



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C07C 51/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년06월20일 10-0730524 2007년06월14일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7016506	(65) 공개번호	10-2002-0025083
(22) 출원일자	2001년12월22일	(43) 공개일자	2002년04월03일
심사청구일자	2005년06월21일		
번역문 제출일자	2001년12월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR2000/001706	(87) 국제공개번호	WO 2000/78700
국제출원일자	2000년06월21일	국제공개일자	2000년12월28일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 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, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

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

(30) 우선권주장                      99/07916                      1999년06월22일                      프랑스(FR)

(73) 특허권자                      아세텍스 쉬미  
프랑스 에프-92205 웨일리 쉬르 센느 아브뉴 뒤 제네랄 드 골 164 비스

(72) 발명자                      띠에보 다니엘  
프랑스 에프-64230 레스까르 앙빠쓰 장 라신느 1

    빠뚜와스 까를  
프랑스 에프-68400 리에디생 뒤 데 비올레뜨 28

    라예이용 리즈  
프랑스 64170 락끄 오드쥬 슈망 뒤 브아 데르뜨

마상 다니엘  
프랑스 에프-64110 쥐랑콩 뒤 뵘에르 드 꾸베르땡 9

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌  
WO 97/35828

심사관 : 김용

전체 청구항 수 : 총 22 항

**(54) 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트 제조시의 촉매의안정성 향상 및/또는 실활 방지 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트 제조 공정에서의 촉매의 안정성 향상 및/또는 실활 방지 방법으로서, 반응 단계로 칭해지는 제 1 단계에서는, 일산화탄소, 및 하나 이상의 할로젠화 촉진제와 하나 이상의 이리듐계 촉매 화합물을 포함하는 촉매계의 존재 하에, 한 가지 이상의 메틸 포르메이트 이성화 반응이 액체상에서 수행되고; 플래쉬(flash) 단계로 칭해지는 제 2 단계에서는, 제 1 단계에서 유래한 반응 매질이 플래쉬 분리기로 불리우는 분리기에서 부분적으로 기화되는 것을 포함하는 공정에 관한 것이다. 본 발명은, 상기 플래쉬 분리기에서 유래한 비기화 액체 분획 중 포름산 및 메틸 포르메이트 전체 함량을 상기 액체 분획의 1 중량% 이상, 바람직하게는 상기 액체 분획에 대하여 1 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 30 중량% 로 유지시키는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 상기 향상을 포함하는 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 완전한 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은, 반응 영역에서의 특히 낮은 물 함량 및 특히 낮은 일산화탄소 압력의 존재 하에서조차도, 증가된 안정성의 촉매계로써 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 제조를 가능하게 하며, 특히, 제 1 단계에 메탄올의 카르보닐화 반응이 추가로 포함되는 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 제조 공정에 적용가능하다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

반응 단계로 칭해지는 제 1 단계에서는, 일산화탄소, 및 할로젠화 촉진제와 이리듐계 촉매 화합물을 포함하는 촉매계의 존재 하에, 메틸 포르메이트 이성화 반응이 액체상에서 수행되고, 플래쉬 (flash) 단계로 칭해지는 제 2 단계에서는, 제 1 단계에서 유래한 반응 매질의 부분 기화가 플래쉬 분리기로 칭해지는 분리기 내에서 수행되는, 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트 제조 공정에서의 촉매의 안정성 향상 및/또는 실활(deactivation) 방지 방법으로서, 상기 플래쉬 분리기에서 유래한 비기화 액체 분획 중 포름산 및 메틸 포르메이트 전체 함량을 상기 액체 분획에 대하여 1 내지 50 중량%로 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 연속적으로 실시하는 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 제조 공정에 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3.**

메틸 포르메이트 이성화 반응이, 일산화탄소, 및 할로젠화 촉진제와 이리듬계 촉매 화합물을 포함하는 촉매계의 존재 하에 액체상에서 수행되는, 반응 단계로 칭해지는 제 1 단계, 및 제 1 단계에서 유래한 반응 매질의 부분 기화가 플래쉬 분리기로 칭해지는 분리기 내에서 수행되는, 플래쉬 단계로 칭해지는 제 2 단계를 포함하는, 아세트산 및/또는 메틸 포르메이트의 제조 방법으로서, 상기 플래쉬 분리기에서 유래한 비기화 액체 분획 중 포름산 및 메틸 포르메이트의 전체 함량을 상기 액체 분획의 1 내지 50중량%로 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 단계가 메탄올 카르보닐화 반응을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 액체 분획 중 물의 함량은 플래쉬로부터 유래한 상기 액체 분획에 대하여 5 중량% 미만으로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 물 함량은 플래쉬로부터 유래한 액체 분획에 대하여 0.5 중량% 미만으로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부분 기화의 제 2 단계에 이어, 상기 부분 기화 단계에서 유래한 기화 분획으로부터 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트를 정제 및 회수하는 제 3 단계가 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8.

제 7 항에 있어서, 정제 및 회수의 제 3 단계에서, 증류 칼럼의 하부 내로 메탄올을 주입하고, 칼럼의 기저부에서 정제 아세트산을, 그리고 칼럼의 헤드에서 메탄올 및 메틸 포르메이트 혼합물을 제거함으로써, 반응성 증류에 의해 아세트산으로부터 포름산이 분리되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 할로젠화 촉진제는 제 1 단계의 반응 매질 중 20 중량% 이하의 농도로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 포름산의 함량은 제 1 단계의 반응 매질 중 15 중량% 미만의 값으로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 메틸 포르메이트의 함량은 제 1 단계의 반응 매질 중 20 중량% 미만의 값으로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 메틸 아세테이트의 함량은 제 1 단계의 반응 매질 중 40 중량% 미만의 값으로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 아세트산의 함량은 제 1 단계의 반응 매질 중 25 중량% 이상의 값으로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할로겐화 촉진제는 요오드화 화합물 및 그의 전구체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15.

제 14 항에 있어서, 할로겐화 촉진제는 요오드, 메틸 요오다이드, 요오드화수소산 및 아세틸 요오다이드로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16.

