



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월15일
 (11) 등록번호 10-1286321
 (24) 등록일자 2013년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)	(73) 특허권자
B01J 23/46 (2006.01) C07C 51/12 (2006.01)	비피 케미칼즈 리미티드
C07C 53/08 (2006.01)	영국 미들섹스 티더블유16 7비피 선베리 언 테임 즈 처치 로드
(21) 출원번호 10-2005-7025331	(72) 발명자
(22) 출원일자(국제) 2004년06월23일	하인즈 안토니
심사청구일자 2009년06월15일	영국 에스11 7에프에이 세필드 암소프 로드 44
(85) 번역문제출일자 2005년12월29일	로 데이비드 존
(65) 공개번호 10-2006-0030067	영국 에이치유17 9티비 이스트 요크셔 베벌리 워
(43) 공개일자 2006년04월07일	윅 드라이브 36
(86) 국제출원번호 PCT/GB2004/002686	(뒷면에 계속)
(87) 국제공개번호 WO 2005/009939	(74) 대리인
국제공개일자 2005년02월03일	특허법인코리아나
(30) 우선권주장	
0316756.6 2003년07월17일 영국(GB)	
(56) 선행기술조사문헌	
EP0849250 A	
EP0643034 A	
EP0752406 A	
EP1099680 A	
전체 청구항 수 : 총 25 항	심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 아세트산의 제조용 촉매 및 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 메탄을 및/또는 이의 반응성 유도체의 카르보닐화에 의한 아세트산의 제조용 촉매 및 제조 방법에 관한 것이다. 상기 촉매계는 아연, 갈륨, 텅스텐, 카드뮴, 수은 및 인듐 중 하나 이상, 및 하나 이상의 비히드로할로게노산 촉진제를 함유한다. 상기 비히드로할로게노산은 옥소산, 수퍼산 및/또는 헤테로 다중산일 수 있다.

(72) 발명자

밀러 앤드류

영국 에이치유13 0디파 혈 헤즐 사우스게이트 36

모리스 조지 어니스트

영국 에이치유16 4비큐 이스트 요크셔 코팅엄 홀게
이트 270

페인 마크 존

영국 알지9 1유알 옥스포드셔 헨리-온-템즈 뉴크
스트리트 25비

선리 존 글렌

영국 에이치유16 4알엘 이스트 요크셔 코팅엄 홀
워크 7

특허청구의 범위

청구항 1

메틸 아세테이트, 한정된 농도의 물, 아세트산, 및 이리듐 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 및 하나 이상의 비(非)히드로할로게노산 촉진제를 함유하는 촉매계를 포함하는 액체 반응 조성물 중에서 일산화탄소를 메탄을 및/또는 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르 및 메틸 요오다이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 반응성 유도체와 반응시키는 것에 의한, 아세트산의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 비히드로할로게노산이 옥소산, 수퍼산(superacid), 헤테로 다중산 및 이의 혼합물에서 선택되는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 비히드로할로게노산이 옥소산인 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 옥소산이 주기율표의 13 내지 17족 원소의 옥소산인 방법.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 옥소산이 H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 및 이의 혼합물에서 선택되는 방법.

청구항 6

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 옥소산 음이온 대 이리듐의 몰비가 [0 초과 내지 0.4] : 1의 범위인 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 옥소산 음이온 대 이리듐의 몰비가 [0 초과 내지 0.35] : 1의 범위인 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 비히드로할로게노산이 수퍼산인 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 수퍼산이 이리듐에 대한 비(非)배위성 음이온을 갖는 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 수퍼산이 하기에서 선택되는 음이온을 갖는 수퍼산인 방법: BF_4^- , PF_6^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$, CBH_6Br^- , $CF_3SO_3^-$, SbF_6^- , FSO_3^- 및 이의 혼합물.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 수퍼산이 HBF_4 , HPF_6 , $(CF_3SO_2)_2NH$, $HCBH_6Br_6$ 및 이의 혼합물에서 선택되는 방법.

청구항 12

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 수퍼산 음이온 대 이리듐의 몰비가 [0 초과 내지 2.5] : 1의 범위인 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 수퍼산 음이온 대 이리듐의 몰비가 [0 초과 내지 1] : 1의 범위인 방법.

청구항 14

제 2 항에 있어서, 비히드로할로게노산이 혜테로 다중산이 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 혜테로 다중산이 몰리브덴 및/또는 텉스텐을 주변 원자로서 포함하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 혜테로 다중산이 12-텅스토인산, 12-몰리브도인산, 12-텅스토규산, 12-몰리브도규산 및 이의 혼합물에서 선택되는 방법.

청구항 17

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 혜테로 다중산 음이온 대 이리듐의 몰비가 [0 초과 내지 5] : 1의 범위인 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 혜테로 다중산 음이온 대 이리듐의 몰비가 [1 초과 내지 4] : 1의 범위인 방법.

청구항 19

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 14 항, 제 15 항 또는 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매계가 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텉스텐, 카드뮴, 수은 및 인듐 중 하나 이상을 추가로 함유하는 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 촉매계가 루테늄, 오스뮴, 레늄 및 인듐 중 하나 이상을 함유하는 방법.

청구항 21

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 14 항, 제 15 항 또는 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 반응 조성물 중 메틸 아세테이트의 농도가 1 내지 70 중량% 의 범위인 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 메틸 아세테이트 농도가 2 내지 50 중량% 의 범위인 방법.

청구항 23

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 14 항, 제 15 항 또는 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 반응 조성물 중 물의 농도가 1 내지 15 중량% 의 범위인 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 물의 농도가 1 내지 10 중량% 인 방법.

청구항 25

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 14 항, 제 15 항 또는 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 연속식 방법으로서 수행되는 방법.

