(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 67/303

(45) 공고일자 1999년06월01일
(11) 등록번호 10-0189787
(24) 등록일자 1999년01월18일

(21) 출원번호 10-1992-0000004
(22) 출원일자 1992년01월03일
(65) 공개번호 특1992-0014759
(43) 공개일자 1992년08월25일

(30) 우선권주장 9100216.2 1991년01월05일 영국(GB)
(73) 특허권자 비피 케미칼즈 리미티드 데이 수잔 자넷
영국 이씨2엠 7비에이 런던 핀스베리 써커스 1 브리태닉 하우스
(72) 발명자 죤 쿠크
영국 훌 4XD 훌 스프로우틀레이 오우크 클로즈 8
루쓰 앤 하젤
영국 HU17 7JQ 노오쓰 험버사이드 베버레이 댄스웨이 31
피터 죤 윌슨
영국 HU12 9PT 노오쓰 험버사이드 통검볼드 홈스테드 로오드 2
(74) 대리인 박해선, 이준구

심사관 : 박길채

(54) 카르복실산의 정제방법

요약

카르보닐화로 제조되며 요오다이드 및 산화성 불순물을 갖는 카르복실산은 과산화수소와 접촉시키고 정제산을 증류 또는 증발로 회수함으로써 정제된다. 황산 등의 강산을 촉매로 사용하는 것이 바람직하다. 황산 유래황 및 과량의 과산화물에 의한 생성물 오염도는 회수 공정에서 금속 염을 사용함으로써 감소시킬 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

카르복실산의 정제방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 카르복실산의 정제방법, 특히 카르복실산, 바람직하게는 아세트산에서 요오다이드 및 산화가능한 불순물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

메탄올의 액상 카르보닐화는 공업적으로 조작되는 공지 방법이며 상업적으로 널리 이용되고 있다. 예를 들면, UK 특허 GB 1233121에는 로듐 및 메틸 요오다이드로 촉매화되는 카르보닐화 방법이 개시되어 있다. 유럽 특허출원 EP 87870에는 무수 조건하에 메탄올, 메틸 아세테이트 및 물의 혼합물에서 아세트산을 아세트산 무수물과 함께 공생성하는 상기 방법의 변형법이 개시되어 있다.

상기 GB 1233121 및 EP-A-87870에 개시된 방법으로 생성된 아세트산에 있어서는 통상의 증류 정제후에도 산화성 불순물 및 비교적 다량(100ppb-2ppm정도)의 요오다이드 불순물을 함유하는 문제점이 있다. 아세트산의 비닐 아세테이트로의 후속 전환 같은 경우에 이들 불순물은 유해하여 제거되어야 한다.

UK 특허 GB 1201260은 포름산을 과산화수소로 처리하여 발색 불순물을 제거하는 정제법에 관한 것이다. 소련 특허 SU 1437363은 폴리인산 또는 그 염의 존재하에 과산화수소로 처리하여 셀룰로스 아세테이트 및 아세트산 무수물 제조시 재생되는 아세트산의 정제법에 관한 것이다. 일본 공개 특허출원 H2-134342는 과산화수소 또는 퍼카르복실산을 사용하여 아세트산을 탈색하는 것에 관한 것이다. 이들 공보는 모두 카르복실산에서 요오다이드 불순물을 제거해야할 문제점에 대해서는 언급하지 않고 있다.

유럽 특허공보 EP-A-0013551은 유기 화합물을 50~200℃에서 산화제(예. 산소 또는 과산화수소)로 처리하고, 반응 혼합물을 활성 탄소 등의 흡착제와 접촉시킴으로써 유기 화합물에서 요오드를 제거하는 방법에 관한 것이다. 처리되는 화합물로는 올레핀의 산화성 아실화물이 있다. EP-A-0013551은 카르보닐화에 의해 생성된 카르복실산을 정제하여 요오다이드 및 산화성 불순물을 제거하는 것에 대하여는 개시하지 않고 있다. EP-A-0013551은 과산화수소-처리 산에서 증류 또는 증발에 의해 정제 카르복실산을 회수하는 것에 대하여도 개시하지 않고 있다.