제 15 항에 있어서, 할로겐화 촉진제는 메틸 요오다이드인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매계가 로듐계 촉매 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 화합물(들)의 전체 농도는 제 1 단계의 반응 매질 중 0.1 내지 100 mmol/l인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 19.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 매질에 가용성인 이온성 화합물 형태의 요오다이드가 제 1 단계의 반응 매질 중에 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 20.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 단계에서, 온도는 150 내지 250℃로 유지되고, 압력은 0 내지  $200 \cdot 10^5$  절대 Pa의 값으로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 21.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 부분 기화 단계에서, 온도는 80 내지 200℃로 유지되고, 압력은 0 내지  $20 \cdot 10^5$  절대 Pa 로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 22.

제 3 항에 있어서, 연속적으로 실시하는 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 제조 공정에 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 명세서

본 발명의 목적은, 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트 제조 공정에서의 촉매의 안정성 향상 및/또는 실활 방지 방법과, 이 방법을 포함하는 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 완전한 제조 방법이다.

더욱 구체적으로는, 본 발명의 목적은, 하나 이상의 할로젠화 촉진제 및 하나 이상의 이리듐계 화합물을 포함하는 촉매계의 존재 하에, 메틸 포르메이트의 이성화 및 임의로는 메탄올의 카르보닐화에 의해 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트를 제조하는 공정의 경우, 촉매의 안정성 향상 및/또는 촉매의 실활 방지를 가능하게 하는 향상된 방법이다.

또한, 본 발명은 이러한 안정화 방법이 특히 유리한 방식으로 적용되는 특정 조건에 관한 것이다.

아세트산 및/또는 메틸 아세테이트를 수득하는 각종 수단이 공지되어 있으며, 산업적으로 이용되고 있다. 이들 중에서도, 균일한 촉매계의 존재 하에서, 반응물 중의 하나인 일산화탄소의 압력 하에, 액체상에서 수행되는 메탄올의 카르보닐화 반응이 대표적이다. 아세트산을 수득하는 다른 수단은 메틸 포르메이트의 이성화를 수행하는 것으로 이루어진다. 이 반응은 그 자체가 통상적으로 균일상에서 촉매계의 존재 하에 수행된다. 마지막으로, 또다른 방법에 따르면, 메탄올의 카르보닐화 및 메틸 포르메이트의 이성화가 동시에 수행된다.

로듐을 사용한 카르보닐화 방법은 산업적으로 이용되는 공지된 방법으로, 예컨대, 미국 특허 US 3,769,329 및 US 3,813,428 과 같은 다수의 논문 및 특허의 주제이었다.

유럽 특허 EP 618 183 및 EP 618 184 와, 유럽 특허 EP 785 919 및 EP 759 022 에는, 이리듐계의, 필요한 경우, 로듐을 추가로 포함하는 촉매계의 존재 하에서의 카르보닐화 방법이 기재되어 있다.

현재 산업적으로 이용되고 있는 이리듐 및 루테튬을 사용한 카르보닐화 방법은 유럽 특허 EP 643 034 에 기재되어 있다.

보다 최근에는, 이리듐 존재 하에서의 메틸 포르메이트 이성화 반응으로 이루어진 새로운 수득 수단이 프랑스 특허 FR 2,746,794 및 국제 출원 WO 97/35829 에서 제안되었다.

마찬가지로, 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 제조 방법이 특허 FR 2,746,795 및 국제 출원 WO 97/35828 에서 제안되었는데, 이 방법은 메틸 포르메이트 이성화 반응 및 메탄올 카르보닐화 반응을 동시에 이용한다.

상기의 다양한 아세트산 제조 공정은 통상적으로 3 개의 영역을 본질적으로 포함하는 설비 내에서 연속적으로 수행된다. 제 1 영역은 반응 영역 그 자체에 상응하는 것으로, 이 영역은 카르보닐화 및/또는 이성화가 액체상에서 수행되는 가압된 반응기를 포함한다. 제 2 영역은 형성된 산을 분리하기 위한 영역으로 이루어진다. 이 작업은, 압력이 반응기 내에서보다 더 낮게 유지되는 플래쉬(flash) 장치로 불리우는 장치 내에서 반응 혼합물의 부분 기화에 의해 수행된다. 이어서, 기화된

부분은 아세트산이 정제되는 제 3 영역으로 전달된다. 상기 영역은, 예를 들어, 생성된 아세트산을 물, 반응물 및 부산물로부터 분리하는 각종 증류 칼럼을 포함한다. 혼합물 중, 기화 영역으로부터 추출되는 액체의 형태로 존속하며 특히 촉매를 포함하는 부분은 반응기로 재순환된다.

아세트산 및/또는 메틸 아세테이트 제조 설비의 제 2 영역은 통상적으로 촉매가 실활 및/또는 침전되는 지점이며, 이는 상기 기술된 방법 중에서 어떠한 방법이 사용되건 간에 존재한다는 것이 당업자에게 알려져 있다.

이러한 현상은 통상적으로 상기 영역에서 지배적인 낮은 일산화탄소 압력으로 인해 야기되며, 상기 현상은 낮은 물 함량으로 인해 두드러지게 된다. 미국 특허 US 5,237,097 에서 제안된 해결책은, 플래쉬로의 액체 공급물 내로 일산화탄소를 도입하여, 플래쉬 내에서 상기 성분의 충분한 분압이 유지되게 하는 것으로 이루어진다.

프랑스 특허 FR 2,726,556 및 국제 출원 WO 96/14286 에는, 플래쉬에서 유래한 액체 분획 내로 일산화탄소를 주입하여, 반응기로 재순환된 촉매를 재활성화하는 방법이 기재되어 있다.

유럽 특허 EP 0 616 997 및 대응 유럽 분할출원 EP 0 786 447 에는, 이리듐으로 촉매되는 카르보닐화에 의한 아세트산 제조 방법의 개선책이 제안되어 있으며, 상기 개선책은 플래쉬에서 유래한 액체 분획 중 물 함량을 0.5 중량% 초과로 유지시켜, 이 분획 중에 존재하는 촉매를 안정화시키는 것으로 이루어져 있다.

선행 기술은, 이리듐으로 촉매되는, 메틸 포르메이트의 이성화 및 임의로는 메탄올의 카르보닐화 공정에 의한 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 제조 방법에 있어서의 촉매 안정화에 관련된 개선책을 제안하고 있지는 않다.

