다. 추가 양성자 교환 수지층의 도입은 반응 유출물을 정제하는 가공 비용을 증가시킨다. 미국 특허 제6,642,168호 및 제6,657,078호는 반응 혼합물로부터 부식 금속을 제거하는 것의 중요성을 강조하고, 2층의 흡착층을 사용한다. 제1 흡착층에서, 수지는 할라이드에 반응성인 금속이 적재되어 있지 않아서 부식 금속은 그 층 상에 선택적으로 흡수되어, 제2 금속 함유층에 도입되기 전에 이의 농도를 낮출 수 있다. 추가로, 이 방법에서, 미국 특허 제5,139,981호에 개시된 30 내지 50 wt%에 대조적인 바와 같이 1 내지 15 wt%의 사용이 제2 금속 함유층에서 이롭다. 유사하게, WIPO 특허 출원 공개 제WO 2005/113479호는 반응 유출물을 킬레이팅제로 처리하는데, 이것이 금속 이온을 반응으로부터 제거한다. 그러나, 킬레이팅제는 다른 부식 금속에 결합하는 대신에 촉매 및 촉진제에 결합할 수 있어서, 유해한 부식성 금속의 농도를 낮출 수 없다. 또한, 이 방법은 반응기 유출물을 제조하여 이온 교환 수지를 사용하여 할라이드를 제거하기에 효과적이지 않다.

[0009] 따라서 고품량의 은이 적재된 수지의 사용이 반응기 유출물로부터 할라이드를 제거하는 것을 허용하는 방법을 식별할 필요성이 존재한다.

**발명의 내용**

[0010] 일 양태에서, 본 개시 내용은

[0011] (A) 메탄올, 메틸 아세테이트, 또는 디메틸 에테르를 일산화탄소와 반응시켜 아세트산을 형성하는 단계로서, 상기 반응은 로듐 촉매, 아이오다이드 공급원, 및 포스핀 옥시드(C<sub>≤24</sub>) 또는 치환된 포스핀 옥시드(C<sub>≤24</sub>)를 추가로 포함하는 반응 혼합물 중에서 수행하고, 아이오다이드 농도는 1,000 ppm(part per million) 내지 60,000 ppm인, 단계; 및

[0012] (B) 반응 혼합물을 15 내지 40 wt%의 은(I) 이온을 포함하는 이온 교환 수지를 사용하여 정제함으로써, 60 wt% 초과 아세트산을 포함하고, 100 ppm 미만의 아이오다이드 농도를 갖는 생성물 혼합물을 생성시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0013] 일부 구현예에서, 이온 교환 수지는 18 wt% 내지 40 wt%의 은(I) 이온, 예컨대 20 wt% 내지 40 wt%의 은(I) 이온이 적재되어 있다. 일부 구현예에서, 아이오다이드 공급원은 아이오다이드화 메틸 또는 아이오다이드화 헥실이다. 추가 구현예에서, 아이오다이드 공급원은 무기 아이오다이드이다. 추가 구현예에서, 무기 아이오다이드는 아이오다이드화 수소, 아이오다이드화 수소산, 또는 아이오다이드화 리튬이다. 일부 구현예에서, 방법은 생성물 혼합물을 증류시켜 로듐 촉매 및 포스핀 옥시드(C<sub>≤24</sub>) 또는 치환된 포스핀 옥시드(C<sub>≤24</sub>)를 제거하는 단계를 추가로 포함한다. 특정 구현예에서, 포스핀 옥시드(C<sub>≤24</sub>) 또는 치환된 포스핀 옥시드(C<sub>≤24</sub>)는 트리페닐포스핀 옥시드이다.

[0014] 추가 구현예에서, 반응 혼합물은 부식성 금속을 5 ppt(part per thousand)(5 PPT) 미만의 양으로 포함한다. 일

부 구현예에서, 부식성 금속은 전이 금속 또는 금속들의 이온이다. 일부 구현예에서, 전이 금속은 Fe, Ni, Cr, Mo 및 이들의 조합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 아이오다이드 농도는 약 1 ppm(part per million) 미만이다. 일부 구현예에서, 아이오다이드 농도는 약 100 ppb 미만이다.

- [0015] 추가의 또 다른 양태에서, 본 발명은
- [0016] (A) 하기 단계 (1) 및 (2) 중 하나의 단계:
- [0017] (1) 은(I) 적재된 이온 교환 수지가 15 내지 40 wt%의 은(I) 이온을 포함할 때까지 은(I) 이온을 이온 교환 수지 상에 적재하는 단계; 또는
- [0018] (2) 15 내지 40 wt%의 은(I) 이온을 포함하는 은(I) 적재된 이온 교환을 수득하는 단계; 및
- [0019] (B) 아이오다이드 함유 아세트산 생성물 스트림을 수득하는 단계로서, 생성물 스트림은 10 ppb 초과와 아이오다이드 농도를 갖는, 단계; 및
- [0020] (C) 생성물 스트림을 최종 생성물 스트림 중의 아이오다이드 농도를 감소시키기에 충분한 조건 하에서 은(I) 적재된 이온 교환 수지와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0021] 일부 구현예에서, 생성물 스트림의 아이오다이드 농도는 50 ppb 내지 약 100 ppb이다. 일부 구현예에서, 최종 생성물 스트림 중의 아이오다이드의 농도는 10 ppb 미만으로 감소된다. 일부 구현예에서, 단계 (A) 및 단계 (B)는 어느 순서로도 수행된다.
- [0022] 추가로 또 다른 양태에서, 본 개시 내용은
- [0023] (A) 하기 단계 (1) 및 (2) 중 하나의 단계:
- [0024] (1) 은(I) 적재된 이온 교환 수지가 15 내지 40 wt%의 은(I) 이온을 포함할 때까지 은(I) 이온을 이온 교환 수지 상에 적재하는 단계; 또는
- [0025] (2) 15 내지 40 wt%의 은(I) 이온을 포함하는 은(I) 적재된 이온 교환을 수득하는 단계; 및
- [0026] (B) 아이오다이드 함유 아세트산 반응기 스트림을 수득하는 단계로서, 반응기 스트림은 100 ppm 초과와 아이오다이드 농도를 갖는 단계; 및
- [0027] (C) 반응기 스트림을 최종 반응기 스트림 중의 아이오다이드 농도를 감소시키기에 충분한 조건 하에서 은(I) 적재된 이온 교환 수지와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0028] 일부 구현예에서, 반응기 스트림의 아이오다이드 농도는 1,000 ppm 내지 약 60,000 ppm이다. 일부 구현예에서, 최종 생성물 스트림 중의 아이오다이드의 농도는 1 ppm 미만으로 감소된다. 일부 구현예에서, 단계 (A) 및 (B)는 어느 순서로도 수행된다.
- [0029] 추가의 또 다른 양태에서, 본 개시 내용은
- [0030] (A) 50 ppb 초과와 할라이드 농도를 갖는 할라이드-함유 카르보닐화 생성물 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0031] (B) 할라이드-함유 카르보닐화 생성물 혼합물을 은(I) 적재된 이온 교환 수지와 접촉시키는 단계로서, 은(I) 적재된 이온 교환 수지는 카르보닐화 생성물 혼합물 중의 할라이드 농도를 약 10 ppb 미만의 최종 할라이드 농도로 감소시키기에 충분한 조건 하에서 15 wt% 내지 40 wt%의 은(I)이 적재되는, 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0032] 일부 구현예에서, 할라이드-함유 카르보닐화 생성물은 아이오다이드-함유 카르보닐화 생성물 혼합물이다. 일부 구현예에서, 카르보닐화 생성물은 아세트산이다.
- [0033] 많은 구현예가 개시되어 있지만, 추가 다른 구현예가 하기 상세한 설명으로부터 관련 기술 분야의 당업자에게 자명할 것이다. 자명할 바와 같이, 본 명세서에 개시된 바와 같은, 특정 구현예는 다양한 분명한 양태에서 개질될 수 있고, 그 전부는 본 명세서에 제시된 바와 같은 청구범위의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않는다. 따라서, 도면 및 상세한 설명은 본래 예시이며, 제한이 아닌 것으로 간주되어야 한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0034] 일부 양태에서, 본 개시 내용은 스트림을 은 적재된 수지로 처리하는 단계를 포함하는 반응기 또는 생성물 스트림으로부터 아이오다이드를 제거하는 방법을 제공한다. 일부 구현예에서, 은 적재된 수지는 15 wt% 초과와 은