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

명세서

- [0001] 본 발명은 아세트산의 제조 방법, 특히 이리듐 촉매 및 메틸 요오다이드 조촉매의 존재 하에 카르보닐화에 의해 아세트산을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0002] 이리듐 촉매의 존재 하에 메탄올의 카르보닐화에 의해 아세트산을 제조하는 것은 공지되어 있으며, 예를 들어, EP-A-0643034 및 EP-A-0752406에 기재되어 있다.
- [0003] EP-A-0643034는 카르보닐화 반응기에서 액체 반응 조성을 중에서 메탄올 또는 이의 반응성 유도체를 일산화탄소와 접촉시키는 것을 포함하는, 메탄올 또는 이의 반응성 유도체의 카르보닐화에 의해 아세트산을 제조하는 방법으로서, 상기 액체 조성물이 (a) 아세트산, (b) 이리듐 촉매, (c) 메틸 요오다이드, (d) 한정량 이상의 물, (e) 메틸 아세테이트 및 (f) 촉진제로서 루테늄 및 오스뮴 중 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법을 기재하고 있다.
- [0004] EP-A-0752406은 (1) 이리듐 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 한정 농도의 물, 아세트산, 메틸 아세테이트 및 하나 이상의 촉진제를 함유하는 액체 반응 조성물을 포함하는 카르보닐화 반응기에 메탄올 및/또는 이의 반응성 유도체 및 일산화탄소를 연속적으로 공급하고; (2) 상기 액체 반응 조성물에서 메탄올 및/또는 이의 반응성 유도체를 일산화탄소와 접촉시켜 아세트산을 제조하고; (3) 아세트산을 상기 액체 반응 조성물에서 회수하는 것을 포함하는 아세트산의 제조 방법으로서, 반응 과정을 통해서 액체 반응 조성물 중에서 (a) 물을 6.5 중량% 이하의 농도로, (b) 메틸 아세테이트를 1 내지 35 중량% 범위의 농도로, 및 (c) 메틸 요오다이드를 4 내지 20 중량% 범위의 농도로 연속하여 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법을 기재하고 있다.
- [0005] 현재 놀랍게도, 아세트산의 제조를 위한 이리듐 촉매반응화된 카르보닐화 방법에서 비(非)히드로할로게노산을 사용함으로써 개선된 카르보닐화 속도를 달성할 수 있음이 발견되었다.
- [0006] 메탄올 (또는 이의 반응성 유도체)의 이리듐 촉매반응화된 카르보닐화에 있어서, 요오드화수소산이 발생하며, 하기의 반응 메커니즘을 경유하여 소비된다:
- [0007] 아실 요오다이드 + 물 → 아세트산 + 요오드화수소산
- [0008] 요오드화수소산 + 메틸 아세테이트 → 메틸 요오다이드 + 아세트산
- [0009] 요오드화수소산의 농도가 증가함에 따라, 카르보닐화 속도가 감소됨이 발견된다. 따라서, 놀랍게도, 카르보닐화 계에서 프로톤 (H^+)의 농도가 카르보닐화 속도에 대해 악영향을 갖지 않으면서 증가될 수 있다.
- [0010] 이에, 본 발명에 따르면 촉매계가 이리듐 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 임의적으로 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텅스텐, 카드뮴, 수은 및 인듐 중 하나 이상, 및 하나 이상의 비히드로할로게노산 촉진제를 함유하는 아세트산 제조용 촉매계가 제공된다.
- [0011] 또한, 본 발명은, 메틸 아세테이트, 한정 농도의 물, 아세트산, 및 이리듐 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 임의적으로는 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텅스텐, 카드뮴, 수은 및 인듐 중 하나 이상, 및 하나 이상의 비히드로할로게노산 촉진제를 함유하는 촉매계를 함유하는 액체 반응 조성물에서 일산화 탄소를 메탄올 및/또는 이의 반응성 유도체와 반응시킴으로써 아세트산을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 아세트산의 제조를 위한 촉매계로서, 이리듐 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 임의적으로는 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텅스텐, 카드뮴, 수은 및 인듐 중 하나 이상, 및 하나 이상의 비히드로할로게노산 촉진제를 함유하는 촉매계의 용도를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 방법에서 사용하기 위한 비히드로할로게노산은 적합하게는, 옥소산, 수퍼산(superacid) 및 헤테로 다중산(heteropolyacid) 중 하나 이상일 수 있다. 동일 또는 상이한 형태의 비히드로할로게노산의 혼합물, 예컨대 둘 이상의 상이한 옥소산 또는 둘 이상의 상이한 수퍼 산 또는 둘 이상의 상이한 헤테로 다중산의 혼합물, 또는 하나 이상의 옥소산 및/또는 하나 이상의 수퍼산 및/또는 하나 이상의 헤테로 다중산의 혼합물이 사용될 수 있다. 당업자라면, 산은 옥소산과 수퍼산의 형태 모두일 수 있음을 이해할 것이다.
- [0014] 옥소산은 형태 H_nXO_m 형태의 X-OH 기 (여기서, X는 비금속 또는 금속이고, n 및 m은 정수이다)를 갖는 화합물이다. 일반적인 옥소산의 예는 H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 및 $HCIO_4$ 가 있다.