매우 놀랍게도, 본 발명의 발명자들은 이제, 플래쉬에서 유래한 액체 분획 중 포름산 및 메틸 포르메이트의 전체 함량을 충분히 유지시킴으로써 촉매의 실활 및 불안정화 문제점을 해결할 수 있으며, 비록 지금까지는 비교적 높은 물 함량, 그리고 어떤 경우에서든 0.5 % 초과 물 함량이 촉매의 안정성을 보증하기 위해서 필요하다고 당업자는 여겼지만, 설비 중의 상기 부분 내의 특히 낮은 물 함량의 존재 하에서도, 그리고 비기화 액체 분획에 대해 0.5 중량% 미만의 물 함량에서조차도, 그리고 매질 중에 일산화탄소가 거의 존재하지 않아도 상기 문제점을 해결할 수 있으며, 최소 일산화탄소 함량으로 촉매를 안정화시킬 수 있음을 발견하였다.

따라서, 본 발명은, 첫 번째 목적에 따르면, 이리듐계 촉매계를 이용한, 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트 제조 공정에 적용될 수 있는 개선책에 관한 것으로, 이 개선책은 촉매의 안정성 향상 및/또는 실활 방지를 위한 것이다.

본 안정화 방법은, 반응 매질 및 플래쉬 영역 모두에서 물 함량을 상당히 저하시킬 수 있으며, 이는 형성된 생성물의 부가적인 회수 단계에서의 비용 절감을 가능하게 하기 때문에, 경제적인 관점에서 무시할 수 없는 잇점을 준다. 이와 같이, 상기한 촉매 안정화는, 촉매를 안정시키고자 하는 개선책을 포함하며, 또한 그에 따라 특히 감소된 물 함량을 사용하는, 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 향상된 제조 방법의 조건을 정의할 수 있게 하였다.

따라서, 본 발명은, 두 번째 측면에 있어서, 촉매의 안정화 및 물 농도 모두에 관해 만족스러운 조건 하에서의 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 완전한 제조 방법에 관한 것으로, 이는 현존하는 방법과 관련하여 경제적인 관점에서 이중 잇점을 준다.

더욱 구체적으로는, 상기 첫 번째 측면에 있어서, 본 발명은 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트 제조 공정에서의 촉매의 안정성 향상 및/또는 실활 방지 방법에 관한 것인데, 상기 공정에 따르면, 반응 단계로 칭해지는 제 1 단계에서는, 일산화탄소, 및 하나 이상의 할로겐화 촉진제와 하나 이상의 이리듐계 촉매 화합물을 포함하는 촉매계의 존재 하에, 한 가지 이상의 메틸 포르메이트 이성화 반응이 액체상에서 수행되고, 플래쉬 단계로 칭해지는 제 2 단계에서는, 제 1 단계에서 유래한 반응 매질의 부분 기화가 플래쉬 분리기로 칭해지는 분리기 내에서 수행된다. 이러한 방법에 있어서, 상기 플래쉬 분리기에서 유래한 비기화 액체 분획 중, 포름산 및 메틸 포르메이트 전체 함량은 상기 액체 분획의 1 중량% 이상, 바람직하게는 상기 액체 분획에 대하여 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량% 로 유지된다.

또한, 본 발명은, 상기 두 번째 측면에 있어서, 한 가지 이상의 메틸 포르메이트 이성화 반응이, 일산화탄소, 및 하나 이상의 할로겐화 촉진제와 하나 이상의 이리듐계 촉매 화합물을 포함하는 촉매계의 존재 하에 액체상에서 수행되는, 반응 단계로 칭해지는 제 1 단계, 및 제 1 단계에서 유래한 반응 매질의 부분 기화가 플래쉬 분리기로 칭해지는 분리기 내에서 수행되는, 플래쉬 단계로 칭해지는 제 2 단계를 포함하는, 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 완전한 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법에 따르면, 상기 플래쉬 분리기에서 유래한 비기화 액체 분획 중에서 포름산 및 메틸 포르메이트의 전체 함량이 상기 액체 분획의 1 중량% 이상으로 유지된다.

본 방법에 따르면, 플래쉬에서 유래한 액체 분획 중의 물 함량은 플래쉬에서 유래한 상기 액체 분획에 대하여 유리하게는 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 미만으로 유지된다.

상기한 촉매의 안정화 및 활성 유지 방법 뿐만 아니라, 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트 제조를 위한 본 방법 또는 기타 방법에 대한 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 완전한 제조 방법은, 반응 단계에서 수행되는 반응이, 일산화탄소, 및 하나 이상의 할로겐화 촉진제 및 하나 이상의 이리듬계 촉매 화합물을 포함하는 촉매계의 존재 하의 메틸 포르메이트의 액체 상 이성화 반응을 반드시 포함한다.

그러나, 본 발명의 두 가지 측면 중 각각의 유리한 변형에 따르면, 이러한 메틸 포르메이트 이성화 반응은 메탄올 카르보닐화 반응과 동시에 수행되며, 이러한 메탄올의 카르보닐화는 반응 단계에 도입된 일산화탄소의 소비에 의해 입증가능하다.

다른 유리한 변형에 따르면, 본 발명의 촉매의 안정화 및 활성 유지 방법은 플래쉬에서 유래한 액체 분획 중의 물 함량 제어에 의해 달성된다. 상기 함량은 플래쉬에서 유래한 상기 액체 분획에 대하여 유리하게는 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만으로 유지된다.

상기한 바와 같이, 플래쉬에서 유래한 액체 분획 중 물 함량을 0.5 중량% 미만으로 유지함으로써, 매우 유리한 촉매 안정성 결과를 얻는 것도 가능하다.

본 발명의 특히 유리한 변형에 따르면, 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 제조 방법은, 반응 단계로 칭해지는 제 1 단계 및 플래쉬 단계로 칭해지는 제 2 단계에 덧붙여, 부분 기화 단계에서 유래한 기화 분획으로부터의 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 정제 및 회수 단계로 칭해지는 제 3 단계를 이용한다.

이 단계 동안, 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트는 당업자에게 공지된 각종 수단에 의해 물, 포름산과 같은 경량 화합물로부터 분리된다.