이온을 포함하는 은 이온의 높은 적재량을 갖는다. 특정 구현예에서, 은 이온의 높은 적재량은 은 이온이 20 wt%를 초과한다. 아이오다이드를 제거하는 이러한 방법은 카르보닐화 공정의 유출물, 예컨대 카르복실산을 제조하는 데 사용되는 것을 처리하는 데 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 방법은 반응기 유출물로부터 무기 또는 유기 할라이드를 제거하는 데 사용된다. 다른 구현예에서, 방법은 생성물 스트림으로부터 무기 또는 유기 할라이드를 제거하는 데 사용된다. 추가 구현예에서, 카르보닐화 공정의 유출물은 아세트산 공정의 유출물이다. 일부 구현예에서, 무기 또는 유기 할라이드는 무기 또는 유기 브로마이드 또는 무기 또는 유기 아이오다이드 및 이들의 조합물이다.

[0035] I. 반응기 또는 생성물 스트림으로부터 할라이드를 제거하는 방법

[0036] 일부 양태에서, 본 개시 내용은 이온 교환 수지를 사용하여 카르보닐화 반응 생성물로부터 할라이드를 제거하는 방법에 관한 것이다. 매우 다양한 이온 교환 수지를 이 방법에서 사용하여 카르보닐화 반응 공정으로부터 할라이드를 제거할 수 있다. 할라이드를 제거하기 위한 방법에서 사용될 수 있는 이온 교환 수지 중 한 유형은 미세망상(macroporous) 중합체 수지를 포함한다. 추가로, 할라이드의 제거의 실제 메커니즘 및 양에 따라서, 다른 수지, 예컨대 메조포러스 또는 겔을 사용하여 할라이드를 제거할 수 있다. 당업자에게 자명할 바와 같이, 이온 교환 수지의 선택은 반응 조건 및 할라이드의 성질 및 농도에 좌우된다. 일부 구현예에서, 반응기 스트림 또는 유출물로부터 제거되는 할라이드는 아이오다이드이다.

[0037] 미세망상 중합체 이온 교환 수지의 사용은 양이온 종을 결합할 수 있는 강한 산성 수지를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 구현예에서, 중합체 수지는 활성 부위를 함유하는 가교-결합된 폴리스티렌과 디비닐벤젠을 함유하는 개별 입자이다. 수지의 활성 부위는 용액으로부터 할라이드를 제거하는 작용제에 결합하는 수지 내의 화학 기이다. 일부 구현예에서, 이들 화학 기는 pH 민감성이고, 양성자화 또는 탈양성자화가 하전된 종의 생성으로 이어진다. 특정 구현예에서, 용액으로부터 할라이드를 제거하는 작용제는 금속, 예컨대 은 또는 수은이다. 추가적인 구현예에서, 수지의 활성 부위는 강한 산성 기, 예컨대 설폰산 또는 약한 산성 기, 예컨대 카르복실산이다. 다른 구현예에서, 수지의 활성 부위는 금속 이온에 결합하는 킬레이팅 기이다. 일부 양태에서, 수지는 금속 이온에 결합하고, 이것이 할라이드와 착물을 형성하여 용액으로부터 할라이드를 제거한다. 일부 구현예에서, 이온 교환 수지는 Amberlyst™ 15, Amberlite™ IR120, 및 Dowex™ Marathon C-10 수지를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 일부 양태에서, 이온 교환 수지는 리터당 약 1 당량 내지 약 4 당량의 활성 부위의 최소 수를 갖는다. 추가 구현예에서, 활성 부위의 최소 수는 리터당 약 1.5 당량 내지 약 3.0 당량이다. 다른 구현예에서, 이온 교환 수지 중의 활성 부위의 양은 킬로그램당 최대 약 8 당량 미만이다. 일부 구현예에서, 활성 부위의 양은 킬로그램당 최대 약 6 당량 미만이다. 추가적인 구현예에서, 활성 부위의 양은 킬로그램당 최대 약 5 당량 미만이다. 다른 구현예에서, 입자의 상업적으로 입수 가능한 강한 산성 이온 교환 수지를 사용하여, 용액으로부터 할라이드를 제거하는 금속 이온을 결합시킨다.

[0039] 일부 양태에서, 수지는 백분율 단위의 가교-결합제를 함유한다. 일부 구현예에서, 가교-결합제의 양은 약 1% 내지 약 25%, 예컨대 약 2% 내지 약 15%, 약 4% 내지 약 12%이다. 일부 구현예에서, 이온 교환 수지의 입자 크기는 약 0.2 mm 내지 약 2 mm 및 약 0.5 mm 내지 약 1 mm를 비롯한, 약 0.1 mm 내지 약 4 mm의 하모닉 평균 크기이다. 다른 구현예에서, 이온 교환 수지 입자의 균등 계수는 약 1.1 내지 약 4, 예컨대 약 1.5 내지 약 2이다. 추가 양태에서, 입자 크기는 매우 균일하고, 0.3 mm 내지 1.2 mm 범위 밖에 있는 10% 미만의 입자를 함유하고, 5% 미만의 입자가 0.3 mm 내지 약 1.2 mm 범위 밖에 있다. 특정 양태에서, 용매 또는 물에 노출될 때 입자의 크기가 변한다고 생각된다. 일부 구현예에서, 입자는 건조 상태에서, 35% 초과를 비롯한, 25% 초과 수성 상태로의 팽윤을 나타낸다.

[0040] 다른 양태에서, 이온 교환 수지의 표면적은 할라이드를 함유하는 용액과 수지의 활성 부위의 상호작용을 촉진시킨다. 일부 구현예에서, 이온 교환 수지는 약 30 m<sup>2</sup>/g 초과, 예컨대 초과 약 50 m<sup>2</sup>/g 초과의 표면적을 갖는다. 다른 양태에서, 이온 교환 수지는 약 25 nm 초과를 비롯하여, 15 nm 초과의 평균 기공 직경을 갖는다. 추가로, 일부 양태에서, 이온 교환 수지의 기공 부피는 0.2 mL/g 초과, 예컨대 약 0.3 mL/g 초과이다. 다른 반응 조건 및 이온 교환 수지의 다른 특징이 용액으로부터 할라이드를 제거하는 것을 도울 수 있는 금속, 예컨대 은에 결합하는 수지의 능력에 영향을 준다고 여겨진다. 이들 반응 조건 및 특징은 과도한 실험 없이 당업자에 의해서 최적화될 수 있다.