UK 특허 GH 1293774는 미량의 할라이드로 오염된 카르복실산을 무기 산화제로 처리하고 처리된 산을 증류시킴으로써 정제하는 방법을 개시하고 있다. GB 1293774에 따르면 산화제는 알칼리 금속 및 / 또는 크롬 또는 데밍 주기표 VIIB족 금속을 함유한다. 처리제로 바람직한 것은 나트륨 또는 칼륨 및 망간 또는 크롬을 함유하는 것이고, 특히 바람직한 것은 칼륨 및 과망간산 나트륨이다.

유럽 특허 EP 0217191B는 디메틸 에테르, 메틸 아세트이트 또는 메탄올의 카르보닐화로 수득된 카르보닐

화물에서 요오드 및 그 화합물을 분리하는 방법을 개시하고 있다. EP 0217191B의 방법은 카르보닐화물을 20～200℃에서 반응조건하에 퍼아세트산, 디아세틸퍼옥시드 또는 이들을 형성하는 화합물로 처리한 후 생성물을 증류 분리함을 특징으로 한다. 이것은 카르보닐화물중의 요오드 함량을 20ppb 미만으로 감소시키려는 것이다.

이런 방법은 반드시 만족스러운 것은 아니다. 카르보닐화로 제조한 카르복실산에서 요오드 및 산화성 불순물을 제거해야 하는 문제점이 있다.

따라서, 본 발명은 카르보닐화 촉매 및 요오다이드 조촉매 존재하에 적당한 반응물을 카르보닐화하여 제조되며 요오다이드 및 산화성 불순물을 함유하는 불순 카르복실산을 정제하는 방법에 있어서, (a)불순 카르복실산을 과산화수소와 접촉시키고, (b)(a)공정의 생성물에서 증류 또는 증발에 의해 정제된 카르복실산을 회수함을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

본 발명의 방법은 탄소수 6 이하의 카르복실산, 바람직하게는 아세트산, 프로피온산 및 / 또는 부티르산, 보다 바람직하게는 아세트산에서 요오다이드 및 산화성 불순물을 제거하는데 적합하다.

카르보닐화에 의한 카르복실산의 제조법은 당분야에 공지이다. 산은 VIII족 금속 카르보닐화 촉매, 예컨대 로듐 또는 이리듐 존재하 및 요오다이드 조촉매 존재하에 카르복실산 알킬 에스테르, 알칸올, 알킬 할라이드 및 / 또는 디알킬 에테르를 카르보닐화하여 제조하는 것이 적당하다. 아세트산은 메탄올, 메틸 아세테이트, 메틸 할라이드 및 / 또는 디메틸 에테르의 카르보닐화로 제조할 수 있다. 아세트산의 제조법으로 적합한 것은 참고문헌 GB 1233121 및 EP-A-87870에 기재되어 있다. 카르복실산은 카르보닐화 촉매 및 요오다이드 조촉매에서 증류 및 / 또는 증발 분리되어 본 발명의 방법에 따라 정제되는 것이 바람직하다. 불순물 함량에 따라서는 과산화수소와 접촉시키기 전에 대부분의 요오다이드 및 / 또는 산화성 불순물을 증류 제거할 수도 있다.

요오다이드 불순물은 요오드-함유 화합물, 예컨대 메틸 요오다이드, 부틸 요오다이드, 헥실 요오다이드 및 무기 요오다이드를 산중의 요오드 총량 100ppb～2ppm으로 함유한다.

산화성 불순물의 정확한 특성은 알려지지 않았으나 이것이 존재함으로써 카르복실산은 2시간 미만의 과망간산염 시간을 거쳐 과망간산염 시험을 할 수 없게 된다.

본 발명의 방법은 카르복실산이 과망간산염 시험을 통과할 수 있도록 요오다이드 불순물 함량을 약 500ppb～50ppb로 감소시키고 산화성 불순물을 충분히 감소시킬 수 있다.

과산화수소는 바람직하게는 50～60% w/v의 수용액으로 사용된다.