본 발명의 특히 유리한 변형에 따르면, 포름산은, 증류 칼럼의 하부 내로 메탄올을 주입하고, 칼럼의 기저부에서 정제 아세트산을, 그리고 칼럼 헤드에서 메탄올 및 메틸 포르메이트 혼합물을 제거함으로써, 반응성 증류에 의해 아세트산으로부터 분리된다.

이하의 기술에서, 촉매의 안정화 및/또는 활성 유지 방법, 및 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 완전한 제조 방법 모두에 적용되는 조건인, 반응 매질 및 플래쉬에서 유래한 액체 매질 모두에 특히 유리한 조건을 정의하는 것에 주목해야한다.

이하의 기술에 있어서, 달리 나타내지 않는 한, 용어 <<반응>>은 반응 영역에서 일어나는 반응 전체를 의미하는 것으로 이해되는데, 물론 이 개념은 반응 영역에 존재하는 이성화 반응 및 임의로는 카르보닐화 반응과, 모든 평형상태를 포함한다.

따라서, 특히, 용어 <<반응 온도>>는 상기 반응 단계 동안 부여되는 온도를 의미하는 것으로 이해된다.

통상적으로, 반응은 150 내지 250°C의 온도에서 수행된다. 더욱 특히, 반응 온도는 175 내지 210°C 이다. 바람직하게는, 반응 온도는 175 내지 200°C이다.

반응이 통상적으로 수행되는 총 압력은 대기압을 초과한다. 더욱 특히, 총 압력은 유리하게는  $200 \cdot 10^5$  Pa 미만, 바람직하게는  $50 \cdot 10^5$  Pa 이하이다. 압력은 절대 파스칼 (absolute Pascal)로 표현되며, 고온, 즉 반응 온도의 조건 하에서 측정된다.

일산화탄소 분압은 바람직하게는  $0.5 \cdot 10^5$  내지  $15 \cdot 10^5$  Pa 로 유지된다.

반응 매질 중의 포름산 및 메틸 포르메이트의 전체 함량은 유리하게는 반응 혼합물의 1 중량% 이상, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 값으로 유지된다.

이제 촉매계에 대하여 기술한다.

본 발명의 구현 조건 하에서, 반응 매질에 가용성이거나 용해될 수 있는 모든 이리듐 화합물이 사용될 수 있다. 그 예로서, 그리고 제한하고자 함이 없이, 이리듐 금속, 그의 단순 염, 그의 산화물 또는 심지어 그의 배위 착물이 본 발명의 구현에 특히 적절할 수 있다.

이리듐 단순 염으로서, 이리듐 할라이드가 통상적으로 사용된다. 할로젠은 가장 특별하게는 염소, 브롬 또는 요오드에서 선택되며, 후자가 바람직하다. 따라서,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrI}_4$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  와 같은 화합물이 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있다.

$\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  에서 선택되는 산화물이 동등하게 본 발명에 따른 방법에서 편리하게 사용될 수 있다.

가용성 이리듐 배위 착물과 관련하여, 가장 일반적으로 사용되는 화합물은 일산화탄소, 또는 일산화탄소/할로젠 조합물(할로젠은 염소, 브롬, 또는 더욱 특히는 요오드에서 선택됨)에서 선택되는 리간드를 갖는 것이다. 그렇지만, 리간드가, 예를 들어 유기인 화합물 또는 유기질소 화합물에서 선택되는 가용성 이리듐 착물을 사용하는 것도 배제되지는 않는다.

본 발명의 구현에 특히 편리하고 당업자에게 공지된 배위 착물로서는, 제한하고자 하는 의도 없이,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2^- \text{Q}^+$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2^- \text{Q}^+$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^- \text{Q}^+$  을 들 수 있는데, 화학식 중 Q 는 특히 수소,  $\text{NR}_4$  기, 또는  $\text{PR}_4$  기일 수 있으며, 여기서 R 은 수소 또는 탄화수소 라디칼에서 선택된다.

상기 촉매는 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 수득될 수 있다. 따라서, EP 657 386 및 EP 737 103 특허가 본 발명의 구현에 적절한 이리듐계 촉매 용액의 제조에 참조될 수 있다.

본 발명에 따른 반응은, 이리듐 화합물 단독 뿐만 아니라, 추가로 로듐 화합물을 포함하는 촉매계를 사용하여 수행될 수 있다는 것을 주지해야 한다.

이리듐 및 로듐을 기재로 한 화합물은 특허 EP 0 618 183 에 기재되어 있다.

로듐을 포함하는 촉매계가 필요할 경우, 이리듐에 대한 로듐의 원자비는 0.01 내지 99 의 넓은 한도 내에서 다양할 수 있다.

통상적으로, 반응 매질 중의 이리듐의 농도, 필요한 경우, (이리듐+ 로듐)의 농도는 0.1 내지 100 mmol/l, 바람직하게는 1 내지 20 mmol/l이다.

원소 주기율표의 VIII 족 금속에서 선택되는 촉매가 이리듐 또는 이리듐+ 로듐 혼합물의 화합물과 함께 첨가될 수 있다.

전술한 화합물에 덧붙여, 본 발명에 따른 촉매계는 할로젠화 촉진제를 포함한다. 상기 할로젠화 촉진제는 할로젠 단독의 형태, 또는 예컨대 수소, 메틸 라디칼 또는 아세틸 라디칼과 같은 다른 원소와의 조합물의 형태일 수 있다.

할로젠은 통상적으로 염소, 브롬 또는 요오드에서 선택되며, 요오드가 바람직하다.

촉진제로서도 또한 사용될 수 있는 할로젠화 화합물로서, 요오드, 요오드화수소산, 메틸 요오다이드 및 아세틸 요오다이드를 들 수 있다.

바람직하게는, 메틸 요오다이드가 할로젠화 촉진제로서 사용된다.

본 발명의 변형에 따르면, 할로젠화 촉진제는, 부분적으로 또는 전체적으로, 전구체의 형태로 반응 매질 내에 도입된다. 이러한 경우, 상기 전구체는 통상적으로, 전술한 할로젠화 촉진제의 탄화수소 라디칼을, 매질 중에 존재하거나 심지어 이 목적을 위해 도입된 할로젠 또는 특히 할로젠화수소산의 작용 하에, 반응 매질 내에 방출할 수 있는 화합물의 형태이다.