[0041] 관련 기술 분야의 당업자에게 자명할 바와 같이, 수지 상에 금속을 적재하는 방법은 최종 생성물 또는 반응 혼합물로부터 할라이드를 제거하는 이의 능력과 무관하다. 일부 구현예에서, 수지를 할라이드 반응성 금속에 킬레

이팅시킨다. 일부 비제한적인 구현예에서, 이온 교환 수지에 킬레이팅될 수 있는 금속은 팔라듐, 수은 또는 은을 포함한다. 일부 구현예에서, 수지의 금속 적재량은 약 15 wt%를 비롯하여, 약 12 wt% 초과를 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 적재량은 약 20 wt% 초과, 예컨대 약 22 wt% 초과 및 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 35, 36, 38, 또는 40 wt% 초과, 또는 그 내의 추론 가능한 임의의 범위이다. 일부 구현예에서, 금속 적재량은 약 12 wt% 내지 약 24 wt%, 예컨대 약 15 wt% 내지 약 24 wt%이다.

[0042] 본 개시 내용의 다른 양태에서, 재료, 예컨대 제올라이트, 실리카 또는 알루미늄이나 반응 혼합물로부터 할라이드를 제거하기 위한 수지층으로서 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응성 금속을 반응 스트림에 대해서 안정한 임의의 고체 지지체 상에 침착시킨다. 산성 반응 스트림의 경우, 알루미늄 또는 카르보네이트 기재 지지체는 수지의 분해에 대해서 민감하다. 다른 양태에서, 고체 지지체는 탄소질 지지체, 흑연, 활성 charcoal, 탄화 골분, 갈탄 또는 다른 탄소 기재 재료라고 예견된다. 예를 들어, 미국 특허 제4,615,806호는 할라이드를 제거하는 데 사용될 수 있는 탄소질 재료의 비제한적인 예를 제공한다.

[0043] 일부 양태에서, 수지층은 약 0°C 내지 약 150°C, 예컨대 약 0°C 내지 약 50°C의 온도에서 반응 유출물에 노출될 수 있다. 다른 구현예에서, 반응 유출물은 약 50°C 내지 약 100°C, 약 0°C 내지 약 100°C 및 대략 실온 내지 약 25°C를 비롯한, 약 50°C 내지 약 150°C의 승온에서 수지층에 노출된다. 일부 양태에서, 15 wt% 초과, 은 적재량을 갖는 수지층은 약 275시간 초과, 예컨대 약 300시간 초과, 및 약 400시간 초과,의 층 수명을 갖는다.

[0044] II. 반응 또는 생성물 스트림 또는 유출물

[0045] 이온 교환 수지를 사용하여 반응 유출물, 생성물 스트림, 또는 다른 반응 혼합물로부터 할라이드를 제거할 수 있다. 일부 구현예에서, 반응기 유출물은 카르보닐화 반응, 예컨대 카르복실산의 제조로부터 유래된다. 특정 구현예에서, 카르복실산은 빙초산이다. 일부 양태에서, 본 개시 내용은 반응 유출물이 소량의 부식 금속을 함유하는 카르보닐화 공정의 반응 유출물로부터 할라이드를 제거하는 방법에 관한 것이다. 추가 구현예에서, 본 개시 내용은 부분적으로 정제된 생성물 스트림으로부터 아이오다이드를 제거하는 것을 기술한다. 추가 구현예에서, 생성물 스트림은 최종 할라이드 제거 단계를 제외하고 상당히 정제된 것이다.

[0046] 일부 양태에서, 본 개시 내용은 약 1 ppm 초과, 예컨대 약 2 ppm 초과, 약 5 ppm 초과,의 할라이드 이온 농도를 포함하는 반응기 유출물을 포함한다. 일부 양태에서, 방법은 약 75% 초과를 비롯한, 약 50% 초과,의 할라이드 농도의 감소를 유발한다. 특정 구현예에서, 감소는 할라이드의 농도를 약 10 ppb 미만,을 비롯하여, 약 100 ppb 미만으로 감소시키는 것을 포함한다. 추가 양태에서, 반응기 유출물은 생성된 용액이 약 95% 초과,의 아세트산 및 약 98% 초과,의 아세트산을 비롯한, 약 90% 초과,의 아세트산을 포함하도록 정제된다.

[0047] 일 양태에서, 본 개시 내용은 포스핀 옥시드 및 전이 금속 촉매를 함유하는 카르보닐화 공정으로부터의 반응 유출물로부터 할라이드를 제거하는 방법에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 전이 금속 촉매는 로듐 촉매이다. 임의의 로듐 카르보닐화 촉매가 본 명세서에 기술된 카르보닐화 공정에서 사용될 수 있다고 여겨진다. 일부 양태에서, 로듐 촉매는 로듐 금속, 로듐 할라이드, 로듐 산화물, 로듐 아세테이트, 유기로듐 화합물, 로듐의 배위 화합물, 또는 유사한 로듐 화합물로부터 선택된 로듐 공급원을 포함한다. 추가로, 상이한 로듐 공급원의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 카르보닐화 공정에서 사용될 수 있는 로듐 공급원의 비제한적인 예는  $RhCl_3$ ,  $RhBr_3$ ,  $RhI_3$ ,  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $RhBr_3 \cdot 3H_2O$ ,  $RhI_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Rh_2(CO)_4Cl_2$ ,  $Rh_2(CO)_4Br_2$ ,  $Rh_2(CO)_4I_2$ ,  $Rh_2(CO)_8$ ,  $Rh(CH_3CO_2)_2$ ,  $Rh(CH_3CO_2)_3$ ,  $Rh[(C_6H_5)_3P]_2(CO)I$ ,  $Rh[(C_6H_5)_3P]_2(CO)Cl$ ,  $Rh$  원소,  $Rh(NO_3)_3$ ,  $Rh(SnCl_3)[(C_6H_5)P]_2$ ,  $RhCl(CO)[(C_6H_5)As]_2$ ,  $RhI(CO)[(C_6H_5)Sb]_2$ ,  $Rh[(C_6H_5)_3P]_2(CO)Br$ ,  $Rh[(n-C_4H_9)_3P]_2(CO)Br$ ,  $Rh[(n-C_4H_9)_3P]_2(CO)I$ ,  $RhBr[(C_6H_5)_3P]_3$ ,  $RhI[(C_6H_5)_3P]_3$ ,  $RhCl[(C_6H_5)_3P]_3$ ,  $RhCl[(C_6H_5)_3P]_3H_2$ ,  $[(C_6H_5)_3P]_3Rh(CO)H$ ,  $Rh_2O_3$ ,  $[Rh(C_3H_4)_2Cl]_2$ ,  $K_4Rh_2Cl_2(SnCl_2)_4$ ,  $K_4Rh_2Br_2(SnBr_2)_4$ ,  $[H][Rh(CO)_2I_2]$ ,  $K_4Rh_2I_2(SnI_2)_4$ 를 포함하고, 이것은 화학식  $[Rh(CO)_2X_2][Y]$ (식 중, X는 할라이드이고, Y는 양성자, 알칼리 금속 양이온, 또는 질소, 인 또는 비소의 4차 화합물임)의 착물이거나, 또는 유사한 로듐 착물이다. 일부 구현예에서, 로듐 공급원은  $Rh_2(CO)_4I_2$ ,  $Rh_2(CO)_4Br_2$ ,  $Rh_2(CO)_4Cl_2$ ,  $Rh(CH_3CO_2)_2$ ,  $Rh(CH_3CO_2)_3$ , 또는  $[H][Rh(CO)_2I_2]$ 이다. 추가 구현예에서, 로듐 공급원은  $Rh(CH_3CO_2)_2$ ,  $Rh(CH_3CO_2)_3$ , 또는  $[H][Rh(CO)_2I_2]$ 이다.