- [0015] 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 옥소산으로는 주기율표의 13 내지 17 족 원소의 옥소산이 포함된다.
- [0016] 13족 원소의 적합한 옥소산으로는 H_3BO_3 와 같은 붕소의 옥소산이 포함된다. 14족 옥소산으로는, H_4GeO_4 와 같은 게르마늄의 옥소산이 포함된다. 15족 옥소산으로는 질소, 인 및 비소의 옥소산이 포함된다. 적합한 질소 함유 옥소산으로는 HNO_3 및 HNO_2 가 포함된다. 인 함유 옥소산의 예로는 H_3PO_4 , H_3PO_3 및 H_3PO_2 가 포함된다. 비소 함유 옥소산의 예로는 H_3AsO_3 가 포함된다. 16족 옥소산으로는 황의 옥소산, 예컨대 H_2SO_4 , H_2SO_3 , 트리플 산, p-톨루엔솔폰산, 셀레늄의 옥소산, 예를 들어, H_2SeO_3 및 H_2SeO_4 , 및 텔루르의 옥소산, 예컨대 H_6TeO_6 가 포함된다. 17족 옥소산은 브롬, 요오드 및 염소의 옥소산, 예컨대 $HBrO$, $HCIO$, H_5IO_6 , $HClO_2$ 및 $HClO_4$ 일 수 있다.
- [0017] 바람직한 옥소산은 H_2SO_4 , HNO_3 및 H_3PO_4 또는 이의 혼합물이다.
- [0018] 산성도는 매우 다양한 용매 중에서 측정될 수 있다. 통상적으로, 물질의 산성도는 물에서 측정되며, 그에서 물질에 의해 발생하는 수소 이온 농도가 pH 척도로 환산되어 종종 주어진다. pH 가 7.0 미만인 물질의 용액이 산성이고; 그보다 pH 가 높은 것이 알칼리성이다. 그러나, 수소 이온 농도 및 pH 의 개념은 단지 산의 희석 수용액에 대해서만 의미가 있다. 따라서, 다른 매질 및 높은 농도에서 산성도를 결정하기 위해 널리 사용되는 수단은 함멧(Hammett) 산성도 함수인 H_0 이다. 산성도 함수인 H_0 는 하기와 같이 정의된다:
- $$H_0 = pK_{BH^+} - \log[BH^+]/[B]$$
- [0020] (여기서, [B] 는 약염기 (지시제)의 농도이고, $[H^+]$ 는 약염기의 짹산의 농도이고, pK_{BH^+} 는 물 중에서 지시제의 pK 이다).
- [0021] 산성 물질의 H_0 값은 약염기 (B), 예컨대 o-니트로아닐린 또는 2,4-디니트로아닐린인 지시제를 사용하여 측정된다. 약염기는 산성 물질 중에서 염기 (BH^+)의 짹산으로 (부분적으로) 전환된다. $[BH^+]/[B]$ 의 값은 통상적으로 분광사진분석 수단에 의해 측정된다. 염기에 대해 물 중에서의 공지된 pK 를 사용함으로써, 산성 물질에 대해 H_0 를 계산할 수 있다.
- [0022] H_0 값이 약 12 이상인 산성 물질을 수퍼산으로 칭한다. 수퍼산은 1몰의 강산 수용액보다 10^6 배 이상 강하다. H_0 가 12.1 초파인 산 (순수 산으로서 측정)이 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합하다.
- [0023] 본 발명의 방법에서 사용하기 위한 수퍼산은 비(非)배위성 음이온을 가지며, 이는 음이온과 이리듐 사이의 공유성 상호작용이 거의 또는 전혀 없음을 의미한다.
- [0024] 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 수퍼산으로는 다음의 음이온을 갖는 산이 포함된다: BF_4^- , PF_6^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CBH_6Br_6^-$, $CF_3SO_3^-$, SbF_6^- , FSO_3^- 또는 이의 혼합물.
- [0025] 적합한 수퍼산의 구체적 예로는 HBF_4 , HPF_6 , $(CF_3SO_2)_2NH$ 및 $HCBH_6Br_6$ 가 포함된다.
- [0026] 여기 및 명세서 전체에 걸쳐 사용되는 용어 "헤테로 다중산"은, 유리 산을 의미하며, 이의 희합된 금속 염을 포함하지 않는다. 헤테로 다중산 음이온은 "주변(peripheral)" 원자로 통상 공지되어 있는 2 내지 18개 산소 연결된 다가 금속 원자를 포함할 수 있다. 이들 주변 원자는 대칭적인 방식으로 하나 이상의 중심 원자를 둘러싼다. 주변 원자는 일반적으로 몰리브덴, 텉스텐, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 및 기타 금속 중 하나 이상이다. 중심 원자는 일반적으로 규소 또는 인이지만, 원소 주기율표에서 I ~ VIII 족에서의 매우 다양한 원자 중 임의 하나를 포함할 수 있다. 이들로는, 예를 들어, 하기가 포함된다: 구리 이온; 2가 베릴륨, 아연, 코발트 또는 니켈 이온; 3가 붕소, 알루미늄, 갈륨, 철, 세륨, 비소, 안티몬, 인, 비스무트, 크롬 또는 로듐 이온; 4가 규소, 게르마늄, 주석, 티탄, 지르코늄, 바나듐, 황, 텔루르, 망간, 니켈, 백금, 토륨, 하프늄, 세륨 이온 및 기타 희토류 이온; 5가 인, 비소, 바나듐, 안티몬 이온; 6가 텔루르 이온; 및 7가 요오드 이온. 상기 헤테로 다중산은 또한, "폴리옥소 음이온", "폴리옥소 메탈레이트" 또는 "금속 산화물 클러스터"로서 공지되어 있다.
- [0027] 헤테로 다중산은 일반적으로 높은 분자량, 예를 들어 700~8500 의 범위이고, 2량체성 복합물이 포함된다. 특

히 이들이 유리 산일 경우, 극성 용매, 예컨대 물 또는 기타 산소화된 용매 중에서 용해성이 비교적 높다. 적합하게는, 헤테로 다중산은 주변 원자로서 몰리브덴 및/또는 텉스텐을 가질 수 있다. 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 헤�테로 다중산의 구체적 예로는 하기가 포함된다:

