



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0046515
 (43) 공개일자 2011년05월04일

(51) Int. Cl.

C07C 67/297 (2006.01) C07C 69/12 (2006.01)
 B01J 23/89 (2006.01) B01J 29/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7004670

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월20일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년02월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/004186

(87) 국제공개번호 WO 2010/014145
 국제공개일자 2010년02월04일

(30) 우선권주장

12/221,209 2008년07월31일 미국(US)

(71) 출원인

셀라니즈 인터내셔널 코포레이션

미국 텍사스주 75234 달拉斯 웨스트 엘비제이 프리웨이 1601

(72) 발명자

존스톤 빅터 제이

미국 텍사스주 77059-3234 휴斯顿 플레전트 코브 코트 34 3234

진크 제임스 에이치

미국 텍사스주 77575 리그 시티 아이보리 포인트 드라이브 3219

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일광장특허법인

전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 이원금속 지지된 촉매를 이용하여 아세트산으로부터 에틸 아세테이트를 직접적 및 선택적으로 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은, 아세트산을 수소화 촉매 조성물 상에서 증기상 반응시켜 에틸 아세테이트를 형성함으로써, 에틸 아세테이트를 선택적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 실리카 상에 지지된 백금 및 구리 상의 아세트산과 수소의 반응은 약 250°C의 온도에서 증기상으로 에틸 아세테이트를 선택적으로 생성한다.

(72) 발명자

레프맨 데보라 알

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 대포딜 스트리트
138

챈 라이유안

미국 텍사스주 77059 휴스톤 파인 블라섬 트레일
4223

키미치 바바라 에프

미국 뉴저지주 07924 버나즈빌 앤더슨 힐 로드 82
비

채프맨 조세피나 티

미국 텍사스주 77059 휴스톤 록키 오크 코트 15427

반 데르 발 잔 코넬리스

네덜란드 엔엘-2611 더블유이 멜프트 슈테르스펠트
29

주자니우크 베지니에

네덜란드 엔엘-1561 아케 크로메니에 주이데르후프
드스트라트 137번

특허청구의 범위

청구항 1

아세트산으로부터 에틸아세테이트를 선택적 및 직접적으로 형성하는 방법으로서,

아세트산 및 수소를 함유하는 공급물 스트림을 승온에서 적합한 촉매 지지체 상에 지지된 적합한 수소화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고,

이때 상기 수소화 촉매는, 니켈, 백금 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 하나 이상; 및 몰리브덴, 레늄, 지르코늄, 구리 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 하나 이상을 함유하되, 단 백금은 몰리브덴, 레늄, 지르코늄, 구리 또는 코발트 없이 사용될 수 있으며, 상기 촉매는 임의적으로 추가로, 루테늄, 이리듐, 크롬, 주석, 텉스텐, 바나듐 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가적인 금속 촉매 하나 이상을 포함하는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가, H-ZSM-5, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 칼슘 실리케이트, 탄소, 지르코니아, 티타니아 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 실리카인, 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 고순도 실리카인, 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 H-ZSM-5인, 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 탄소인, 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 흑연인, 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 고 표면적 흑연화된 탄소인, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가, 약 0.1 내지 1 범위의 Pt/Cu 중량 비로 백금 및 구리의 조합물을 함유하는, 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

백금의 담지량이 약 0.5 중량%이고, 구리의 담지량이 약 2.5 중량%이고, 상기 촉매 지지체가 실리카, 흑연, 실리카-알루미나 또는 지르코니아인, 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

백금의 담지량이 약 1 중량%이고, 구리의 담지량이 약 5 중량%이고, 상기 촉매 지지체가 실리카, 흑연, 실리카-알루미나 또는 지르코니아인, 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가, 약 0.1 내지 1 범위의 Pd/Co 중량 비로 팔라듐 및 코발트의 조합물을 함유하는, 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

팔라듐의 담지량이 약 1 중량%이고, 코발트의 담지량이 약 5 중량%이고, 상기 촉매 지지체가 H-ZSM-5, 실리카, 흑연, 실리카-알루미나, 지르코니아, 티타니아 또는 산화 철인, 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

소비된 아세트산을 기준으로 한 에틸 아세테이트 선택도가 60% 이상인, 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

소비된 아세트산을 기준으로 한 에틸 아세테이트 선택도가 85% 초과인, 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