과산화수소의 사용량은 카르복실산 중의 요오다이드 및 산화성 불순물 함량에 따라 다르며, 통상 불순 카르복실산의 10～10,000중량 ppm, 바람직하게는 100～5,000중량 ppm이다.

카르복실산 불순물은 강산 존재하에 과산화수소와 접촉시키는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 강산으로 적합한 것은 황산, 메탄 술폰산, p-톨루엔 술폰산, 트리플루오로아세트산, 인산 및 강산 이온 교환수지(예. 앰버리스트 15)이다. 바람직한 것은 황산이다.

강산은 희석하지 않고 사용할 수 있으나 통상 카르복실산 중의 용액으로 사용될 수 있다. 공정(a)에 사용되는 황산의 양은 10～1,000ppm이다.

공정 (a)의 수행온도는 카르복실산이 극단적으로 얼거나 끓지 않도록 하여야 한다. 온도는 다수의 인자에 좌우된다. 특히 온도가 높을수록 과산화수소 및 불순물의 반응이 빨라지고 분해도 빨라진다. 아세트산의 경우 과압하에는 고온이 사용될 수 있지만 통상 20～118℃이다.

공정 (a)는 대기압 미만, 대기압 또는 대기압 초과 압력하에 수행될 수 있으며, 바람직한 것은 대기압하이다.

카르복실산 불순물과 과산화수소와의 접촉시간은 불순물 및 시약농도 같은 인자에 따라 다르나 통상 1분～24시간, 바람직하게는 10분～5시간이다.

공정 (b)에서 정제 카르복실산은 증류 또는 증발 회수되며, 바람직한 것은 소형 헤드 및 베이스 블리드를 갖는 다단계 분획 증류 컬럼에서의 액면드로우이다. 잔류물 농축기를 증류 컬럼에서 베이스 블리드상에 사용하여 산을 증류 컬럼에 복귀시키면서 잔류물 부피를 감소시킬 수 있다.

과산화수소 및 임의의 강산을 증류 컬럼에 가하여 공정(a) 및 (b)를 함께 수행할 수 있다. 동시에 수행하기 보다는 별도로 순차적으로 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법은 회분식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 회분식은 통상 보다 양질의 산 생성물을 생성하나 공업상은 연속식이 바람직하다.

공정 (a)에서 강산으로 황산을 사용할 경우 공정 (b)에서 분리되는 카르복실산은 황불순물을 함유할 수 있다. 이들 황 불순물로 오염된 정제 카르복실산은 증류 / 증발 공정(b)에서 적당한 금속염을 사용하여 감량시킬 수 있다. 적당한 금속염으로는 아세테이트 염 같은 카르복실레이트 염 및 / 또는 니트레이트 염, 예컨대 칼륨, 은 및 / 또는 칼슘 카르복실레이트(예. 아세테이트) 및 / 또는 니트레이트가 있다. 또한 적당한 염으로는 칼륨 및 / 또는 마그네슘 히드록시드 및 / 또는 구리(I)옥시드가 있다. 카르복실레이트 염은 그 자체로 공정 (b)에 첨가되거나 히드록시드 첨가로 원위치에 형성될 수 있다. 바람직한 염은 카르복실산(특히 아세트산)칼륨 및 질산은이다. 1종 이상의 염을 사용할 수 있다. 금속 염은 공정(b)증류 컬럼의 케틀 / 리보일러에서 통상 약1～약10% w/w, 바람직하게는 약1～약7% w/w로 존재한다.

과량의 퍼옥시드로 오염된 정제 카르복실산의 양은 증류 / 증발 공정 (b)에서 적당한 금속 염을 사용하여 감소시킬 수 있다. 적당한 금속 염은 카르복실산 염, 예컨대 칼륨, 은 및 / 또는 칼슘의 카르복실산 염이다. 또한 적당한 금속 염으로는 칼륨 및 / 또는 마그네슘 히드록시드 및 / 또는 구리(I) 옥시드 같

은 염이 있다. 카르복실레이트 염은 공정 (b)에 그 자체로 첨가되거나 히드록시드 염 첨가로 원위치에 형성될 수 있다. 바람직한 금속 염은 카르복실산 칼륨, 특히 아세트산 칼륨이다. 1종 이상의 염을 사용할 수 있다. 금속 염은 공정 (b)의 증류 컬럼 / 증발기의 케틀 / 리보일러에서 약1～약15% w/w, 바람직하게는 약1～약10% w/w로 존재한다. 황산이 공정 (a)에서 사용된 경우에는 금속염을 사용하여 퍼옥시드 캐리오버량을 줄여 황 캐리오버량을 줄일 수 있다.