- [0028] 12-텅스토인산 - $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- [0029] 12-몰리브도인산 - $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- [0030] 12-텅스토규산 - $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- [0031] 12-몰리브도규산 - $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- [0032] 본 발명의 방법에서 사용하기 위한 비히드로할로게노산은 반응물 공급 스트립과 함께 또는 그의 별도로 반응기에 직접 도입될 수 있다. 비히드로할로게노산은 산의 수용액 형태로 사용될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 방법에서 사용될 비히드로할로게노산의 양은 카르보닐 속도에 대해 항상 효과를 제공하기에 충분해야 한다. 정확한 양은 사용되는 구체적인 비히드로할로게노산, 특히 그 산의 음이온의 특성과 농도에 의존할 것이다. 어떠한 이론에 구속시키고자 함이 없이, 특정한 음이온, 예컨대 옥소산의 것이 이리듐 금속에 배위할 수 있으며, 이에, 이를 옥소 음이온의 농도가 매우 높을 경우, 카르보닐화 속도의 악영향이 뒤따를 수 있다고 사료된다. 그러나, 음이온이 이리듐 금속에 배위하지 않을 경우, 더욱 높은 농도의 산이 이용될 수 있다.
- [0034] 적합하게는, 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있는 수퍼산의 양은 음이온 대 이리듐의 몰비가 [0 초과 내지 2.5] : 1의 범위, 바람직하게는 [0 초과 내지 1] : 1의 범위, 특히 [0.05 내지 0.5] : 1의 범위이도록 한다.
- [0035] 통상적으로, 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있는 옥소 산의 양은 음이온 대 이리듐의 몰비가 [0 초과 내지 0.4] : 1의 범위이도록 한다. 음이온이 각각 황산, 질산 및 인산에서 유래된 SO_4^{2-} , NO_3^- , 또는 PO_4^{3-} 인 경우, 음이온 대 이리듐의 몰비는 바람직하게는 [0 초과 내지 0.4] : 1의 범위, 적합하게는 [0 초과 내지 0.35] : 1의 범위, 예컨대 [0.05 내지 0.3] : 1의 범위이다.
- [0036] 적합하게는, 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있는 헤�테로 다중산의 양은 음이온 대 이리듐의 몰비가 [0 초과 내지 5] : 1의 범위, 바람직하게는 [1 초과 내지 4] : 1의 범위, 특히 [1.5 내지 3.5] : 1의 범위이다.
- [0037] 액체 반응 조성물 중 이리듐 촉매는 액체 반응 조성물에 가용성인 임의의 이리듐 함유 화합물을 함유할 수 있다. 이리듐 촉매는 액체 반응 조성물에 용해하는 또는 가용성 형태로 전환가능한 임의 적합한 형태에서 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 이리듐은 하나 이상의 액체 반응 조성물 성분, 예를 들어 물 및/또는 아세트산에 가용성인 아세테이트와 같은 무(free)-클로라이드 화합물로서 사용될 수 있고, 그 중에 용액으로서 반응에 첨가될 수 있다. 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있는 적합한 이리듐 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: $IrCl_3$, IrI_3 , $IrBr_3$, $[Ir(CO)_2I]_2$, $[Ir(CO)_2Cl]_2$, $[Ir(CO)_2Br]_2$, $[Ir(CO)_4I_2]^{-}H^+$, $[Ir(CO)_2Br_2]^{-}H^+$, $[Ir(CO)_2I_2]^{-}H^+$, $[Ir(CH_3)_3(CO)_2]^{-}H^+$, $Ir_4(CO)_{12}$, $IrCl_3 \cdot 4H_2O$, $IrBr_3 \cdot 4H_2O$, $Ir_3(CO)_{12}$, 이리듐 금속, Ir_2O_3 , IrO_2 , $Ir(acac(\text{아세틸아세토나토}))(CO)_2$, $Ir(acac)_3$, 이리듐 아세테이트, $[Ir_3O(OAc)_6(H_2O)_3][OAc]$, 및 헥사클로로이리드산 $H_2[IrCl_6]$, 바람직하게는 이리듐의 무-클로라이드 복합물, 예컨대 아세테이트, 옥살레이트 및 아세토아세테이트.
- [0038] 바람직하게는, 액체 반응 조성물 중 이리듐 촉매의 농도는 이리듐 중량에 대하여 100 내지 6000 ppm의 범위이다.
- [0039] 임의적으로는, 액체 반응 조성물은 또한 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텉스텐, 카드뮴, 수은 및 인듐 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 루테늄 및 오스뮴을 함유할 수 있다. 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텉스텐, 카드뮴, 수은 및 인듐은 액체 반응 조성물 중에 가용성인 임의의 적합한 금속 함유 화합물로 사용될 수 있다. 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텉스텐, 카드뮴, 수은 및 인듐은 액체 반응 조성물에 용해하는 또는 가용성 형태로 전환가능한 임의 적합한 형태로, 카르보닐화 반응을 위해 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0040] 사용될 수 있는 적합한 루테늄 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: 루테늄(III) 클로라이드, 루테늄(III) 클로라이드 3수화물, 루테늄(IV) 클로라이드, 루테늄(III) 브로마이드, 루테늄 금속, 루테늄 산화물, 루테늄

(III) 포르메이트, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$, 테트라(아세토)클로로루테늄(II, III), 루테늄(III) 아세테이트, 루테늄(III) 프로피오네이트, 루테늄(III) 부티레이트, 루테늄 펜타카르보닐, 트리루테늄도데카카르보닐 및 혼합 루테늄 할로카르보닐, 예컨대 디클로로트리카르보닐루테늄(II) 이량체, 디브로모트리카르보닐루테늄(II) 이량체, 및 기타 유기루테늄 복합물, 예컨대 테트라클로로비스(4-시멘(cymene))디루테늄(II), 테트라클로로비스(벤젠)디루테늄(II), 디클로로(시클로옥타-1,5디엔)루테늄(II) 중합체 및 트리스(아세틸아세토네이트)루테늄(III).