소비된 아세트산을 기준으로 한 에틸 아세테이트 선택도가 87.5% 이상인, 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

소비된 아세트산을 기준으로 한 에틸 아세테이트 선택도가 90% 이상인, 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

에틸 아세테이트로의 수소화를 약 200°C 내지 300°C 범위의 온도에서 증기상으로 수행하는, 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

에틸 아세테이트로의 수소화를 약 225°C 내지 275°C 범위의 온도에서 증기상으로 수행하는, 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 공급물 스트림이 비활성 캐리어 기체를 함유하는, 방법.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

반응물이 약 100:1 내지 1:100 범위의 몰 비의 아세트산 및 수소로 이루어지고, 반응 대역의 온도가 약 200°C 내지 300°C 범위이고, 반응 대역의 압력이 약 5 내지 25 절대 기압 범위인, 방법.

청구항 22

제 18 항에 있어서,

반응물이 약 1:20 내지 1:2 범위의 몰 비의 아세트산 및 수소로 이루어지고, 반응 대역의 온도가 약 225°C 내지 275°C 범위이고, 반응 대역의 압력이 약 8 내지 20 절대 기압 범위인, 방법.

청구항 23

아세트산으로부터 에틸 아세테이트를 선택적 및 직접적으로 형성하는 방법으로서,

아세트산 및 수소를 함유하는 공급물 스트림을 승온에서 적합한 촉매 지지체 상에 약 0.5 중량% 내지 약 1 중량%의 백금 또는 팔라듐 및 2.5 중량% 내지 약 5 중량%의 구리 또는 코발트를 함유하는 적합한 수소화 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 약 1 중량% 담지량 수준의 백금 및 약 5 중량% 담지량 수준의 구리를 함유하고, 상기 촉매 지지체가 실리카인, 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 약 1 중량% 담지량 수준의 팔라듐 및 약 5 중량% 담지량 수준의 코발트를 함유하고, 상기 촉매 지지체가 실리카 또는 H-ZSM-5인, 방법.

청구항 26

제 23 항에 있어서,

반응물이 약 1:20 내지 1:5 범위의 몰 비의 아세트산 및 수소로 이루어지고, 반응 대역의 온도가 약 225°C 내지 275°C 범위이고, 반응 대역의 압력이 약 8 내지 20 절대 기압 범위인, 방법.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

상기 촉매가, H-ZSM-5, 실리카 또는 탄소 상에 지지된, 니켈/몰리브덴(Ni/Mo), 팔라듐/몰리브덴(Pd/Mo) 또는 백금/몰리브덴(Pt/Mo)의 이원금속(bimetal) 조합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 촉매가, 탄소 상에 지지된 1 중량%의 니켈 및 5 중량%의 몰리브덴(1 중량% Ni/5 중량% Mo)의 이원금속 조합물인, 방법.

청구항 29

제 27 항에 있어서,

상기 촉매가, H-ZSM-5 또는 실리카 상에 지지된 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 몰리브덴(1 중량% Pd/5 중량% Mo)의 이원금속 조합물인, 방법.

청구항 30

제 27 항에 있어서,

상기 촉매가, 실리카 또는 탄소 상에 지지된 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 몰리브덴(1 중량% Pt/5 중량% Mo)의 이원금속 조합물인, 방법.

청구항 31

제 1 항에 있어서,

상기 촉매가, 티타니아 상에 지지된 1 중량%의 백금인, 방법.

청구항 32

제 1 항에 있어서,

상기 촉매가, 티타니아 상에 지지된 니켈/레늄(Ni/Re) 또는 팔라듐/레늄(Pd/Re)의 이원금속 조합물인, 방법.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 촉매가, 티타니아 상에 지지된 1 중량%의 니켈 및 5 중량%의 레늄(1 중량% Ni/5 중량% Re)의 이원금속 조합물인, 방법.

청구항 34

제 32 항에 있어서,

상기 촉매가, 티타니아 상에 지지된 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 레늄(1 중량% Pd/5 중량% Re)의 이원금속 조합물인, 방법.

청구항 35

아세트산으로부터 에틸 아세테이트를 선택적 및 직접적으로 형성하는 방법으로서,

아세트산 및 수소를 함유하는 공급물 스트림을 승온에서 적합한 촉매 지지체 상에 약 0.5 중량% 내지 약 1 중량%의 팔라듐 및 2.5 중량% 내지 약 5 중량%의 레늄을 함유하는 적합한 수소화 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 약 1 중량% 담지량 수준의 팔라듐 및 약 5 중량% 담지량 수준의 레늄을 함유하고, 상기 촉매 지지체가 티타니아인, 방법.