[0048] 로듐 화합물 또는 착물은 타당한 양의 카르보닐화 또는 효과적인 비율의 카르보닐화를 달성하기에 충분한 농도로 사용될 수 있다. 이론에 얽매이지 않고, 과량의 로듐 촉매는 바람직하지 않은 부산물로 이어질 수 있다. 따라서, 로듐 촉매의 최적화는 카르보닐화 생성물의 비율, 양 및 수율에 직접 영향을 줄 수 있는 하나의

인자이다. 카르보닐화 공정에서, 사용될 수 있는 로듐 촉매의 농도는 약 200 ppm 내지 약 1200 ppm 및 약 400 ppm 내지 약 1000 ppm을 비롯한, 10 ppm 내지 약 4000 ppm이다. 이들 농도는 또한 몰농도(molarity)를 사용하여 표현될 수 있다. 일부 구현예에서, 농도는 약  $1 \times 10^{-4}$  M 내지 약  $4 \times 10^{-2}$  M, 약  $2 \times 10^{-3}$  M 내지 약  $1.2 \times 10^{-2}$  M 및 약  $4 \times 10^{-3}$  M 내지 약  $1 \times 10^{-2}$  M이다. 이들 농도가 카르보닐화 진행을 유발하기에 충분하지만, 만족스럽지 않은 양의 부산물을 유발하지 않는 한, 더 높은 농도가 사용될 수 있다.

[0049] 일부 양태에서, 본 개시 내용은 액체상 또는 기체상에서 수행되는 카르보닐화 공정의 반응기 스트림 또는 반응기 유출물에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 카르보닐화 반응은 아세트산, 메탄올, 물, 아이오다이드화 메틸, 또는 메틸 아세테이트 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있는 1종 이상의 액체 성분을 함유한다.

[0050] 일부 양태에서, 카르보닐화 반응은 반응 성분으로서 메틸 아세테이트를 액체 반응 성분의 총 중량의 약 0.5 wt% 내지 약 10 wt%의 농도로 첨가하는 것을 포함한다. 일부 구현예에서, 메틸 아세테이트 중량 백분율은 약 0.07 M 내지 약 1.4 M의 메틸 아세테이트의 몰농도에 상관된다. 특정 구현예에서, 액체 반응 성분에 첨가되는 메틸 아세테이트의 양은 약 1 wt% 내지 약 8 wt%이다. 추가 구현예에서, 메틸 아세테이트를 반응기에 충전시킬 수 있다. 다른 구현예에서, 메틸 아세테이트는 동일계에서(in situ) 형성된다. 일부 구현예에서, 메틸 아세테이트는 약 1000:1 내지 약 2:1의 메틸 아세테이트 대 로듐 촉매의 비, 예컨대 약 700:1 내지 약 5:1 및 약 275:1 내지 약 14:1의 비를 생성하도록 첨가된다.

[0051] 일부 양태에서, 반응기 유출물은 액체 매질을 포함하고, 아이오다이드 공급원을 포함하는 카르보닐화 공정으로부터 생성된다. 특정 구현예에서, 아이오다이드 공급원은 아이오다이드화 메틸 또는 아이오다이드화 수소산이다. 일부 구현예에서, 아이오다이드화 메틸은 반응 혼합물에 직접 첨가된다. 다른 구현예에서, 아이오다이드화 메틸은 아이오다이드화 수소산과 메탄올의 반응으로부터 동일계에서 생성될 수 있다. 이론에 얽매이지 않고, 아이오다이드화 메틸이 불균형을 이루고, 메틸 양이온 및 아이오다이드 음이온으로서 로듐 촉매에 첨가되어 활성 촉매 착물을 형성한다고 생각된다. 다양한 상이한 농도의 아이오다이드 공급원이 본 개시 내용의 카르보닐화 반응에서 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응에 첨가되는 아이오다이드화 메틸의 양은 액체 반응 성분의 약 0.6 wt% 내지 약 36 wt%, 예컨대 액체 반응 성분의 약 3.6 wt% 내지 약 24 wt%의 농도를 차지한다. 아이오다이드화 메틸의 양은 또한 액체 반응 성분의 몰농도로서 결정될 수 있다. 일부 구현예에서, 아이오다이드화 메틸의 농도는 약 0.3 M 내지 약 2.0 M을 비롯하여, 약 0.05 M 내지 약 3.0 M이다. 다른 구현예에서, 아이오다이드화 수소산(HI)이 아이오다이드 공급원으로서 사용된다. 다른 구현예에서, HI가 아이오다이드 공급원으로서 사용된다. 일부 구현예에서, 카르보닐화 반응에서 사용되는 아이오다이드화 수소산 또는 아이오다이드화 수소의 농도는 약 2.3 wt% 내지 약 11.6 wt%를 비롯하여, 약 0.6 wt% 내지 약 23 wt%이다. 아이오다이드화 수소산 또는 아이오다이드화 수소의 농도는 액체 반응 성분의 몰농도로서 측정될 수 있다. 일부 구현예에서, 아이오다이드화 수소산 또는 아이오다이드화 수소의 농도는 약 0.05 M 내지 약 2.0 M, 예컨대 약 0.2 M 내지 약 1.0 M이다.

[0052] 일부 양태에서, 카르보닐화 반응은 카르복실산을 액체 반응 성분에 첨가하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 카르복실산은 아세트산이다. 일부 구현예에서, 액체 반응 성분에 첨가되는 아세트산의 농도는 20 wt% 내지 약 80 wt%이거나, 몰농도로 측정되는 경우 약 3.0 M 내지 약 12.0 M, 예컨대 약 35 wt% 내지 약 65 wt%이거나, 몰 농도로 측정되는 경우 약 5 M 내지 약 10 M이다. 일부 구현예에서, 액체 반응 성분의 나머지 양은 아세트산이다.

[0053] 일부 양태에서, 카르보닐화 반응은 반응 혼합물에 제2 금속 화합물을 첨가하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 금속은 전이 금속 또는 전이후금속이다. 다른 구현예에서, 카르보닐화 반응은 루테튬, 레늄, 오스뮴, 카드뮴, 아연, 수은, 갈륨, 인듐 또는 텅스텐 및 이들의 조합물로부터 선택된 금속의 1종 이상의 화합물 또는 착물을 첨가하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 루테튬의 임의의 가용성 또는 불균질 공급원을 반응 혼합물에 첨가하여 카르보닐화 공정의 수율 및 제조를 향상시킬 수 있다. 카르보닐화 반응에 사용될 수 있는 루테튬 화합물 또는 착물의 일부 비제한적인 예는 루테튬 할라이드, 루테튬 카르보닐, 루테튬 옥시드, 루테튬 카르복실레이트, 루테튬 카르보닐 착물, 유기루테튬 착물, 예컨대 테트라클로로비스(벤젠)디루테튬(II), 디클로로(시클로옥타-1,5-디엔) 루테튬(II) 중합체, 또는 테트라클로로비스(4-쿠멘)디루테튬(II) 또는 혼합 루테튬 할로카르보닐 화합물, 예컨대 디클로로트리카르보닐루테튬(III) 이량체 또는 디브로모트리카르보닐-루테튬(II) 이량체를 포함한다. 일부 구현예에서, 액체 반응 성분에 첨가되는 제2 금속의 농도는 카르보닐화 촉매에 비례하여 첨가된다. 추가 구현예에서, 제2 금속 대 카르보닐화 촉매의 양은 약 0.5:1 내지 10:1 및 약 2:1 내지 약 10:1을 비롯하여 약 0.1:1 내지 약 20:1이다. 추가 구현예에서, 제2 금속은 반응 혼합물 중의 제2 금속의 용

해도의 한계치 이하의 농도로 반응 매질에 첨가된다. 일부 구현예에서, 제2 금속의 농도는 약 400 ppm 내지 약 7000 ppm을 비롯하여 약 8000 ppm 미만이다.