- [0041] 사용될 수 있는 적합한 오스뮴 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: 오스뮴(III) 클로라이드 수화물 및 무수, 오스뮴 금속, 오스뮴 테트라옥시드, 트리오스뮴도데카카르보닐, $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$, 펜타클로로- μ -니트로디오스뮴 및 혼합 오스뮴 할로카르보닐, 예컨대 트리카르보닐디클로로오스뮴(II) 이량체 및 기타 유기오스뮴 복합물.
- [0042] 사용될 수 있는 적합한 레늄 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 및 $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.
- [0043] 사용될 수 있는 적합한 카드뮴 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, CdI_2 , CdBr_2 , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 및 카드뮴 아세틸아세토네이트.
- [0044] 사용될 수 있는 적합한 수은 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, HgI_2 , HgBr_2 , HgCl_2 , Hg_2I_2 , 및 Hg_2Cl_2 .
- [0045] 사용될 수 있는 적합한 아연 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnI_2 , ZnBr_2 , ZnCl_2 , 및 아연 아세틸아세토네이트.
- [0046] 사용될 수 있는 적합한 갈륨 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: 갈륨 아세틸아세토네이트, 갈륨 아세테이트, GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , Ga_2Cl_4 및 $\text{Ga}(\text{OH})_3$.
- [0047] 사용될 수 있는 적합한 인듐 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: 인듐 아세틸아세토네이트, 인듐 아세테이트, InCl_3 , InBr_3 , InI_3 , InI 및 $\text{In}(\text{OH})_3$.
- [0048] 사용될 수 있는 적합한 텉스텐 함유 화합물의 예로는 하기가 포함된다: $\text{W}(\text{CO})_6$, WCl_4 , WC_6 , WBr_5 , WI_2 , $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$ 및 임의 텉스텐 클로로-, 브로모- 또는 요오도-카르보닐 화합물.
- [0049] 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텉스텐, 카드뮴, 수은 및/또는 인듐이 사용되는 경우, 이는, 바람직하게는 아세트산 회수 단계에서 카르보닐 반응기로 재순환되는 임의 액체 공정 스트림 및/또는 액체 반응 조성물 중 그의 용해도 한계 이하의 유효량으로 존재한다. 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텉스텐, 카드뮴, 수은 및/또는 인듐은 [1 내지 15] : 1, 바람직하게는 [2 내지 10] : 1, 더욱 바람직하게는 [4 내지 10] : 1의 금속 대 이리듐 몰비로 액체 반응 조성물 중에 적합하게 존재한다. 적합한 루테늄, 오스뮴 또는 레늄, 아연, 갈륨, 텉스텐, 카드뮴, 수은 및/또는 인듐 농도는 8000 ppm 미만, 예컨대 400 내지 7000 ppm 이다.
- [0050] 바람직하게는, 이리듐 및 임의 루테늄, 오스뮴, 레늄, 아연, 갈륨, 텉스텐, 카드뮴, 수은 및 인듐 함유 화합물은, 반응을 저해할 수 있는 이온성 요오다이드를 제자리에서 제공 또는 발생하는 불순물, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 또는 기타 금속 염이 없다.
- [0051] 이온성 오염물, 예컨대 (a) 부식 금속, 특히 니켈, 철 및 크롬 및 (b) 제자리에서 4차화할 수 있는 포스핀 또는 질소 함유 화합물 또는 리간드는, 반응 속도에 악영향을 갖는 I^- 를 액체 반응 조성물 중에 발생시킴으로써 반응에 악영향을 가질 것이기 때문에 액체반응 조성물 중에서 최소로 유지되어야 한다. 일부 부식 금속 오염물, 예컨대 몰리브덴은 I^- 를 발생시킬 여지가 더 적음이 발견되었다. 반응 속도에 악영향을 갖는 부식 금속은, 건축의 적합한 내부식성 재료를 사용함으로써 최소화될 수 있다. 이와 유사하게, 알칼리 금속 요오다이드, 예를 들어 리튬 요오다이드와 같은 오염물도 최소로 유지되어야 한다. 부식 금속 및 기타 이온성 불순물은, 적합한 이온 교환 수지 층을 사용하여 반응 조성물, 또는 바람직하게는 촉매 재순환 스트림을 처리함으로써 감소될 수 있다. 상기 공정은 US 4007130에 기재되어 있다. 바람직하게는, 이온성 오염물은 액체 반응 조성물 중에

I^- 를 500 ppm I^- , 바람직하게는 250 ppm I^- 미만으로 발생시킬 농도 미만으로 유지된다.

[0052] 본 발명의 방법에 있어서, 액체 반응 조성물 중 메틸 요오다이드 조촉매의 농도는 바람직하게는 5 내지 16 중량% 의 범위이다.

[0053] 본 발명의 방법에 있어서, 메탄올의 적합한 반응성 유도체로는 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르 및 메틸 요오다이드가 포함된다. 메탄올 및 이의 반응성 유도체의 혼합물이 본 발명의 방법에서 반응물로서 사용될 수 있다. 물이 에테르 또는 에스테르 반응물을 위한 보조반응물로서 요구된다. 바람직하게는, 메탄올 및/또는 메틸 아세테이트가 반응물로서 사용된다.

[0054] 메탄올 및/또는 이의 반응 유도체의 일부 이상이 카르복실산 생성물 또는 용매와의 반응에 의해 액체 반응 조성물 중에서 메틸 아세테이트로 전환되고, 따라서 메틸 아세테이트로서 존재할 것이다. 바람직하게는, 액체 반응 조성물 중 메틸 아세테이트의 농도는 1 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 35 중량% 의 범위이다.

[0055] 예를 들어 메탄올 반응물과 아세트산 생성물 사이의 에스테르화 반응에 의하여, 물이 액체 반응 조성물 중에서 제자리 형성될 수 있다. 또한, 메탄올의 수소화에 의해 메탄과 물이 생성됨으로써 소량의 물이 생성될 수 있다. 물은, 액체 반응 조성물의 다른 성분과 함께 또는 별도로 카르보닐화 반응기에 도입될 수 있다. 물은 반응기로부터 배출되는 반응 조성물의 다른 성분으로부터 분리될 수 있고, 액체 반응 조성물 중 필요한 물 농도를 유지시키기 위하여 제어되는 양으로 재순환될 수 있다. 액체 반응 조성물 중 물 농도는 적합하게는 1 내지 15 중량%, 예컨대 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 6.5 중량% 범위이다.

[0056] 일산화탄소 반응물은 본질적으로는 순수할 수 있고, 또는 불활성 불순물, 예컨대 이산화탄소, 메탄, 질소, 불활성 가스, 물, 및 $C_1 \sim C_4$ 파라핀계 탄화수소를 함유할 수 있다. 물 가스 전환 반응에 의해 제자리에서 발생되고 공급되는 일산화탄소 중 수소의 존재는, 그의 존재가 수소화 생성물을 형성시킬 수 있기 때문에, 바람직하게는 낮게 유지된다. 이에, 일산화탄소 반응물 중 수소의 양은 바람직하게는 1 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 0.5 몰% 미만, 더더욱 바람직하게는 0.3 몰% 미만이고/하거나, 카르보닐화 반응기 중 수소의 부분 압력은 바람직하게는 $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 부분 압력 미만, 더욱 바람직하게는 $5 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 미만, 더더욱 바람직하게는 $3 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 미만이다. 반응기에서 일산화탄소의 부분 압력은 적합하게는 $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 내지 $7 \times 10^6 \text{ N/m}^2$, 바람직하게는 $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 내지 $3.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$, 더욱 바람직하게는 $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 내지 $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 의 범위이다.