청구항 37

제 35 항에 있어서,

반응물이 약 1:10 내지 1:5 범위의 물 비의 아세트산 및 수소로 이루어지고, 반응 대역의 온도가 약 225°C 내지 275°C 범위이고, 반응 대역의 압력이 약 10 내지 20 절대 기압 범위인, 방법.

명세서

기술분야

[0001]

우선권 주장

[0002]

본 발명은, 2008년 7월 31일자로 출원된 동일한 발명의 명칭의 미국 특허 출원 제12/221,209호에 기초하며, 이를 우선권으로 주장하며, 상기 특허의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0003]

발명의 분야

[0004]

본 발명은 일반적으로, 아세트산으로부터 에틸 아세테이트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 더욱 구체적으로, 지지된 이원금속 촉매, 예를 들어 적합한 촉매 지지체 상에 지지된 백금 또는 팔라듐과 구리 또는 코발트로 이루어지며 임의적으로 하나 이상의 추가적인 수소화 금속을 함유하는 촉매를 이용하여 아세트산을 수소화시켜, 높은 선택도로 에틸 아세테이트를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0005]

아세트산을 에틸 아세테이트로 전환시키기 위한 경제적으로 실행가능한 방법이 오랫동안 요구되고 있다. 에틸 아세테이트는 다양한 산업 제품을 위한 중요한 원자재 공급원료이며, 또한 다양한 화학물질의 제조에서 산업 용매로서 사용된다. 예를 들어, 에틸 아세테이트는, 이를 분해(cracking) 공정으로 처리함으로써 용이하게 에틸렌으로 전환될 수 있으며, 이는 이어서 다양한 다른 생성물로 전환될 수 있다. 에틸 아세테이트는 통상적으로, 가격 변동이 점점 더 중요해지고 있는 공급원료로부터 제조된다. 즉, 천연 가스 및 원유 값의 변동은, 통상적으로 제조되고 석유 또는 천연 가스로부터 유래되는 에틸 아세테이트의 가격 변동의 원인이 되고, 오일 가격이 오를 경우에 에틸 아세테이트의 대안적 공급원을 더욱 필요하게 만든다.

[0006]

비균질 촉매 상에서 카복실산의 수소화시켜 알코올을 제조하는 것은 널리 보고되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제2,607,807호는, 약 88%의 수율을 달성하기 위해서 700 내지 950 bar의 극고압에서 루테늄 촉매 상에서 아세트산으로부터 에탄올을 형성할 수 있고, 반면에 약 200 bar의 압력에서는 단지 약 40%의 낮은 수율이 수득됨을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 극한적인 반응 조건은 상업적으로 실시하기에는 허용가능하지 않으며 비경제적이다.

[0007]

더 최근에는, 여전히 상업적으로 실행가능하지 않을 수 있지만, 초대기압(예컨대, 약 40 내지 120 bar)에서 코발트 촉매를 사용하여 아세트산을 수소화함으로써 에탄올을 제조할 수 있음이 보고되었다. 예를 들어, 슈터(Shuster) 등의 미국 특허 제4,517,391호를 참조한다.

[0008]

반면에, 키트슨(Kitson) 등의 미국 특허 제5,149,680호는, 백금 족 금속 합금 촉매를 이용하여 카복실산 및 이의 무수물을 알코올 및/또는 에스터로 접촉(catalytic) 수소화시키는 방법을 기술하고 있다. 상기 촉매는, 레늄, 텅스텐 또는 몰리브덴 금속 중 하나 이상을 포함하는 성분과 혼합된, 원소 주기율표의 VIII족의 귀금속 하나 이상 및 VIII족 귀금속과 합금화 가능한 금속 하나 이상의 합금으로 구성된다. 상기 특허에서는 선행 기술 문헌에 비해 알코올 및 이의 에스터 및 미반응된 카복실산의 혼합물에 대한 개선된 선택도가 달성되는 것으로 주장하고 있지만, 상기 특허에서는 이의 최적 촉매 조건 하에 아세트산에서 에탄올로의 수소화 동안 여전히 3 내지 9%의 알칸(예컨대, 메탄 및 에탄)이 부산물로서 형성됨을 보고하고 있다.