적합한 전구체의 비제한적인 예로서, 메탄올, 디메틸 에테르, 메틸 아세테이트 또는 메틸 포르메이트에서 선택되는 화합물을 들 수 있으며, 이는 단독으로 또는 혼합물로 사용된다.



반응 혼합물 중에 존재하는 할로겐화 촉진제의 양은 유리하게는 상기 혼합물 총 중량에 대해 20 % 이하이다. 바람직하게는, 할로겐화 촉진제의 함량은 15 % 이하이다.

진술한 촉진제가 부분적으로 또는 전체적으로 전구체의 형태로 도입되는 경우, 전구체의 양 또는 촉진제/전구체 혼합물의 양은 진술한 양과 동등한 양이 얻어질 수 있도록 하는 양이다.

반응 매질은, 이들 화합물 외에도, 물, 포름산, 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트 및 아세트산을 하기 정의한 바람직한 중량 비율로 포함하며, 동시에 이 비율이 유지되는 것이 바람직하다.

물 함량은 바람직하게는 반응 매질에 대해 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만이다.

포름산 함량은 바람직하게는 반응 매질의 15 중량% 미만, 바람직하게는 12 중량% 미만이다.

메틸 포르메이트 함량은 바람직하게는 반응 매질에 대해 매질의 20 중량% 미만으로 유지된다.

본 발명의 특정 방식에 따르면, 메틸 아세테이트 함량은 40 중량% 미만, 바람직하게는 20 중량% 미만이다.

아세트산 함량은 반응 매질 중 25 % 이상이다.

본 발명에 따른 촉매의 안정성 향상 및/또는 실활 방지 방법, 및 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트 제조 방법은 반응 매질 중에 가용성인 형태의 요오다이드의 존재 하에 구현될 수 있다. 요오다이드는 그 자체로서 뿐만 아니라 가용성 요오다이드를 형성할 수 있는 화합물의 형태로도 반응 매질에 도입될 수 있다.

<<요오다이드>>는 이온성 화학종, 즉, 공유 요오다이드(특히, 예컨대 할로겐화 촉진제)나 요오드화수소산 중 어느 것도 포함하지 않는 화학종을 의미하는 것으로 이해된다.

따라서, 상기 매질에 도입되는 요오다이드 그 자체는 무기 또는 유기 요오다이드에서 선택된다.

무기 요오다이드로서, 주로 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속의 요오다이드를 들 수 있으며, 후자가 바람직하다. 이들 중에서는, 칼륨 요오다이드, 리튬 요오다이드 및 나트륨 요오다이드를 들 수 있다.

유기 요오다이드로서, 하나 이상의 유기인 기 및/또는 하나 이상의 유기질소 기를 포함하는 유기 화합물을 들 수 있는데, 이들은 요오드계 화합물과 반응하여 이 할로젠을 포함하는 이온성 화학종을 생성한다. 예로서, 테트라페닐포스포늄 요오다이드 및 N-메틸트리에틸암모늄 요오다이드를 들 수 있다.

반응 매질에 가용성인 요오다이드를 형성할 수 있는 화합물로서, 예를 들어, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 카르복실레이트 또는 수산화물, 특히 예컨대, 아세트산리튬, 수산화칼륨 및 수산화나트륨을 들 수 있다.

또한, 요오다이드는 상기한 것 이외의 것에서 유래할 수도 있음을 주지해야 한다.

따라서, 이들 화합물은 촉매 용액 제조에 사용되는 출발 물질 중에 존재하는 불순물인 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 같은 불순물에서 유래할 수 있다.

요오다이드는 심지어 반응 동안에 나타나는 부식 금속에서도 유래할 수 있다.

본 발명에 따른 촉매의 안정성 향상 및/또는 실활 방지 방법, 및 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 제조 방법은 바람직하게는, 수백 ppm 미만, 바람직하게는 200 ppm 미만의 부식 금속 함량의 존재 하에 구현된다. 부식 금속으로는 특히 철, 니켈, 크롬, 몰리브덴 및 지르코늄이 있다. 반응 매질 중의 부식 금속 함량은 예컨대 선택적 침전, 액체-액체 추출 및 이온 교환 수지 상에서의 통과와 같은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 유지된다.

이제 플래쉬 영역에서의 조건에 대하여 기술한다.

온도는 유리하게는 80 내지 200℃로, 총 압력은 0 내지  $20 \cdot 10^5$  절대 Pa 로 유지시킨다.

플래쉬에서 유래한 액체상에 존재하는 화합물은 반응 매질 중에 포함된 상기한 화합물과 동일하다.

본 발명의 주요한 특징은 포름산 및 메틸 포르메이트의 전체 함량을 플래쉬에서 유래한 액체 분획의 1 중량% 이상, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량% 로 유지하는 것에 있다.

플래쉬에서 유래한 비기화 액체 분획에 대한 중량 백분율로 표현하면, 바람직하게는 동시에 유지되는 각종 구성물의 분율은 유리하게는 하기와 같다:

- 할로겐화 촉진제의 함량은 20 % 미만, 바람직하게는 15 % 미만이고,
- 물 함량은 5 % 미만, 바람직하게는 2 % 미만이며, 특히 유리한 구현예에 따르면, 촉매 안정성은 물 함량이 0.5 % 미만일 경우에도 보증되며,
- 포름산의 함량은 15 % 미만, 바람직하게는 12 % 미만이고,
- 메틸 포르메이트 함량은 20 % 미만으로 유지되며,
- 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 메틸 아세테이트 함량은 40 % 미만, 바람직하게는 20 % 미만이고,
- 아세트산 함량은 25 % 이상이다.

플래쉬에서 유래한 비기화 액체 분획은, 요오다이드를 상기 분획에 가용성인 이온성 화합물의 형태로 포함할 수 있다 (반응 매질에 있어서의 그의 설명을 참조).

플래쉬 내에 포함된 일산화탄소의 함량은 0 이 아니다. 일산화탄소는, 반응 매질에서 유래하여, 해체되고 날아가 버리는 CO 의 형태로 기화될 수 있다. 또한, 일산화탄소를 플래쉬에서 유래한 액체 분획 내로 직접 도입하여 반응기로 재순환시킬 수도 있다. 어느 경우에서든, 플래쉬 영역에서의 일산화탄소 분압은 반응 영역에서 유지되는 일산화탄소 분압 미만이다.