[0057] 카르보닐화 반응의 전체 압력은 적합하게는 $1 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 내지 $2 \times 10^7 \text{ N/m}^2$, 바람직하게는 $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 내지 $1 \times 10^7 \text{ N/m}^2$, 더욱 바람직하게는 $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 내지 $5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 의 범위이다.

[0058] 카르보닐화 반응의 온도는 적합하게는 100 내지 300°C, 바람직하게는 150 내지 220°C 의 범위이다.

[0059] 본 발명의 방법은 배치식(batch) 또는 연속식 방법으로서 실시될 수 있으나, 바람직하게는 연속식 방법으로서 실시된다.

[0060] 아세트산 생성물은, 카르보닐화 반응기로부터 수증기 및/또는 액체를 배출시키고 배출된 재료로부터 아세트산을 회수함으로써, 액체 반응 조성물로부터 회수될 수 있다. 바람직하게는, 아세트산은, 카르보닐화 반응기로부터 액체 반응 조성물을 연속적으로 배출시키고, 액체 반응 조성물 중의 농도를 유지시키기 위해 반응기로 재순환될 수 있는 이리듐 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 메틸 아세테이트, 미반응 메탄올, 물 및 아세트산 용매와 같은 액체 반응 조성물의 다른 성분으로부터 아세트산을 분리시키는 하나 이상의 플래쉬 및/또는 분획식 증류 단계에 의해 아세트산을 상기 배출된 액체 반응 조성물로부터 회수함으로써 액체 반응 조성물로부터 회수된다. 아세트산 생성물 회수 단계 동안에 이리듐 촉매의 안정성을 유지시키기 위해, 카르보닐화 반응기로의 재순환을 위한 이리듐 카르보닐화 촉매를 함유하는 공정 스트림 중 물은 0.5 중량% 이상의 농도로 유지되어야 한다.

[0061] 본 발명의 방법은, 당업계에 공지된, 예를 들어 그의 내용이 본원에 참조로서 포함되어 있는 EP-A-0786447, EP-A-0643034, EP-A-0752406 및 EP-A-0749948 에 기재되어 있는 바와 같은 카르보닐화 반응 조건을 사용하여 실시될 수 있다.

[0062] 단지 예시를 위하여 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 이제부터 설명할 것이다:

[0063] 일반적 반응 방법

[0064] 모든 실험은 교반기, 액체 주입 설비, 안정기(ballast) 용기 및 가스 공급 라인이 장착된 300 cm³ 지르코늄 오토클레이브에서 실시되었다. 루테늄 아세테이트 용액 (사용될 경우, 5.08 중량% 루테늄 금속, 71.3 중량% 아세트산 및 17.8 중량% 물), 비히드로할로게노산의 수용액 (사용될 경우) 및 아세트산 충전물 일부 (10 g)을 오토클레이브 베이스에서 측량하였다. 오토클레이브의 헤드를 베이스에 위치시키고, 밀봉시키고, 조립된 단위를 블라스트 실(blast cell)에 이송시켰다. 전기 복사 히터 및 열전쌍을 오토클레이브 조립물에 위치시키고, 가스 및 액체 공급 라인, 물 냉각 호스, 및 오버헤드(overhead) 교반기에 연결시켰다. 가스 및 액체 공급 주입 벨브를 개방하고, 조립물 압력을 질소를 사용하여 시험하였다 (32 N/m²). 상기 단위를 질소로 플러싱 (flushing)하고 (1 × 20 N/m² 압력 및 배기 주기), 이어서 일산화탄소로 플러싱하였다 (3 × 5 bar g 압력 및 배기 주기). 오토클레이브를 개방하여 배기시켰다. 메틸 요오다이드 (13.33 g), 이어서 물 (대략 13.15 g), 아세트산 (대략 42.66 g), 및 메틸 아세테이트 (대략 48.0 g)의 혼합물을 깔대기를 통해 첨가한 후, 오토클레이브를 재밀봉하였다. 6.3 g 이리듐 아세테이트 용액 (5.25 중량% 이리듐 금속, 71.9 중량% 아세트산 및 18.0 중량% 물)을 촉매 주입기에 넣고, 남아있는 아세트산 (대략 8.7 g)으로 세척하였다. 반응기 충전 조성을 조정하여, 물, 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트 및 아세트산 수준을 각 반응에 대한 촉매 주입 후와 동일하도록 하였다. 오토클레이브 교반기를 켜고 (1500 rpm), 일산화탄소로 가압하였다 (8 N/m²). 조립물을 반응 온도로 가열하였다 (190°C). 일단 온도가 안정화되면, 오토클레이브 내의 압력을 촉매 주입기에서와 같은 목적하는 초기 압력으로 조정하였다. 안정기 용기를 일산화탄소로 충전한 후, 과압의 일산화탄소와 함께 촉매 용액을 주입하여, 오토클레이브 압력을 28 bar g 으로 하였다. 주입 이후, 오토클레이브 압력은, 요구되는 즉시, 안정기 용기에서의 일산화탄소 공급에 의해 28 N/m² 로 일정하게 유지되었다. 오토클레이브 내의 온도는, 냉각수의 흐름을 제어함으로써 일정하게 유지되었다. 반응 속도는, 대략 N/m² 로 초기 가압화된 안정기 용기로부터 일산화탄소 압력의 하강에 의해 모니터링되었다. 실행 완료시, 안정기 용기를 단리시키고, 히터를 끄고, 오토클레이브를 30°C 미만으로 냉각하였다. 일단 30°C 미만이 되면, 원하는 경우, 가스 시료를 헤드 공간에서 취한 후, 오토클레이브를 블라스트 실에서 제거하고 배출시킬 수 있다. 액체 성분을 공지된 설정된 가스 크로마토그래피 방법에 의해 분석하였다. 검출된 성분은, 외부 표준에 대한 성분 피아크의 적분에 의해 정량화되었고, 질량에 대해 백만분의 일 (ppm)으로서 표현되었다. 각 배치(batch) 카르보닐화에서의 주요 성분은 아세트산이었다.