[0054] 일 양태에서, 카르보닐화 공정은 반응 혼합물 중에 물을 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 물은 반응 혼합물에 의도적으로 첨가된다. 다른 구현예에서, 물은 다른 성분의 첨가로부터의 오염물이다. 이론에 얽매이지 않고, 물의 첨가는 카르보닐화 화합물의 산 할라이드로부터의 적절한 카르복실산으로의 최종 전환을 촉진시킨다고 여겨진다. 반응에 첨가되는 물의 양은 반응 혼합물의 총 중량에 대해서는 약 4 wt% 내지 약 12 wt%의 농도이거나, 몰농도와 관련해서는 물의 양은 약 2.5 M 내지 약 7.5 M이고, 이는 약 4 wt% 내지 약 11 wt% 또는 약 2.5 M 내지 약 7.0 M 및 약 4.4 wt% 내지 약 9 wt% 또는 약 2.7 M 내지 약 6.0 M을 포함한다. 물의 양은, 일부 구현예에서, 반응에서 사용되는 촉매의 양과 관련하여 측정될 수 있다. 일부 구현예에서, 물 대 촉매의 비는 약 200:1 내지 약 4000:1, 예컨대 약 270:1 내지 약 1750:1이다.

[0055] 일부 양태에서, 카르보닐화 공정은 1종 이상의 기체 화합물을 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 추가로 포함한다. 일 구현예에서, 반응 혼합물에 첨가되는 기체 중 하나는 수소 기체이다. 이론에 얽매이지 않고, 반응 혼합물, 특히 로듐 촉매를 포함하는 반응 혼합물에 수소를 첨가하는 것은, 부산물, 예컨대 알데히드 및 알코올의 생성을 선호하는 카르보닐화 공정의 선택성을 감소시킨다고 여겨진다. 추가로, 이론에 얽매이지 않고, 수소를 포함하는 카르보닐화 반응은 또한 증가된 촉매 효능을 나타낸다. 사용되는 수소 기체의 양은 사용된 촉매 및 다른 반응성 금속 성분, 뿐만 아니라 목적하는 생성물의 특성에 좌우된다. 일부 구현예에서, 반응 혼합물에서 수소 대 CO의 비는 약 2:1 내지 약 1:8, 예컨대 약 1:1 내지 약 1:4이다. 일부 구현예에서, 반응 혼합물에 첨가되는 수소의 농도는 반응기에 첨가된 CO의 양을 기준으로 약 0.1 mol% 내지 약 5 mol%이다. 특정 구현예에서, 수소의 농도는 약 0.5 mol% 내지 약 3 mol%이다. 추가 구현예에서, 수소 기체는 다른 기체 성분으로부터의 별개의 스트림으로서 반응기에 첨가된다. 다른 구현예에서, 수소 기체는 CO와의 혼합물로서 첨가된다. 일부 구현예에서, 수소 기체는 반응 혼합물 중에서 수소 기체의 일정한 농도를 유지시키기 위해서 필요에 따라서 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. CO가 반응에서 소모됨에 따라서, 일부 구현예에서, 수소 대 CO의 몰비는 약 1000:1 내지 약 100:1의 농도로 증가될 수 있다. 수소 대 CO의 몰비가 변화할 때, 일부 구현예에서, 더 많은 CO가 반응 혼합물에 첨가되어 수소 대 CO의 몰비를 증가시킨다.

[0056] 일부 양태에서, 카르보닐화 반응은 반응 혼합물에 CO를 첨가하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, CO는 기체로서 첨가될 수 있다. 다른 구현예에서, CO는 금속 촉매 중 하나 이상의 리간드로부터 동일계에서 생성된다. 특정 구현예에서, CO는 약 70 kPa 내지 약 5,600 kPa의 압력으로 첨가된다. 추가적인 구현예에서, CO는 약 325 kPa 내지 약 3,500 kPa의 압력으로 첨가된다. 일부 구현예에서, CO는 약 650 kPa 내지 약 2,100 kPa의 압력으로 첨가된다. 추가 구현예에서, 반응은 CO가 반응에서 소모될 때 CO의 일정한 몰비를 유지시키기 위해서 반응 혼합물에 CO를 연속적으로 첨가하는 것을 포함한다.

[0057] 일부 양태에서, 본 개시 내용은 매우 다양한 상이한 반응기 시스템을 사용하여 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 카르보닐화 공정은 배치식 모드로 수행된다. 다른 구현예에서, 카르보닐화 공정은 연속식 모드 반응기에서 수행된다. 추가 구현예에서, 카르보닐화 공정은 고정층 또는 유동 반응기에서 수행된다.

[0058] 일부 구현예에서, 본 개시 내용의 카르보닐화 방법은 증가되는 압력 하에서 수행된다. 일부 구현예에서, 반응 압력은 약 1350 kPa 내지 약 8,500 kPa, 예컨대 약 2,000 kPa 내지 약 4,200 kPa, 및 약 2,800 kPa이다. 추가로, 추가 구현예에서, 카르보닐화 반응의 온도는 실온을 초과하게 증가된다. 일부 구현예에서, 카르보닐화 반응의 온도는 100°C 초과, 예컨대 약 150°C 내지 약 225°C, 약 160°C 내지 약 220°C, 약 170°C 내지 약 200°C 내지 약 175°C이다.

[0059] 카르보닐화 공정의 반응 유출물은 로듐 촉매에 비례하는 양으로 카르복실산의 제조에서 포스핀 옥시드를 사용하는 것을 포함한다. 임의의 양의 포스핀 옥시드가 반응 공정에서 사용될 수 있다고 생각된다. 일부 구현예에서, 사용되는 포스핀 옥시드의 양은 로듐 카르보닐화 촉매를 안정화시키기 위해 충분하고, 예컨대 로듐 촉매 당량당 50 당량 초과, 로듐 촉매 당량당 100 당량 초과이다. 사용되는 포스핀 옥시드의 양은 또한 반응 혼합물의 농도와 관련하여 기술될 수 있다. 일부 구현예에서, 사용되는 포스핀 옥시드의 양은 약 0.2 M 내지 약 3.0 M, 예컨대 약 0.4 M 내지 약 1.4 M이다. 일부 구현예에서, 포스핀 옥시드의 농도는 일부 공정 척도의 개선, 예컨대 속도 증가, 수율 증가 또는 1종 이상의 부산물의 생성 감소를 달성하기에 충분하다. 이론에 얽매이지 않고, 포스핀 옥시드의 첨가는 활성 로듐 촉매의 침전을 예방하고, 따라서 카르보닐화 반응의 속도를 유지시킨다.