전술한 아세트산 및/또는 메틸 아세테이트의 제조 방법에 있어서, 플래쉬에서 유래한 기체상 중에 포함된 이들 두 생성물은, 예를 들어 하나 이상의 증류 칼럼 중에서의 분별 증류에 의해, 경량 화합물들, 물, 포름산 및 기타 불순물로부터 분리된다. 이어서, 이들 화합물 중 일부는 반응기로 재순환될 수 있다.

바람직한 구현예에서, 포름산은 증류 칼럼의 하부 내로 메탄올을 주입하여 반응성 증류에 의해 아세트산으로부터 분리시키며, 우선적으로 형성된 메틸 포르메이트는 반응기로 재순환시키고, 이와 같이 정제된 아세트산은 칼럼의 기저에서 제거한다.

통상적으로, 본 발명은 유리하게는 연속적으로 수행되는 제조 방법에 적용된다.

이하의 실시예는 순수하게 예시적인 방식으로 주어지는 것으로, 전혀 제한적인 것이 아니다.

## 실시예

### I - 안정성 시험

#### I-1. 사용 기구

모든 시험은 길이가 16 cm 이고, 내경이 0.7 cm(즉, 총 부피 6 ml)인, 내고압성의 투명한 튜브 내에서 수행한다.

상기 튜브에는 하기가 장착되어 있다:

- 튜브의 가스성 대기를 통상적으로 일산화탄소로 피어징할 수 있게 하는 가스 유입구,
- 온도 조절이 되는 전기 오븐에 의한 튜브의 가열부, 및
- 진동 테이블(oscillating table)에 의한 교반부.

I-2. 반응 물질의 제조

\* 교반 반응기에서,  $50 \cdot 10^5$  Pa (50 바)의 일산화탄소 압력 하에 150℃에서 4 시간 동안 가열함으로써, 요오드화수소산 및 아세트산의 혼합물에 이리듐 요오다이드를 용해시켜, 촉매 용액을 제조함. 이와 같이 수득한 촉매 용액은 약 2.6 %의 이리듐 (즉, 26,000 ppm 또는 mg/kg)을 적정한다.

\* 하기의 다양한 구성물의 중량을 재고 혼합하여, 안정성 시험용 반응 물질을 제조함:

- 아세트산, 메틸 아세테이트, 메틸 요오다이드,
- 당해 용액에 의해 야기되는 아세트산의 양을 고려한 촉매 용액, 및
- 시험 1 내지 10 을 위한, 포름산 및 메틸 포르메이트.

\* 상기와 같이 제조한 반응 물질(최초 조성물)을 분석한다.

I-3. 전반적인 방법

4 g의 반응 물질을 튜브 내에 넣고, 튜브를 교반하며 적절한 가스로 3 회 피어징한 후,  $2.2 \cdot 10^5$  Pa(2.2 절대 바)의 상기 가스의 압력 하에 방치한다.

상기 가스는, 시험 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, A, B, C, D 에서는 일산화탄소이고; 시험 6, 9 및 10 에서는 공기이다. 20 초 동안 교반을 지속한 후, 튜브를 단리한다. 튜브의 중량을 재어, 누출이 없는지 확인한다. 튜브를 전기 오븐에 두고, 교반없이 목적 온도(130 또는 150℃)에서 목적 시간 동안 가열한다. 이어서, 가열을 중단하고, 튜브를 냉각시킨다. 튜브의 중량을 다시 재어, 누출이 없는지를 확인하고, 누출이 없는 경우, 상기 시험을 유효화한다. 이어서, 튜브와 그의 내용물을 하기에 대하여 시각적으로 조사한다: 외관, 착색, 침착/침전. 안정성 시험을 수행하기 전(최초 상태) 및 수행한 후(최종 상태)의 반응 물질에 대한 분석을 수행하는데 필요한 시료를 취한다.

I-4. 분석 방법

- 이리듐 농도는 ICP(유도 결합 플라즈마 분광법)으로 측정한다.
- 물 농도는 칼 피셔(Karl Fischer) 방법으로 측정한다.
- 유기 생성물의 조성은 기체상 크로마토그래피로 측정한다.
- 용액 중 이리듐의 안정성(%로 표현)은 하기에 따라 계산한다:

$$\frac{[Ir]_{\text{최종}}}{[Ir]_{\text{최초}}} \times 100; (\text{이리듐 안정성은 } \pm 10\% \text{ 임}).$$

I-5. 결과

I-5. a) 130℃에서의 안정성 시험

130℃에서의 실시예 1 ~ 6 과 A ~ D 및 안정성 시험 결과인 표 A 및 B

시험 1 ~ 6 은 본 발명에 따른 시험에 상응한다. 이들 시험의 조건 및 결과는 하기 표 A 에 주어져 있다.

시험 A ~ D 는 비교예이며, 본 발명에 따른 시험에 상응하지 않는다. 그 조건 및 결과는 하기 표 B 에 주어져 있다.

표 A 및 B 에, 각각의 시험 및 각각의 최초 및 최종 상태에 대해 결과가 주어져 있다. 이들 표에 하기가 명시되어 있다:

- 반응 혼합물의 조성 (중량%):

아세트산(AcOH), 포름산(HCOOH),

메틸 아세테이트(AcOMe), 메틸 포르메이트(HCOOMe),

메틸 요오다이드(CH<sub>3</sub>I), 물(H<sub>2</sub>O)

- 이리듐 함량 (ppm (mg/kg))

- 가스의 절대 압력(PCO) (10<sup>5</sup> Pa(또는 바))

- 130°C에서의 가열 지속 시간

- 가열 시간 후의 용액 중 이리듐의 백분율.

#### 표 A 및 B 의 분석 - 시험 1 ~ 6 의 결과의 이용

하기의 모두에서, <<포름산 + 메틸 포르메이트>> 전체는 <<포르밀화 화합물>>로 분리워진다.

#### 실시예 1 및 A, 물 0.4 % 에서의 시험

대략 동일한 최초 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드 함량(11 및 2 %)으로, 물 0.4 %의 존재 하에, 130°C에서 120 분 후, 실시예 1 에서의 이리듐의 안정성은, 비교예 A 의 31 % 에 대비, 95 % 이다.