이하, 본 발명은 실시예로 설명한다.

실시예에서 요오다이드 불순물은 중성자 활성화 분석으로 측정한다. 과망간산염 시간은 0.1ml의 0.02M 과망간산 칼륨을 2ml의 시료 및 10ml의 증류수에 가하여 실온에서 측정한다. 과망간산염 시간은 과망간산염의 핑크색이 탈색되는데 필요한 시간이다. 2시간 이상의 과망간산염 시간은 시험에 통과한 것으로 간주한다. 카알 피셔 자동적정으로 물 농도를 측정한다. 검출한계가 2ppm인 X선 회절(XRF)로 황 함량을 측정한다. 요오다이드 불순물이 매우 적은 (ppb)시료를 0.2ppm이하로 마이크로컬러메트리로 황 함량에 대해 측정한다.

(연속처리실험)

카르보닐화로 제조한 아세트산 불순물의 연속처리를 액체 생성물을 12단계 증류 컬럼의 리보일러에 통과시킨 가열 교반 처리 용기를 사용하여 수행한다. 증류 컬럼은 컬럼 밑에서부터 4번째 단계에서 배출된 정제 산 생성액을 갖는다. 증류 컬럼은 펌프 헤드 환류기 및 소형 헤드 및 베이스 배출 블리드를 갖는다.

황산 사용 처리 및 황산 비사용 처리 결과를 표1에 나타낸다. 표1에서, 115℃에서 1,000ppm의 과산화수소만으로 처리하면 과망간산염 시험을 통과하는 산이 생성됨을 알 수 있다. 또한, 황산 등의 강산을 사용하면 이점이 있음을 알 수 있다. 즉, 500ppm의 과산화수소로 아세트산 불순물을 처리하면 요오다이드 불순물이 약 2ppm～230ppb로 감소됨을 알 수 있다. 황산 250ppm을 과산화수소 500ppm에 가하면 과산화수소 1,000ppm만을 사용한 것에 비해 요오다이드 불순물이 94ppb로 더 감소된다. 과망간산염 시간도 황산 첨가시 더 개선된다. 처리기에 공급된 황산 및 증류 컬럼 베이스 블리드에서 잔류물을 취하고 증류 컬럼으로 산을 복귀시키는 잔류물 농축기를 사용하여 연장 조작하면 정제산 중의 황 불순물이 증가된다.

[표 1]

본 발명에 따른 아세트산 정제

실험번호	참고	아세트산불순물		처리			아세트산 생성물		
		과망간산염 시간(분)	요오다이드 불순물	시약	온도(℃)	시간(시간)	과망간산염 시간	요오다이드 불순물(ppb)	황(ppm)
1	AC4/15	20	ca 2ppm	1000ppm H_2O_2	115	1	2-3시간	137	-
2	AC4/13	20	ca 2ppm	500ppm H_2O_2	115	1	1시간50분	228	-
3	AC4/12	20	ca 2ppm	250ppm H_2O_2	115	1	1시간	309	-
4	AC4/11	20	ca 2ppm	100ppm H_2O_2	115	1	0.5-1시간	258	-
5	AC4/16B	20	ca 2ppm	500ppm H_2O_2	75	1	0.5-1시간	265	-
6	AC4/17	20	ca 2ppm	500ppm H_2O_2/250ppm H_2SO_4	115	1	>24시간	94	-
7	AC4/27	70	695 ppb	250ppm H_2O_2/ 50ppm H_2SO_4	115	1	>6시간	45	<2
8	AC4/34	10	224 ppb	500ppm H_2O_2/ 50ppm H_2SO_4	115	1	17시간	27	-

과산화수소 및 황산으로 아세트산 불순물을 처리하는 것은 페아세트산으로 처리한 것과 다름을 보이기 위해 과산화수소 / 황산 대신에 퍼아세트산을 사용하여 비교실험 A～D를 수행하고 결과를 표2에 나타낸다.