[0060] 또 다른 양태에서, 카르보닐화 방법은 아이오다이드 염을 첨가하는 단계를 추가로 포함한다. 아이오다이드 음이온이 반응을 위해서 염에서 중요한 원소이고, 이와 같이, 양이온의 특성은 중요하지 않기 때문에, 임의의 양이

온을 갖는 아이오다이드 염이 본 발명에 기술된 카르보닐화 반응에서 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 아이오다이드 염은 금속 아이오다이드 염이다. 일부 구현예에서, 금속은 1족, 2족, 또는 전이 금속 양이온이다. 일부 구현예에서, 금속은 1족 또는 2족 금속 양이온이다. 일부 구현예에서, 금속은 알칼리 금속 양이온이다. 일부 구현예에서, 금속은 리튬이고, 금속 아이오다이드 염은 아이오다이드화 리튬이다. 일부 구현예에서, 아이오다이드 염은 유기 양이온 아이오다이드이다. 일부 구현예에서, 유기 양이온은 4차 유기 양이온이다. 일부 구현예에서, 4차 유기 양이온은 양으로 하전된 4차 질소 원자를 포함한다. 카르보닐화 방법에서 사용될 수 있는 아이오다이드화 리튬의 농도는 매우 다양하고, 반응성 성분의 농도에 좌우된다. 이론에 얽매이지 않고, 아이오다이드화 리튬 대 메틸 아세테이트, 메탄올, 디메틸 에테르, 또는 카르보닐화 반응에서 사용되는 다른 반응성 중간체의 비가 반응 속도에 영향을 준다. 일부 구현예에서, 아이오다이드 염의 농도는 약 1 wt% 내지 약 30 wt% 또는 약 0.075 M 내지 약 2.25 M, 약 2 wt% 내지 약 20 wt% 또는 약 0.075 M 내지 약 1.5 M, 및 약 10 wt% 내지 약 20 wt% 또는 약 0.75 M 내지 약 1.5 M이다. 일부 구현예에서, 리튬 대 로듐 촉매는 38:1 초과 및 75:1 초과의 몰비이다. 일부 구현예에서, 리튬 대 로듐 촉매는 로듐 촉매를 안정화시키기에 충분한 몰비로 존재한다.

[0061] 다른 구현예에서, 반응 조건은 낮은 농도, 예컨대 5 wt% 미만, 및 4 wt% 미만의 금속 아이오다이드를 사용하는 것을 포함한다. 일부 구현예에서, 공-촉매 또는 촉진제가 반응에 첨가되는 경우, 금속 아이오다이드의 농도는 3.0 wt% 미만, 2.5 wt% 미만, 2.0 wt% 미만, 및 1.5 wt% 미만을 비롯하여 3.5 wt% 미만이다. 추가 구현예에서, 금속 아이오다이드의 농도는 반응기 중의 아이오다이드의 총 농도에 상관된다. 추가 구현예에서, 반응기에서 아이오다이드의 농축물은 금속 촉매, 금속 공-촉매 또는 촉진제, 또는 금속 아이오다이드, 예컨대 아이오다이드화 리튬(LiI)의 첨가로부터의 아이오다이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 아이오다이드의 농도는 반응 매질의 샘플 중에서  $\text{AgNO}_3$ 를 적정하고, 용액으로부터 침전한 아이오다이드화 은의 양을 측정함으로써 측정될 수 있다.

[0062] 낮은 농도의 부식성 금속을 갖는 유출물을 유발하는 임의의 카르보닐화 공정이 본 개시 내용의 금속 적재된 수지와 함께 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 부식성 금속의 농도는 50 ppt 미만, 10 ppt 미만, 1 ppt 미만, 750 ppm 미만이다. 일부 구현예에서, 부식성 금속은 전이 금속 이온이다. 일부 구현예에서, 전이 금속 이온은 몰리브덴, 철, 니켈 또는 크롬 및 이들의 조합물의 이온을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 일부 구현예에서, 전이 금속 이온은 카르보닐화 공정 중에 존재하는 다른 금속, 예컨대 로듐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 갈륨, 아연, 수은, 갈륨, 인듐 또는 텅스텐을 포함한다.

[0063] 다른 구현예에서, 카르보닐화 반응기로부터의 생성물 스트림이 사용된다. 생성물 스트림은 부분적으로 정제되어 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 생성물 스트림은 증류, 추출, 플래싱, 상 분리 또는 다른 정제 기술에 의해서 정제에 적용되었다. 다른 구현예에서, 생성물 스트림은 최종 할라이드 제거 단계를 제외하고 정제된 것이다. 일부 구현예에서, 생성물 스트림은 약 250 ppm 미만, 예컨대 약 100 ppm 미만의 부식 금속을 포함한다.

[0064] III. 공정 대규모화

[0065] 상기에 참고된 방법은 관련 기술 분야의 당업자에 의해서 적용되는 바와 같은 공정 화학의 원리 및 기술을 사용하여 배치식 또는 연속식의 분취(preparative), 파일롯(pilot)- 또는 대규모 제조를 위해서 추가로 개질 및 최적화될 수 있다. 이러한 원리 및 기술은 예를 들어, 본 명세서에 참고로 포함된 문헌[*Practical Process Research & Development* (2012)]에 교시되어 있다.

[0066] IV. 정의

[0067] 화학 기와 관련하여 사용되는 경우, "할라이드"는 단일 음전하를 갖는 음이온으로서 제형화된 할로젠 원자 또는 할로젠 원자를 함유하는 화합물을 의미한다. 일부 구현예에서, 할로젠 원자는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 또는 아이오다이드이다.

[0068] 하기 기 및 부류의 경우, 하기 삽입 아래 첨자가 하기와 같이 기/부류를 추가로 정의한다: "(Cn)"은 기/부류에서 탄소 원자의 실제 수(n)를 정의한다. "(C≤n)"은 해당 기에 대해서 가능한 적은 최소 수와 함께, 기/부류에 존재할 수 있는 탄소 원자의 최대 수(n)를 정의하고, 예를 들어, 기 "알케닐(C≤8)" 또는 부류 "알켄(C≤8)"에서 탄소 원자의 최소 수는 2개라고 이해된다. 예를 들어, "알콕시(C≤10)"는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 이들 알콕시 기를 지정한다. (Cn-n')는 기에서 최소(n) 및 최대 수(n') 둘 모두를 정의한다. 유사하게, "알킬(C2-10)"은 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 이들 알킬 기를 지정한다.

[0069] 용어 "알킬"은, "치환된" 수식어와 함께 사용되지 않은 경우, 부착 지점, 선형 또는 분지형, 시클로-, 환형 또는 비환형 구조로서 탄소 원자를 갖고, 탄소 및 수소 이외의 원자를 갖지 않는 일가 포화 지방족 기를

지칭한다. 따라서, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 시클로알킬은 결합 지점을 형성하는 탄소 원자가 또한 하나 이상의 비-방향족 고리 구조의 구성원인, 알킬의 하위세트이고, 여기서 시클로알킬 기는 탄소 및 수소 이외의 다른 어떤 원자라도 이루어지지 않는다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 이 용어는 고리 또는 고리계에 부착된 하나 이상의 알킬 기(탄소 수 제한을 허용함)의 존재를 배제하지 않는다. 용어 "알칸디일"은, "치환된" 수식어 없이 사용되는 경우, 부착 지점(들), 선형 또는 분지형, 시클로-, 환형 또는 비환형 구조로서 하나 또는 2개의 포화 탄소 원자(들)를 갖고, 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합을 갖지 않고, 탄소 및 수소 이외의 원자를 갖지 않는 이가 포화 지방족 기를 지칭한다. 알켄디일 기는 지방족이지만, 두 단부에서 연결되는 경우, 이 기는 방향족 구조의 형성을 배제하지 않는다는 것이 주목된다. 이들 용어 중 임의의 것이 "치환된" 수식어와 함께 사용되는 경우, 하나 이상의 수소 원자는 독립적으로 -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CN, -SH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)NH<sub>2</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, 또는 -S(O)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>에 의해서 독립적으로 대체되어 있다. 용어 "할로알킬"은 치환된 알킬의 하위세트이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 할로 기로 치환되어 있고, 탄소, 수소 및 할로겐이 아닌 어떤 다른 원자도 존재하지 않는다. 기, -CH<sub>2</sub>Cl은 할로알킬의 비제한적인 예이다. 용어 "플루오로알킬"은 치환된 알킬의 하위세트이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 플루오로- 기로 치환되어 있고, 탄소, 수소 및 불소가 아닌 어떤 다른 원자도 존재하지 않는다.