[0009]

아세트산의 수소화로 에틸 아세테이트를 제조하는 약간 변형된 방법이 유럽 특허 제0 372 847호에 보고되었다. 이 방법에서는, VIII족 귀금속 중 하나 이상의 제 1 성분; 몰리브덴, 텅스텐 및 레늄 중 하나 이상을 포함하는 제 2 성분; 및 IVb족 원소의 산화물을 포함하는 제 3 성분을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 승온에서 카복실산 또는 이의 무수물을 수소와 반응시킴으로써, 카복실산 또는 이의 무수물로부터 대응 알코올을 10% 미만의 선택도로 제조하면서, 카복실산 에스터(예컨대, 에틸 아세테이트)를 50% 초과의 선택도로 제조한다. 그러나, 상기 특허에서 보고된 최적의 조건에서도, 에탄올 외에 메탄, 에탄, 아세트알데하이드 및 아세톤을 비롯한 상당량의 부산물이 생성된다. 또한, 아세트산의 전환율이 일반적으로 낮고 약 5 내지 40% 범위이며, 예외적으로 소수의 경우에서만 전환율이 80% 정도에 도달한다.

[0010]

전술된 내용으로부터, 기존 방법들은 에틸 아세테이트 선택도 요건을 충족하지 못하고, 또는 기존 기술은, 고가이고/하거나 에틸 아세테이트의 형성에 비-선택적인 촉매를 사용하며, 바람직하지 않은 부산물을 생성함이 명백하다.

발명의 내용

[0011]

본 발명에서는 놀랍게도, 예상치 못하게, 에틸 아세테이트가 산업적 규모로 매우 높은 선택도 및 수율로 아세트산으로부터 제조될 수 있음이 밝혀졌다. 더욱 구체적으로, 본 발명은, 아세트산으로부터 에틸 아세테이트를 선택적으로 형성하는 방법을 제공하는 것으로, 이 방법은, 수소의 존재 하에, 니켈, 백금 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 하나 이상; 및 몰리브덴, 레늄, 지르코늄, 구리 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 하나 이상을 함유하는(단, 백금은 몰리브덴, 레늄, 지르코늄, 구리 또는 코발트 없이 사용될 수 있음) 수소화 촉매 상에서, 아세트산을 수소화시키는 단계를 포함한다. 또한, 상기 촉매는, 임의적으로 루테늄, 이리듐, 크롬, 주석, 텅스텐, 바나듐 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 촉매 하나 이상을 포함하는 적합한 촉매 지지체로 구성된다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 방법에 적합한 촉매는 전형적으로, 적합한 촉매 지지체 상에 지지된 백금 및 구리 또는 적합한 촉매 지지체 상에 지지된 팔라듐 및 코발트의 조합물로 구성된다. 적합한 촉매 지지체는 비제한적으로, 실리카, 알루미나, 칼슘 실리케이트, 탄소, 지르코니아, 지르코니아-실리카, 티타니아, 티타니아-실리카, 산화 철 및 제올라이트 촉매, 예컨대 H-ZSM-5를 포함한다.

[0012]

본 발명의 또 다른 양태에서, 적합한 촉매 지지체(예컨대, 실리카) 상에 지지된 구리/지르코늄의 조합물이 또한, 본 발명의 실시에 따라 아세트산을 에틸 아세테이트로 선택적 수소화시키기에 적합한 촉매이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

본 발명은, 단지 예시를 목적으로 하는 다양한 실시양태를 참고로 하여 하기 기술된다. 첨부된 특허청구범위에 개시된 본 발명의 진의 및 범주 내의 특정 실시양태에 대한 변형은 당업자에게 용이하게 명백할 것이다.

[0014]

하기에서 더 구체적으로 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 용어는 이의 통상적인 의미로 제시된다. mol% 및 이와 유사한 용어는, 달리 언급되지 않는 한 mol%를 지칭한다. 중량% 및 이와 유사한 용어는, 달리 언급되지 않는 한 중량%를 의미한다.