<<포르밀화 화합물>> 13 %의 최초 존재가 촉매를 강력하게 안정화시킨다.

#### 실시예 2 및 B, 물의 부재 하에서의 시험

실시예 2 에서, 최초 함량은 실시예 1 의 최초 함량에 근접하며; 물의 부재 하에, 130°C에서 15 분 후, 이리듐의 손실은 전혀 없다. 비교예 B 는, 대략 동일한 조건 하에, 물과 <<포르밀화 화합물>>의 부재 하에서, 촉매의 안정성이 72 %로 저하됨을 보여준다.

#### 실시예 3: 물의 부재 하에서의 시험

실시예 3 에서, 물의 부재 하에, <<포르밀화 화합물>>의 최초 함량 4.7 % 로의 감소는, 130°C에서의 15 분 후의 이리듐의 현저한 안정성의 보존을 가능하게 한다(100 %).

#### 실시예 4: <<포르밀화 화합물>> 16.7 % 에서의 시험

시험 3 과는 반대로, <<포르밀화 화합물>>의 최초 함량을 16.7 %로 증가시킨다. 130°C에서 60 분 후, 이리듐의 안정성은 단지 물 0.3 % 의 존재 하에서도 96%로 보증된다.

#### 실시예 5, C 및 D, 고함량의 메틸 요오다이드를 사용한 시험

이들 세 시험은 통상적인 조건인 2.2 · 10<sup>5</sup> Pa의 일산화탄소 절대 압력 하에 130°C, 120 분으로 수행한다.

실시예 5 에서, <<포르밀화 화합물>> 5.7 %, 메틸 요오다이드 5.1 % 의 최초 존재 하에서, 이리듐의 안정성은 96 % 이다.

<<포르밀화 화합물>>의 부재 하에, 대략 등량의 물과 메틸 아세테이트 함량으로, 비교예 C 및 D 는 하기를 보여준다:

- 1.3 % 의 낮은 메틸 요오다이드 최초 함량의 존재 하에서 (시험 C), 이리듐의 안정성은 강력하게 감소되고 (27%),
- 메틸 요오다이드 최초 함량을 9 % 로 증가시키면(시험 D), 이리듐의 안정성이 73 %로 개선되지만(종래 기술에 공지된 작용), 시험 5 의 안정성(96 %)을 달성할 수는 없다.

일산화탄소의 부재 하에서의 실시예 6

이 시험은 공기 중에서 수행된다: CO 의 부재 하에서 130°C에서 60분 후, <<포르밀화 화합물>> 5.3 %의 최초 존재는, 하기와 같은 비교 시험에서의 이리듐 안정성 결과에 비해, 이리듐 안정성을 90 %로 유지시킬 수 있게 한다:

- 시험 6과 동일한 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트의 최초 조성으로 120분 후 31 % (비교 시험 A),
- 120 분 후 27 % (비교 시험 C).

I-5. b) 150°C에서의 안정성 시험

하기 표 C 에는, 150°C에서 수행한 본 발명에 따른 안정성 시험(7, 8, 9 및 10) 및 비교 시험(E)의 결과 및 조건이 주어져 있다.

150°C에서의 실시예 7, 8 및 E - 안정성 시험 결과인 표 C

가열 온도를 130°C 대신 150°C로 한 것을 제외하고, 이전 실시예들에서와 동일한 조건 하에 시험을 수행한다.

이들 시험의 조건 및 결과는 하기 표 C 에 주어져 있다.

0.35 내지 0.40 %의 대략 동일한 물 함량에 있어서, 이들 세 시험은, 이리듐의 안정성에 대한 <<포르밀화 화합물>> 존재의 중요성(최초 함량이 시험 7 에서는 6.3 % 이고, 시험 8 에서는 13.2 % 임)을 보여주는 것으로서, 이리듐의 안정성은, 이들 동일 화합물의 부재 하에 수행한 비교 시험 E 에서는 40 % 임에 비하여, 각각 93 및 99 % 이다.

이제, 130°C와 150°C 사이의 온도 증가의 영향을 관찰하면, 시험 3과 7, 2와 8 및 B와 E를 짝지어 비교하여, 이리듐 안정성의 감소를 주지할 수 있으며 (조성, 지속 시간 등의 다른 모든 사항은 동일함):

- 본 발명에 따른 시험에서는 매우 낮음

100 % →93 % 및 100 % →99 %

- 비교 시험 E 에서는 현저함

72 % →40 % ;

이는 실제로 <<포르밀화 화합물>> (포름산 및 메틸 포르메이트)의 영향과 중요성을 입증한다.

일산화탄소 부재 하 및 150°C에서의 실시예 9 및 10 - 표 C

본 시험은, <<포르밀화 화합물>>이 존재할 경우, 일산화탄소의 총체적 부재 하에서, 이리듐의 현저한 안정성, 및 약간의 물 함량 증가의 긍정적 영향을 보여주하고자 하는 것이다.

- 시험 7 및 8 (CO의 존재 하)에 비해, 그리고 15 분의 반응 시간에 대해, 이리듐의 안정성은 CO 의 부재 하에 수행된 시험 9 에서와 동일한 수준이다 (93 및 99 % 에 비해, 96 % 임).

- 130℃ (시험 6)로부터 150℃ (시험 10)로의 온도 증가 (이들 두 시험은 반응 시간 60 분 동안 공기 중에서 수행됨)는 이리덱의 안정성의 저하를 야기하지 않았다 (시험 10에서는 93 % 임에 비하여, 시험 6 에서는 90 % 임).