[0070] 상기에 정의된 바와 같은 용어 "알킬"에 유사하게, 다른 화학기가 하기에 나타낸 설명과 함께 IUPAC 명명법에 따라서 정의된다. 용어 "알케닐"은 부착 지점, 선형 또는 분지형 비환형 구조로서 탄소 원자를 갖고, 적어도 하나의 비방향족 탄소-탄소 이중 결합을 갖고, 어떤 탄소-탄소 삼중 결합도 갖지 않고, 탄소 및 수소 이외의 어떤 원자도 갖지 않는 일가 불포화 지방족기를 지칭한다. 용어 "아릴"은 부착 지점으로서 방향족 탄소 원자를 갖는 일가 불포화 방향족 기를 지칭하고, 여기서 탄소 원자는 하나 이상의 6-원 방향족 고리 구조의 부분을 형성하고, 고리 원자는 탄소이고, 기는 탄소 및 수소 이외의 어떤 원자라도 이루어지지 않는다. 하나를 초과하는 고리가 존재하는 경우, 고리는 융합 또는 비융합될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 이 용어는 제1 방향족 고리 또는 존재하는 임의의 추가적인 방향족 고리에 부착된 하나 이상의 알킬 또는 아르알킬 기(탄소 수 제한을 허용함)의 존재를 배제하지 않는다. 용어 "아르알킬"은 일가 기 -알칸디일-아릴을 지칭하고, 여기서 이들 용어 알칸디일 및 아릴은 각각 본 명세서의 정의 및 IUPAC 명명법과 일관되는 방식으로 사용된다. 용어 "헤테로아릴"은 부착 지점으로서 방향족 탄소 원자 또는 질소 원자를 갖는 일가 방향족 기를 지칭하고, 여기서 탄소 원자 또는 질소 원자는 하나 이상의 방향족 고리 구조의 일부를 형성하고, 고리 원자 중 적어도 하나는 질소, 산소 또는 황이고, 헤테로아릴 기는 탄소, 수소, 방향족 질소, 방향족 산소 및 방향족 황 이외의 어떤 원자라도 이루어지지 않는다. 하나를 초과하는 고리가 존재하는 경우, 고리는 융합 또는 비융합될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 이 용어는 방향족 고리 또는 방향족 고리계에 부착된 하나 이상의 알킬, 아릴, 및/또는 아르알킬 기(탄소 수 제한을 허용함)의 존재를 배제하지 않는다. 이들 용어 중 임의의 것이 "치환된" 수식어와 함께 사용되는 경우 하나 이상의 수소 원자는 독립적으로 -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CN, -SH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)NH<sub>2</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, 또는 -S(O)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>에 의해서 독립적으로 대체되어 있다. 화학 기 상의 접미사 "디일"은 그 화학 기의 이가 기 형태를 지칭한다.

[0071] 용어 "알콕시"는, "치환된" 수식어와 함께 사용되지 않은 경우, 기 -OR을 지칭하고, 여기서 R은 알킬이고, 이 용어는 상기에 정의된 바와 같다. 용어 "시클로알콕시" "알케닐옥시" "아릴옥시" "아르알콕시" 및 "헤테로아릴옥시"는, 수식어와 함께 사용되지 않은 경우, -OR로서 정의된 기로 지칭하고, 여기서 R은 각각 시클로알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬 및 헤테로아릴이다. 용어 "알콜"은 상기에 정의된 바와 같은, 알칸에 상응하고, 여기서 수소 원자 중 적어도 하나는 히드록시 기로 대체되어 있다. 용어 "에테르"는 상기에 정의된 바와 같은, 알칸에 상응하고, 여기서 수소 원자 중 적어도 하나는 알콕시 시로 대체되어 있다. 용어 "에스테르"는 일반 화학식 RC(O)R'의 기에 상응하고, 여기서 R은 알킬 기이고, R'는 알콕시 기이다. 용어 "카복실산"은 일반 화학식 RC(O)OH의 기에 상응하고, 여기서 R은 알킬 기이다. 이들 용어 중 임의의 것이 "치환된" 수식어와 함께 사용되는 경우, 하나 이상의 수소 원자는 독립적으로 -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CN, -SH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)NH<sub>2</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, 또는 -S(O)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>에 의해서 독립적으로 대체되어 있다.

[0072] 용어 "포스핀 옥시드"는, "치환된" 수식어와 함께 사용되지 않은 경우, 화학식 O=PR<sub>3</sub> 또는 디포스핀 옥시드(이 용어는 하기에 정의되어 있음)의 화합물을 지칭하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬,

알케닐, 아릴, 아르알킬, 또는 헤테로아릴(이들 용어는 상기에 정의되어 있음)이다. 비제한적인 예는 OPMe<sub>3</sub>(트리메틸포스핀 옥시드) 및 PPh<sub>3</sub>O(트리페닐포스핀 옥시드를 포함한다). 용어 "디포스핀 옥시드"는, "치환된" 수식어와 함께 사용되지 않은 경우, 화학식 R<sub>2</sub>-P(O)-L-P-R<sub>2</sub> 또는 R<sub>2</sub>-P(O)-L-P(O)-R<sub>2</sub>의 화합물을 지칭하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, 또는 헤테로아릴이고, 여기서 L은 알칸디일, 시클로알칸디일, 알켄디일, 아렌디일, 아르알칸디일, 또는 헤테로아렌디일을 비롯한 이가 기이다. 용어 "포스핀 옥시드"는 또한 미국 특허 출원 공개 제2006/0173212호에 기술된 포스핀의 산화물을 포함한다. 이들 용어 중 임의의 것이 "치환된" 수식어와 함께 사용되는 경우, 하나 이상의 수소 원자는 독립적으로 -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CN, -SH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)NH<sub>2</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, 또는 -S(O)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>에 의해서 독립적으로 대체되어 있다.