[0015]

전형적으로, 촉매 금속 담지량은 금속 및 촉매 지지체의 총 건조 중량을 기준으로 촉매 금속의 중량%로서 표현된다. 따라서, 예를 들어, 지지체 상의 1 중량%의 금속은, 1 g의 순수한 금속이 100 g의 지지된 금속 촉매(즉, 지지체 99 g 및 금속 1 g의 합친 중량) 중에 존재함을 의미한다.

[0016]

"전환율"은, 공급물 중의 아세트산을 기준으로 하는 mol%로서 표현된다. 아세트산(AcOH)의 전환율은, 하기 수학식을 이용하여 기체 크로마토그래피(GC)로부터 계산된다.

$$\text{AcOH 전환율}(\%) = 100 * \frac{\text{(공급물 스트림 중의 AcOH mmol)} - \text{(배출된 AcOH mmol(GC))}}{\text{공급물 스트림 중의 AcOH mmol}}$$

[0017]

"선택도"는, 전환된 아세트산을 기준으로 하는 mol%로서 표현된다. 예를 들어, 전환율이 50 mol%이고, 50 mol%의 전환된 아세트산이 에틸 아세테이트(EtOAc)로 전환된다면, 이는 에틸 아세테이트 선택도가 50%인 것으로 지칭된다. 선택도는 하기 수학식을 이용하여 기체 크로마토그래피(GC) 데이터로부터 계산된다:

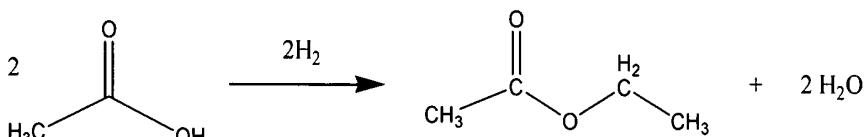
$$\text{EtOAc 선택도}(\%) = 100 * \frac{\text{배출되는 EtOAc mmol(GC)}}{\frac{\text{배출되는 총 C mmol(GC)}}{2} - \text{배출되는 AcOH mmol(GC)}}$$

[0019]

상기 식에서, "배출되는 총 C mmol(GC)"은, 기체 크로마토그래피에 의해 분석된 모든 생성물로부터의 탄소의 총 mmol을 지칭한다.

[0020]

이러한 반응은 하기 반응식에 따라 진행된다.



[0022]

본 발명에 따르면, 아세트산에서 에틸 아세테이트로의 전환은, 다양한 형태로, 예를 들어 필요한 경우, 적층된 고정층일 수 있는 단일 반응 대역에서 수행될 수 있다. 단일 반응기가 사용되거나, 열 전달 매체를 장착한 웰-

앤-튜브(shell and tube) 반응기가 사용될 수 있다. 상기 고정층은, 다양한 촉매 입자의 혼합물, 또는 본원에서 추가로 기술되는 바와 같은 다중 촉매를 포함하는 촉매 입자를 포함할 수 있다. 상기 고정층은 또한, 반응물을 위한 혼합 대역을 구성하는 미립자 물질의 층을 포함할 수 있다. 아세트산, 수소 및 임의적으로 비활성 캐리어 기체를 포함하는 반응 혼합물은, 압력 하에 상기 혼합 대역으로의 스트림으로서 상기 층에 공급된다. 상기 스트림은 후속적으로, 상기 반응 대역 또는 층에 (압력 강하에 의해) 공급된다. 반응 대역은, 적합한 수소화 촉매를 포함하는 촉매 조성물을 포함하며, 여기서 아세트산이 수소화되어 에틸 아세테이트를 형성한다. 반응기 유형, 생산량 요건 등에 따라, 임의의 적합한 입자 크기가 사용될 수 있다.

[0024] 당업자에게 공지된 다양한 금속-지지된 수소화 촉매가 아세트산을 수소화시켜 에틸 아세테이트를 형성하는 데 사용될 수 있지만, 본 발명의 방법에서는, 니켈, 백금 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 하나 이상 및 몰리브덴, 레늄, 지르코늄, 구리 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 하나 이상으로 구성된 수소화 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 촉매는, 임의적으로 루테늄, 이리듐, 크롬, 주석, 텅스텐, 바나듐 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 촉매 하나 이상을 포함하는 적합한 촉매 지지체로 구성된다. 그러나, 단일 지지된 금속 촉매, 예를 들어 적합한 촉매 지지체(예컨대, 티타니아) 상에 지지된 백금 단독이 또한 본 발명의 방법에 사용될 수 있다.