[표 A]

안정성 시험 결과 (본 발명에 따른 시험)

시험 번호	상태	AcOH	AcOMe	CH3I	HCOOH	HCOOMe	H2O	이리덱 mg/kg (ppm)	P CO	지속 시간	온도 °C	Ir 안정성
		%	%	%	%	%	%		마	분		%
1	최소	71	11.0	2.0	12.0	1.00	0.41	6700	2.2			
	최종	74	7.9	3.4	11.0	1.40		6370		120	130	95
2	최소	76	11.0	1.7	10.0	1.00	0	2880	2.2			
	최종	76	10.0	2.0	10.0	1.20		2880		15	130	100
3	최소	78	12.0	1.9	3.7	0.99	0	7015	2.2			
	최종	79	11.0	3.0	3.6	0.77		7185		15	130	100
4	최소	70	11.0	1.8	15.0	1.70	0.29	6590	2.2			
	최종	71	8.5	3.0	14.0	2.10		6310		60	130	96
5	최소	80	7.7	5.1	4.7	1.00	0.37	7200	2.2			
	최종	81	7.1	6.3	4.3	0.50		6895		120	130	96
6	최소	78	11.0	1.8	4.4	0.93	0.41	6760	0 (공기)			
	최종	79	11.0	3.1	4.6	0.79		6090		60	130	90

안정성 시험 결과 (비교 시험)

[표 B]

시험 번호	상태	AcOH	AcOMe	CH3I	HCOOH	HCOOMe	H2O	이리듐 mg/kg (ppm)	P CO	지속 시간	온도	I <sub>r</sub> 안정성
		%	%	%	%	%	%		바	분	°C	%
A	최초	83	11.0	2.0	0	0	0.40	6725	2.2			
	최종	84	11.0	3.0	0	0		2105	2.2	120	130	31
B	최초	89	7.3	0.3	0	0	0	7070	2.2			
	최종	90	6.9	1.0	0	0		5090		15	130	72
C	최초	87	7.6	0.2	0	0	0.39	6745	2.2			
	최종	90	7.2	1.3	0	0		1840		120	130	27
D	최초	83	7.4	9.0	0	0	0.38	7015	2.2			
	최종	83	7.2	9.2	0	0		5090		120	130	73

[표 C]

안정성 시험 결과 (온도 150 °C 의 영향)

시험 번호	상태	AcOH	AcOMe	CH3I	HCOOH	HCOOMe	H2O	이리튬	P CO	지속 시간	온도	Ir 안정성
		%	%	%	%	%	%	mg/kg (ppm)	바	분	°C	%
7	최초	77	12.0	2.1	5.2	1.10	0.39	6830	2.2			
	최종	79	11.0	3.3	4.8	0.83		6320		15	150	93
8	최초	72	11.0	2.1	12.0	1.20	0.40	6940	2.2			
	최종	73	9.7	3.4	10.0	1.60		6850		15	150	99
E 비교시험	최초	88	7.8	0.3	0	0	0.35	6805	2.2			
	최종	89	7.4	1.1	0	0		2730		15	150	40
9	최초	77	12	2.2	4.7	0.95	2.2	7285	0(공기)			
	최종	77	11	2.6	4.8	0.86		6985		15	150	96
10	최초	77	12	2.2	4.7	0.95	2.2	7285	0(공기)			
	최종	78	11	3.2	4.8	0.81		6740		60	150	93

II. 본 발명에 따른 완전한 방법의 실시예

실시예 11

촉매를 재순환하는, 이성화 및 카르보닐화 반응

반응 혼합물의 다양한 성분들인 아세트산, 메틸 포르메이트, 메탄올, 메틸 아세테이트, 메틸 요오다이드, 및 임의로는 물을, 앞선 실시예에서 기술한 방법에 따라 제조한 촉매 용액이 담겨진 Hastelloy(등록상표) B2 오토클레이브 내로 연속적으로 주입한다. 반응기에서 유출되는 유동물은, 아세트산을 포함한 분획이 기화되는 영역으로 향한다. 촉매를 포함한 비기화 분획을 반응기로 재순환시킨다. 기화 분획은 응축되어서, 액체 유출물을 나타낸다.

본 시험에서, 포름산 및 메틸 포르메이트의 총 농도 6.5 % 및 물 함량 1 % 는 플래쉬에서 유래한 비기화 액체 분획 중에서 유지된다.



반응 매질에서 취한 시료를 가스 크로마토그래피로 측정하여 질량 백분율로 표현한 정상 상태(steady state)의 반응 혼합물의 조성은 하기와 같다:

물: 1.3 %

메탄올: 0.1 %

메틸 아세테이트: 16.1 %

메틸 요오다이드: 9.7 %

포름산: 4.3 %

메틸 포르메이트: 1.6 %

아세트산: 100 %가 되게 하는 잔량

이리듐 농도: 2050 mg/kg (ppm).

온도는 190°C +/- 0.5°C로 유지한다.

반응기의 총 압력은 2.4 MPa +/- 20 kPa (24 바)로 유지한다.

일산화탄소 분압은 1.05 MPa (10.5 바)의 값으로 일정하게 유지하며, 사용된 CO 는 99 % 의 초고순도의 것이다.

메틸 포르메이트의 이성화 및 메탄올의 카르보닐화 두 반응에 의한 아세트산의 형성 속도 계산은, 소정 시간(작용의 40번째 및 43번째 시간 사이) 동안 수집한 기화 영역으로부터의 액체 유출물에 대해 달성된 산출량/유입량 밸런스를 이용하여, 이후 화학적 상태가 안정화되는, 상기와 동일한 시간 간격에 걸쳐 주입되는 화합물의 유동물에 대하여 실시한다. 카르보닐화 속도는 카르보닐화 반응에 의한 일산화탄소의 소비량(산출량/유입량 밸런스)에 따라 계산된다.

이성화 속도는 형성된 아세트산의  $1.4 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \ell^{-1}$  로 얻어지며, 카르보닐화 속도는 형성된 아세트산에서  $16.4 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \ell^{-1}$  로 얻어진다. 아세트산은 아세트산과 메틸 아세테이트의 형태로 발견된다.

두 반응의 총 속도( $17.8 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \ell^{-1}$ ) 및 반응 매질의 촉매 농도( $0.01067 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ )의 비로서 계산한 TOF(턴오버 빈도: Turnover Frequency)는  $1,670 \text{ h}^{-1}$  이다.

시험의 시작과 종료 사이의, 전체 작용 지속 시간 100 시간의 본 시험에 있어서, 침전 또는 실활에 의한 촉매의 손실이 전혀 없음이 주지되었다. 이 사실은, 플래쉬 영역에서 유래한 반응 매질, 기화 분획 및 비기화 액체 분획(반응기로 재순환됨)의 이리듐 농도에 대한 정규 분석으로부터 입증된다.