- [0073] 단수 표현의 사용은, 청구범위 및/또는 명세서에서 용어 "포함하는"과 함께 사용되는 경우, "하나"를 의미할 수 있지만, 이것은 또한 "하나 이상", "적어도 하나" 및 "하나 또는 하나 초과"의 의미와 일치한다.
- [0074] 본 출원 전체에서, 용어 "약"은 값이 장치에 대한 오류의 변동을 포함하는 것을 나타내도록 사용되고, 방법은 그 값 또는 연구 대상 사이에 존재하는 변동을 측정하기 위해서 사용된다. 용어 "약"은 예폭시화 공정 조건의 문맥에서 사용되는 경우 조건의 자연적 변동을 의미하도록 사용되고, 측정치의 ± 5%의 변동을 나타낸다. 일부 구현예에서, 변동은 측정치의 ± 1%이다.
- [0075] 용어 "포함한다", "갖는다" 및 "포괄하다"는 개방적 연결 동사이다. 이들 동사 중 하나 이상의 임의의 형태 또는 시제, 예컨대 "포함한다", "포함하는", "갖는다", "갖는", "포괄하다" 및 "비롯한" 또한 개방형이다. 예를 들어, 하나 이상의 단계를 "포함하는", "갖는" 또는 "포괄하는" 임의의 방법은 단지 이들 하나 이상의 단계를 포함하는 것으로 제한되지 않고, 또한 열거되지 않은 단계를 포함한다.
- [0076] 용어 "부식성 금속" 및 "부식 금속"은 본 출원의 맥락에서 사용되는 바와 같이 이온 교환 수지에 결합하는 유출물 스트림 중의 전이 금속을 포함한다. 일부 양태에서, 두드러진 부식 금속은 니켈, 철, 몰리브데넘 및 크롬이지만, 다른 금속의 존재가 또한 생각된다. 일부 구현예에서, 낮은 수준의 부식 금속을 함유하는 반응 혼합물은 2 ppt 미만의 니켈, 구리, 몰리브데넘, 및 크롬 및 이들의 조합물을 함유하는 반응 혼합물이다. 다른 구현예에서, 니켈, 철, 몰리브데넘, 및/또는 크롬의 양은 1 ppt 미만이다.
- [0077] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "아이오다이드 공급원"은 음이온 중 적어도 하나가 아이오다이드인 무기 화합물 또는 아이오다이드화 알킬, 예컨대 아이오다이드화 메틸 또는 아이오다이드화 헥실이다. 일부 구현예에서, 무기 화합물은 무기 아이오다이드, 예컨대 아이오다이드화 금속 또는 아이오다이드화 수소이다. 아이오다이드화 금속의 일부 비제한적인 예는 아이오드화 나트륨, 아이오드화 칼륨, 또는 아이오다이드화 리튬이다. 일부 구현예에서, 무기 아이오다이드는 또한 아이오다이드화 수소/아이오다이드화 수소산을 포함한다.
- [0078] "방법"은 최종 생성물, 결과 또는 결과물을 유발하는 일련의 하나 이상의 단계이다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 단어 "방법"은 단어 "공정"과 상호 교환 가능하게 사용된다.
- [0079] 본 출원의 맥락에서 사용되는 용어 "생성물 스트림"은 추가로 정제되어 반응 촉매, 공-촉매, 또는 부산물이 제거된 카르보닐화 반응의 생성물 산물을 지칭한다. 일부 구현예에서, 반응기 스트림은 하나 이상의 정제 또는 분리 단계를 통해서 통과된 것이다. 일부 구현예에서, 생성물 스트림은 최종 할라이드 제거 단계를 제외하고 정제된 것이다.
- [0080] 용어 "반응기 스트림" 또는 "반응기 유출물"은 반응기의 산물을 지칭하도록 본 출원에서 상호 교환 가능하게 사용된다. 일부 구현예에서, 이 용어는 카르보닐화 공정에 적용된 후 분리 또는 정제 공정을 통해서 통과한 산물을 지칭한다.
- [0081] 상기 정의는 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 문헌에서의 임의의 상충하는 정의(들)를 대체한다. 그러나, 특정 용어가 정의된 사실은 정의되지 않은 임의의 용어가 명확하지 않다는 것을 나타내는 것으로 간주되지 않아야 한다. 그 보다는, 사용된 모든 용어는 당업자가 범주를 인지하고, 본 기술을 실시하는 정도로 본 개시 내용에 기술되어 있다고 여겨진다.
- [0082] V. 실시예
- [0083] 하기 실시예는 본 개시 내용의 특정 구현예를 설명하기 위해서 포함된다. 관련 기술 분야의 당업자는 하기 실시예에 개시된 기법이 기술의 실시에서 명확하게 기능하도록 발견된 기법을 나타낸다는 것을 인식해야 한다. 그러

나, 본 개시 내용에 비추어, 관련 기술 분야의 당업자는 개시된 구체적인 구현예에서 다수의 변화가 행해질 수 있고, 기술의 사상 및 범주를 벗어나지 않으면서 유사하거나 비슷한 결과를 여전히 획득할 수 있다는 것을 인식한다.

[0084] 실시예 1: 은 적재된 수지의 제조

[0085] A. Amberlyst™ 15 상의 14.2 wt% Ag의 제조

[0086] 산화은(5.387 g)을 2 리터(L) 플라스크에 넣고, 이어서 빙초산(600 mL) 및 물(600 mL)을 첨가하였다. 교반하면서, 슬러리를 50℃로 서서히 가열하였고, 완전한 용해가 일어나서, 용액이 무색이었을 때까지 그 온도에서 유지시켰다. 교반을 계속하면서, Amberlyst™ 15(무수)(30.002 g)를 서서히 첨가하고, 이어서 추가로 3시간 동안 교반하였다. 고온을 유지하면서 함침된 수지를 여과하고, 이어서 50℃ 물 3회 분획으로 세척하였다. 이어서, 수지를 주변 온도에서 공기 중에서 밤새 건조시켰다. XRF 분석은 실제 적재량이 14.2 wt% Ag였음을 나타내었다.

[0087] 실시예 2: 아이오다이드 제거 시험

[0088] A. 아이오다이드화 핵실 농도 측정

[0089] 아세트산 중의 아이오다이드화 핵실 농도를 전자 포획 검출기(ECD)를 사용하여 기체 크로마토그래피(GC)에 의해서 측정하였다. 중량 측정 방식으로 제조된 스톱 용액의 희석에 의해서 61.4, 12.3 및 6.1 ppm의 보정 표준품을 제조하였다.

[0090] B. 실험 설명

[0091] 아이오다이드 제거 장치는 내경이 0.43"인 자켓이 구비된 칼럼으로 이루어졌다. 아이오다이드 제거 수지를 유리 솜 및 탄화규소가 있는 칼럼에 유지시켰다. 고온 오일을 자켓이 구비된 컬럼의 자켓을 통해서 펌핑하여 125°F의 내부 온도를 유지시켰다. 아세트산 중의 아이오다이드화 핵실(50 ppm)을 시간 당 12층 부피의 속도로 칼럼을 통해서 펌핑하였다. 절연처리되지 않은 튜빙을 통해서 통과시키고, 주변 온도로 냉각시킨 후, 층으로부터의 유출물을 주기적으로 샘플링하고, 아이오다이드화 핵실 농도에 대해서 분석하였다.

[0092] C. 빙초산으로부터 유기 아이오다이드를 제거하기 위해서 상업적으로 사용되는 은 농도를 갖는 Amberlyst™ 15 기재 수지

[0093] 실시예 1에서 제조된 수지를 사용하여 상기에 기술된 바와 같이 아이오다이드화 핵실을 제거하였다. 수지 층을 260시간 동안 작동시킨 후 유출물 중의 아이오다이드화 핵실 농도가 10 ppb를 초과하였다.

[0094] D. 높은 은 농도를 갖는 Amberlyst™ 15 기재 수지

[0095] 23.5 wt% Ag의 농도를 갖는 Amberlyst™ 15(무수)로 이루어진 시판 수지를 사용하여 실시예 2, 부분 B에 기술된 바와 같이 아이오다이드화 핵실을 제거하였다. 층을 425시간 동안 작동시킨 후, 아이오다이드화 핵실 농도가 10 ppb를 초과하기 시작하였다.

[0096] \* \* \* \* \*

[0097] 본 명세서에 개시되고, 청구된 화합물, 작물 및 방법 모두는 본 개시 내용에 비추어 과도한 실험 없이 수행 및 실시될 수 있다. 본 기술의 화합물, 작물 및 방법이 특정 구현예와 관련하여 기술되어 있지만, 본 개시 내용의 개념, 사상 및 범주를 벗어나지 않으면서 화합물, 작물 및 방법에, 뿐만 아니라 본 명세서에 기술된 방법의 단계 또는 단계의 순서에서 변형이 행해질 수 있다는 것은 관련 기술 분야의 당업자에게 자명할 것이다. 보다 구체적으로, 화학적으로 관련된 특정 작용제는 본 명세서에 기술된 작용제로 치환될 수 있지만, 동일하거나 유사한 결과가 달성될 것이라는 것이 자명할 것이다. 관련 기술 분야의 당업자에게 자명한 이러한 모든 유사한 치환 및 개질은 청구범위에 의해서 정의된 바와 같은 기술의 사상, 범주 및 개념에 포함된다고 생각된다.