[0065] 반응 실시의 특정 지점에서의 가스 흡수(uptake) 속도를 사용하여, 특정 반응기 조성물 (냉각 탈기된 부피를 기준으로 한 전체 반응기 조성물)에서 시간당 냉각 탈기된 반응기 조성물의 리터당 소비된 반응물의 몰수 (mol·dm⁻³·hr⁻¹)로서, 카르보닐화 속도를 계산하였다.

[0066] 소비되는 매 일산화탄소 몰로부터 메틸 아세테이트 1 몰이 소비되었음을 가정하여, 출발 조성물로부터의 반응 과정 동안에 메틸 아세테이트 농도를 계산하였다. 오토클레이브 헤드 공간에 있는 유기 성분에 대해서는 허용되지 않는다.

실시 예

[0067] 실험 A

[0068] 메틸 아세테이트 (48.0 g), 아세트산 (55.63 g), 루테늄 아세테이트 용액 (6.87 g), 물 (13.16 g) 및 메틸 요오다이드 (13.33 g)으로 충전한 오토클레이브를 사용하여 기준선 실험을 실시하였다. 촉매 충전물은 이리듐 용액 (6.30 g)과 아세트산 (5.73 g)으로 이루어졌다. 이리듐 대 루테늄의 비는 1 : 2 였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 1 에 나타낸다.

[0069] 실시예 1

[0070] 오토클레이브를 추가로 98% H₂SO₄ 용액 (0.0172 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 A 를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 1 에 나타낸다.

[0071] 실험 2

[0072] 오토클레이브를 추가로 98% H₂SO₄ 용액 (0.08 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 A 를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 1 에 나타낸다.

[0073] 실험 3

[0074] 오토클레이브를 추가로 98% H₂SO₄ 용액 (0.345 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 A 를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 1 에 나타낸다.

표 1

[0075]

실시예/실험	옥소산	Ir/Ru/옥소산 몰비	12% MeOAc 의 속도 (mol·dm ⁻³ ·hr ⁻¹)
A	없음	1 : 2 : 0	18.3
1	H ₂ SO ₄	1 : 2 : 0.1	20.2
2	H ₂ SO ₄	1 : 2 : 0.5	17.8
3	H ₂ SO ₄	1 : 2 : 2	8.8

[0076] 표 1 을 조사하면, 증진된 양으로의 슬레이트 이온 대 이리듐의 몰비에서 비히드로할로게노산 (황산)의 존재는, 비히드로할로게노산이 존재하지 않고 또는 높은 농도의 슬레이트 음이온이 존재하는 실험과 비교하여 카르보닐화 속도가 증가되었음을 알 수 있다.

[0077] 실험 B

[0078] 메틸 아세테이트 (48.0 g), 아세트산 (57.58 g), 물 (14.37 g) 및 메틸 요오다이드 (13.33 g)으로 충전한 오토클레이브를 사용하여 기준선 실험을 실시하였다. 촉매는 이리듐 용액 (6.30 g)과 아세트산 (8.70 g)으로 이루어졌다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 2 에 나타낸다.

[0079] 실험 4

[0080] 오토클레이브를 추가로 85% H₃PO₄ 용액 (0.034 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 B 를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 2 에 나타낸다.

표 2

[0081]

실시예/실험	옥소산	Ir/옥소산 몰비	12% MeOAc 에서의 속도 (mol·dm ⁻³ ·hr ⁻¹)
B	없음	1 : 0	8.5
4	H ₃ PO ₄	1 : 0.17	10.2

[0082] 표 2 를 조사하면, 오르토인산의 존재는, 비히드로할로게노산이 존재하지 않는 실험 B 와 비교하여 카르보닐화 속도가 증가되었음을 알 수 있다.

[0083] 실험 C

[0084] 메틸 아세테이트 (48.0 g), 아세트산 (55.63 g), 루테늄 아세테이트 용액 (6.87 g), 물 (13.16 g) 및 메틸 요오다이드 (13.33 g)으로 충전한 오토클레이브를 사용하여 기준선 실험을 실시하였다. 촉매 충전물은 이리듐 용액 (6.30 g)과 아세트산 (5.73 g)으로 이루어졌다. 이리듐 대 루테늄의 비는 1 : 2 였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3 에 나타낸다.

[0085] 실험 D

[0086] 메틸 아세테이트 (48.0 g), 아세트산 (42.83 g), 루테늄 아세테이트 용액 (20.54 g), 물 (10.71 g) 및 메틸 요오다이드 (13.33 g)으로 충전한 오토클레이브를 사용하여 기준선 실험을 실시하였다. 촉매 용액은 이리듐 용액 (6.30 g)과 아세트산 (8.70 g)으로 이루어졌다. 이리듐 대 루테늄의 비는 1 : 6 이었다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3 에 나타낸다.

[0087] 실험 E

[0088] 메틸 아세테이트 (48.0 g), 아세트산 (42.83 g), 물 (10.71 g) 및 메틸 요오다이드 (13.33 g)으로 충전한 오토

클레이브를 사용하여 기준선 실험을 실시하였다. 촉매 용액은 이리듐 용액 (6.30 g)과 아세트산 (8.70 g)으로 이루어졌다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

[0089] 실시예 5

[0090] 오토클레이브를 추가로 60% HPF_6 용액 (0.027 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 C를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

[0091] 실시예 6

[0092] 오토클레이브를 추가로 60% HPF_6 용액 (0.042 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 C를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

[0093] 실시예 7

[0094] 오토클레이브를 추가로 60% HPF_6 용액 (0.084 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 C를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

[0095] 실시예 8

[0096] 오토클레이브를 추가로 60% HPF_6 용액 (0.43 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 C를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

[0097] 실시예 9

[0098] 오토클레이브를 추가로 60% HPF_6 용액 (0.9 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 C를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

[0099] 실시예 10

[0100] 오토클레이브를 추가로 48% HBF_4 용액 (0.17 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 C를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

[0101] 실시예 11

[0102] 오토클레이브를 추가로 60% HPF_6 용액 (0.05 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 D를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

[0103] 실시예 12

[0104] 오토클레이브를 추가로 48% HPF_6 용액 (0.17 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 E를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