표1의 실험 AC4/43의 요오다이드 불순물 224ppb를 함유하는 아세트산 불순물을 표2의 실험 AC4/34 과 비교하면, 과산화수소 500ppm은 퍼아세트산 1120ppm에 상당하는 활성 산소 함량을 갖지만 퍼아세트산 1140ppm 로 처리된 산의 경우 과망간산염 시간이 2시간인데 비해 황산 50ppm 존재하에는 17시간으로 현저히 개선됨을 알 수 있다.

[표 2]

비교 실험

비교 실험 번호	참고	아세트산불순물		처리			아세트산 생성물	
		과망간 산염 시간 (분)	요오다 이드 불순물 (ppb)	시약	온도 (℃)	시간 (시간)	과망간 산염 시간	요오다이 드불순물 (ppb)
A	AC4/43	10	224	1400ppm CH_3CO_3H	115	2	120	30
B	AC4/42	10	224	400ppm CH_3CO_3H	115	2	Ca 40	N/A
C	AC4/40	10	224	280ppm CH_3CO_3H	115	2	Ca 20	N/A
D	AC4/41	10	224	280ppm CH_3CO_3H	100	2	Ca 20	N/A

(회분식 실험)

회분식 실험에서는 카르보닐화로 제조된 아세트산을 플리스크에서 115℃로 가열한 후 처리 시약을 직접 액체로 주사기를 사용하여 가한다. 이어서, 혼합물을 1시간 가열한 후 산 85%를 플라스크에서 증류하여 분석한다. 다른 강산을 사용하여 일련의 회분식 실험을 수행한다. 결과를 표3에 나타낸다.

[표 3]

실험 번호	처 리	아세트산 생성물 과망간산염 시간 (시간)
9	500 ppm H_2O_2	>6
10	140 ppm H_2O_2	2.5
11	140 ppm H_2O_2 50 ppm H_2SO_4	9.5
12	140 ppm H_2O_2 50 ppm H_3PO_4	2
13	140 ppm H_2O_2 250 ppm H_3PO_4	6
14	70 ppm H_2O_2	0.7
15	70 ppm H_2O_2 50 ppm MSA	3.5
16	70 ppm H_2O_2 50 ppm TFA	0.8
17	70 ppm H_2O_2 1 % 앰버리스트 15	1.5
비교예 P	140 ppm H_2O_2 1 % 아세트산 무수물	2.3

MSA = 메탄 술폰산

TFA = 트리플루오로아세트산

엠버리스트 15 = 강산 이온교환수지

표3에서, 표2의 실험2와 표3의 실험9를 비교하면 회분식 방법이 연속 방법에 비해 보다 양질의 생성물을 생성함을 알 수 있다.

(황 불순물을 감소시키기 위한 첨가제)

연속 처리 증류 컬럼 또는 아세트산, 과산화수소 및 황산을 함께 가열하여 이런 내용물과 유사하게 제조한 용액에서 리보일러 내용물을 회분 증류하여 일련의 회분식 실험을 수행한다. 각종 금속 염의 존재 및 부재하에 회분 증류한다. 증류중 황 함량에 대해 케틀 및 증류물 분획을 분석한 후, 결과를 표 4(a)~(f)에 나타낸다.

[표 4]

(황 불순물을 감량시키기 위한 금속염의 회분 시험)

(a) 실험 18 - 금속염 무첨가

분획	케틀내의 황함량 (ppm)	증류물 분획내의 황 함량 (ppm)
3	약 350	2
6	약 570	<2
9	약 850	2
12	약 1100	3
14	1710	11
18	4430	44
21	34000	550

(b) 실험 19 - 1 % 아세트산 칼륨 첨가

분획	케틀내의 황함량 (ppm)	증류물 분획내의 황 함량 (ppm)
1	500	<2
5	730	<2
10	1250	<2
14	2780	<2
16	5290	<2

(c) 실험 20 - 1 % 질산은 첨가

분획	케틀내의 황함량 (ppm)	증류물 분획내의 황 함량 (ppm)
1	500	2
5	730	2
10	1600	<2
12	3315	<2
14	8825	<2

(d) 실험 21 - 1 % 질산칼슘 첨가

분획	케틀내의 황함량 (ppm)	증류물 분획내의 황 함량 (ppm)
1	500	<2
5	730	2
10	1250	2
14	2780	<2
16	5290	2

(e) 실험 22 - 1 % 수산화마그네슘 첨가

분획	케틀내의 황함량 (ppm)	증류물 분획내의 황 함량 (ppm)
1	500	<2
5	685	<2
10	1080	<2
14	2070	<2
16	3965	<2

(f) 실험 23 - 1 % 산화구리 (I) 첨가

분획	케틀내의 황함량 (ppm)	증류물 분획내의 황 함량 (ppm)
1	500	2
5	785	2
10	1900	2
12	4480	2

결과에서, 시험된 모든 염, 아세트산 칼륨, 질산은, 질산칼슘, 수산화 마그네슘 및 산화구리(I)는 정제 산의 황에 의한 오염을 저하시키는데 유효함을 알 수 있다.

상기 연속 처리장치를 사용하여 2개 연속 실험을 수행한다. 요오다이드 224ppb를 함유하고 과망간산염 시간이 0.2시간인 아세트산 불순물을 115℃에서 체류시간 1시간의 교반기에서 과산화수소 500ppm 및 황산 50ppm로 처리한 후 증류 컬럼을 통과시킨다. 금속 염(아세트산 칼륨 75ppm 또는 질산은 20ppm)을 증류 컬럼 리보일러에 가한다. 결과를 표5에 나타낸다. 질산은 존재하의 요오다이드 불순물 제거는 아세트산 칼륨 존재하에 비해 더 양호하다. 고체(IR 분석시 황산염으로 나타남)가 증류 컬럼 리보일러에서 발견된다. 증류 컬럼에서의 헤드 블리드는 염 사용시 황 2ppm 미만을 함유한다.

[표 5]

연속처리 - 황 불순물을 감량시키기 위한 금속염의 첨가

진행 번호	리보일러 공급물	리보일러 내용물	흐름 시간 (일)	산 생성물		
				과망간산염 시간 (시간)	요오다이드 총 량 (ppb)	황 (ppm)
115	75 ppm KOAc	3.5% KOAc	1 1/2	>6	11	N/A
			4 1/2	>6	41	N/A
			7	6	14	N/A
			9	3 1/2	N/A	N/A
			9 1/2	6	N/A	N/A
			10 1/2	3.5	N/A	<0.2
			11	2.5	N/A	<0.2
			11 1/2	2.5	23	<0.2
			13	5	16	N/A
115 평균치			-	약 6	16	<0.2
116	20 ppm $AgNO_3$	1 % $AgNO_3$	1	>7	2	<0.3
			3	>6	5	<0.3
			6 1/2	>5	13	<0.3
			7 1/2	6	12	<0.3
			9	>6	12	<0.3
			11	5	16	<0.3
116 평균치			-	약 6	11	<0.3

주 : (1) 처리조건 : 온도 : 115℃

체류시간 : 1시간

H_2O_2 처리 : 500ppm

H_2SO_4 : 50ppm

(2) 평균치는 조작시간에 걸쳐 수득된 모든 분석 데이타를 반영한다.

(그 일부만이 표에 나타나 있다).

(3) 아세트산 불순물 공급량 : NAA에 의한 요오다이드 총량 : 224ppb

과망간산염 시간 : 0.2시간

(과량의 과산화물을 감량시키기 위한 첨가제)

카르복실산 불순물을 과산화수소로 처리한 후 과량의 과산화물을 감량시키기 위해 금속 염을 사용할 수 있음을 나타내는 회분식 실험을 수행한다.