[0105] 실시예 13

[0106] 오토클레이브를 추가로 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ (0.24 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 E를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0107]	실험	산	Ir/Ru/산 물비	12% MeOAc 에서의 속도 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1}$)
	C	없음	1 : 2 : 0	18.3
	5	HPF_6	1 : 2 : 0.1	20.3
	6	HPF_6	1 : 2 : 0.1	20.3
	7	HPF_6	1 : 2 : 0.2	19.2
	8	HPF_6	1 : 2 : 1.0	19.8
	9	HPF_6	1 : 2 : 2.2	19.8

10	HBF ₄	1 : 2 : 0.5	20.8
D	없음	1 : 6 : 0.0	27.3
11	HPF ₆	1 : 6 : 0.1	29.1
E	없음	1 : 0 : 0	8.1
12	HBF ₄	1 : 0 : 0.5	10.5
13	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	1 : 0 : 0.5	11.2

[0108] 표 3 를 조사하면, 실험 C 및 D (비히드로할로제노산이 존재하지 않는 경우)와 실시예 5 내지 9 및 11 (헥사플루오로인산이 사용된 경우)의 비교로부터, 카르보닐화 속도의 증가가 실시예 5 내지 9 및 11 에서 달성되었음을 명확히 알 수 있다.

[0109] 실험 C 와 실시예 10 (테트라플루오로붕산이 존재하는 경우)를 비교하면, 본 발명에 따른 산의 첨가가 실시예 5 내지 9 에서 관찰된 바와 유사하게 카르보닐화 속도를 증가시켰음을 알 수 있다.

[0110] 실험 E 를 실시예 12 및 13 과 비교하면, 본 발명에 따른 산 (테트라플루오로붕산; (CF₃SO₂)₂NH)의 첨가가 루테늄 촉진제의 부재 하에 카르보닐화 속도를 증가시켰음을 알 수 있다.

실험 F

[0112] 메틸 아세테이트 (48.0 g), 아세트산 (57.58 g), 물 (14.37 g) 및 메틸 요오다이드 (13.33 g)으로 충전한 오토클레이브를 사용하여 기준선 실험을 실시하였다. 촉매 용액은 이리듐 용액 (6.60 g)과 아세트산 (8.70 g)으로 이루어졌다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 4 에 나타낸다.

실시예 14

[0114] 오토클레이브를 추가로 H₃[PW₁₂O₄₀]·xH₂O 고체 (5.835 g) 및 감소된 양의 아세트산 (53.38 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 F 를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 4 에 나타낸다.

실시예 15

[0116] 오토클레이브를 추가로 H₃[PW₁₂O₄₀]·xH₂O 고체 (11.68 g) 및 감소된 양의 아세트산 (47.31 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 F 를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 4 에 나타낸다.

실시예 16

[0118] 오토클레이브를 추가로 H₃[PW₁₂O₄₀]·xH₂O 고체 (17.47 g) 및 감소된 양의 아세트산 (41.4 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 F 를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 4 에 나타낸다.

실시예 17

[0120] 오토클레이브를 추가로 H₄[SiW₁₂O₄₀]·xH₂O 고체 (5.84 g) 및 감소된 양의 아세트산 (53.38 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 F 를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 4 에 나타낸다.

실시예 18

[0122] 오토클레이브를 추가로 H₄[SiW₁₂O₄₀]·xH₂O 고체 (11.72 g) 및 감소된 양의 아세트산 (47.38 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 F 를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 4 에 나타낸다.

표 4

[0123]	실시예/실험	헤테로 다중산 (HPA)	Ir/HPA 음이온 몰비	12% MeOAc 에서의 속도 (mol.dm ⁻³ .hr ⁻¹)
	F	없음	1 : 0	9.8
	14	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] _x H ₂ O	1 : 1	13.9
	15	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] _x H ₂ O	1 : 2	16.3
	16	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] _x H ₂ O	1 : 3	16.7
	17	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀] _x H ₂ O	1 : 1	12.4
	18	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀] _x H ₂ O	1 : 2	14.2

[0124] 표 4로부터, 실시예 14 ~ 18에서 헤테로 다중산의 존재는 헤�테로 다중산이 존재하지 않는 실험 F와 비교하여 카르보닐화 속도를 증가시켰음을 알 수 있다.

[0125] 실험 G

[0126] 메틸 아세테이트 (48.0 g), 아세트산 (52.64 g), 물 (13.16 g), 메틸 요오다이드 (13.33 g), 및 루테늄 용액 (6.87 g)으로 충전한 오토클레이브를 사용하여 기준선 실험을 실시하였다. 촉매 용액은 이리듐 용액 (6.30 g)과 아세트산 (8.70 g)으로 이루어졌다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 5에 나타낸다.

[0127] 실시예 19

[0128] 오토클레이브를 추가로 H₃[PW₁₂O₄₀]_xH₂O 고체 (11.67 g), 루테늄 아세테이트 (6.87 g) 및 감소된 양의 아세트산 (32.53 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 G를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 5에 나타낸다.

[0129] 실시예 20

[0130] 오토클레이브를 추가로 H₃[PW₁₂O₄₀]_xH₂O 고체 (5.95 g), 인듐 아세테이트 (0.534 g) 및 감소된 양의 아세트산 (41.4 g)으로 충전한 것을 제외하고는, 실험 G를 반복하였다. 12 w/w % 메틸 아세테이트의 계산된 반응기 조성물에서의 반응 속도를 표 5에 나타낸다.

표 5

[0131]	실시예/실험	촉진제 금속 (M)	헤테로 다중산 (HPA)	Ir/M/HPA 음이온 몰비	12% MeOAc 에서의 속도 (mol.dm ⁻³ .hr ⁻¹)
	G	루테늄	없음	1 : 2 : 0	21.0
	19	루테늄	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] _x H ₂ O	1 : 2 : 2	25.9
	20	인듐	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] _x H ₂ O	1 : 1 : 1	15.5

[0132] 표 5에서 실험 G 및 실시예 19를 비교하고, 또한, 실시예 14와 실시예 20의 결과를 비교하여, 금속 촉진제를 단독으로 사용함으로써 얻을 수 있는 속도에 비하여, 금속 촉진제 및 헤�테로 다중산 모두를 사용함으로써 카르보닐화 속도의 증가를 달성할 수 있음을 알 수 있다.