아세트산 500ml을 115℃에서 1시간 과산화수소 500ppm 및 황산 50ppm로 회분식 처리한다. 그후 과산화물 농도는 과산화수소로 220ppm이었다. 이어서, 산 425ml을 유거한다. 증류물의 과산화물 농도는 199ppm이었다.

상기와 동일한 방법으로 동일 시료를 처리하고, 1시간 후 과산화물 농도는 236ppm이었다. 이어서, 아세트산 칼륨을 아세트산에 가하여 총 농도 7% w/w를 수득한 후 증류물 425ml을 수거하고, 그의 과산화물 농도는 34ppm이었다.

연속 공정에서는 금속 염을 증류 / 증발 단계 (b)에 가하여 과량의 과산화물의 정제 산 생성물로의 캐리오버량을 줄일 수 있다. 이러한 금속 염은 황산이 공정 (a)에 사용된 경우는 황 캐리오버량을 줄일 수도

있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

카르보닐화 촉매 및 요오다이드 조촉매 존재하에서 적당한 반응물을 카르보닐화시킴으로써 제조되며 요오다이드 및 산화성 불순물을 함유하는 카르복실산 불순물을 정제하는 방법으로서, 상기 방법은 (a) 상기 카르복실산 불순물을 과산화수소와 접촉시키되, 상기 카르복실산이 아세트산인 경우에는 지지된 팔라듐 촉매 존재하에서 수소와는 접촉시키지 않고, (b) 상기 공정 (a)의 생성물을 증류 또는 증발시켜, 요오다이드 및 산화성 불순물의 함유량이 적은 정제 카르복실산을 회수하는 것을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 카르복실산이 탄소수 6 이하를 갖는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 카르복실산이 아세트산인 방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정 (a)가 강산 존재하에서 수행되는 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 강산이 황산인 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 공정 (b)가 금속 염 존재하에서 수행되어, 정제 카르복실산의 황에 의한 오염을 감소시키는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 금속 염이 칼륨, 칼슘 및 은의 카르복실산염 및 질산염 ; 수산화칼륨 및 수산화마그네슘 ; 및 산화구리(I)로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 금속 염이 아세트산 칼륨인 방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 3항 및 제 5항 내지 제 8항중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정 (b)가 금속 염 존재하에서 수행되어, 정제 카르복실산의 과산화물에 의한 오염을 감소시키는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 금속 염이 칼륨, 은 및 칼슘의 카르복실산염 ; 수산화칼륨 및 수산화마그네슘 ; 및 산화구리(I)로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 금속 염이 아세트산 칼륨인 방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 3항, 제 5항 내지 제 8항 및 제 10항 내지 제 11항중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정 (b)가 헤드 및 베이스 블리드에 의한 분별 증류 및 정제 카르복실산의 액면 드로우를 포함하는 방법.

청구항 13

제 1항 내지 제 3항, 제 5항 내지 제 8항 및 제 10항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정 (a) 및 (b)가 증류 컬럼내에서 함께 수행되는 방법.

청구항 14

제 4항에 있어서, 상기 공정 (b)가 금속 염 존재하에서 수행되어, 정제 카르복실산의 과산화물에 의한 오염을 감소시키는 방법.

청구항 15

제 4항에 있어서, 상기 공정 (b)가 헤드 및 베이스 블리드에 의한 분별 증류 및 정제 카르복실산의 액면 드로우를 포함하는 방법.

청구항 16

제 9항에 있어서, 상기 공정 (b)가 헤드 및 베이스 블리드에 의한 분별 증류 및 정제 카르복실산의 액면

드로우를 포함하는 방법.

청구항 17

제 4항에 있어서, 상기 공정 (a) 및 (b)가 증류 컬럼내에서 함께 수행되는 방법.

청구항 18

제 9항에 있어서, 상기 공정 (a) 및 (b)가 증류 컬럼내에서 함께 수행되는 방법.

청구항 19

제 12항에 있어서, 상기 공정 (a) 및 (b)가 증류 컬럼내에서 함께 수행되는 방법.