[0025] 바람직하게, 본 발명의 방법에 적합한 촉매는, 적합한 촉매 지지체 상에 지지된 백금 및 구리, 또는 적합한 촉매 지지체 상에 지지된 팔라듐 및 코발트의 조합물로 구성된다. 전형적으로, 적합한 중량 비의, 적합한 지지체 상의 금속들의 조합물이 수소화 촉매로서 사용될 수 있는 것이 바람직하다. 따라서, 예를 들어, 약 0.1 내지 1 중량 비의 백금 및 구리(Pt/Cu) 또는 팔라듐 및 코발트(Pd/Co)의 조합물이 특히 바람직하다. 더욱 바람직하게, Pt/Cu 또는 Pd/Co의 중량 비는 약 0.2 내지 0.5이고, 가장 바람직하게 Pt/Cu 또는 Pd/Co의 중량 비는 약 0.2이다.

[0026] 본 발명의 방법에 적합한 다른 촉매는, H-ZSM-5, 실리카 또는 탄소 상에 지지된 니켈/몰리브덴(Ni/Mo), 팔라듐/몰리브덴(Pd/Mo) 또는 백금/몰리브덴(Pt/Mo)의 이원금속 조합물을 포함한다. 본 발명의 이러한 양태에서, Ni/Mo의 이원금속 조합물의 담지량 수준은, 아세트산에서 에틸 아세테이트로의 선택적 수소화에 영향을 줄 수 있는 임의의 수준일 수 있으며, 전형적으로는, 탄소 상에 지지된 약 1 중량%의 니켈 및 5 중량%의 몰리브덴(1 중량% Ni/5 중량% Mo)이다.

[0027] 다른 양태에서, Pd/Mo의 이원금속 조합물의 담지량 수준은, H-ZSM-5 또는 실리카 상에 지지된 약 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 몰리브덴(1 중량% Pd/5 중량% Mo)이다. 유사하게, 실리카 또는 탄소 상에 지지된 약 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 몰리브덴(1 중량% Pt/5 중량% Mo)의 담지량을 갖는 Pt/Mo의 이원금속 조합물이 또한 사용될 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 양태에서, 상기 촉매는, 티타니아상에 지지된 니켈/레늄(Ni/Re) 또는 팔라듐/레늄의 이원금속 조합물로부터 선택된다. 다시, 본 발명의 이러한 양태에서는, 아세트산을 에틸 아세테이트로 선택적 수소화하기에 적합한 임의의 금속 담지량이 사용될 수 있다. 예를 들어, 티타니아 상에 지지된 1 중량%의 니켈 및 5 중량%의 레늄(1 중량% Ni/5 중량% Re)의 이원금속 조합물 또는 티타니아 상에 지지된 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 레늄(1 중량% Pd/5 중량% Re)의 이원금속 조합물이 사용될 수 있다.

[0029] 본 발명의 또 다른 실시양태에서는, 아세트산으로부터 에틸 아세테이트를 선택적 및 직접적으로 형성하는 방법이 또한 제공되며, 상기 방법은, 아세트산 및 수소를 함유하는 공급물 스트림을 승온에서, 적합한 촉매 지지체 상의 약 0.5 중량% 내지 약 1 중량%의 팔라듐 및 2.5 중량% 내지 약 5 중량%의 레늄을 함유하는 적합한 수소화 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다. 더욱 구체적으로, 상기 촉매 지지체는 약 1 중량% 담지량 수준의 팔라듐 및 약 5 중량% 담지량 수준의 레늄을 함유하며, 상기 촉매 지지체는 티타니아이다.

[0030] 본 발명의 이러한 양태에서, 반응물은, 약 1:10 내지 1:5 범위의 몰 비의 아세트산 및 수소로 이루어지며, 반응 대역의 온도는 약 225°C 내지 275°C의 범위이고, 상기 반응 대역의 압력은 약 10 내지 20 절대 기압 범위이다.

[0031] 당분야에 공지된 다양한 촉매 지지체가 본 발명의 상기 촉매를 지지하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 지지체의 예는 비제한적으로, 제올라이트(예컨대, H-ZSM-5), 산화 철, 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 마그네슘 옥사이드, 칼슘 실리케이트, 탄소, 흑연 및 이들의 조합물을 포함한다. 바람직한 지지체는 실리카, 알루미나, 칼슘 실리케이트, 탄소, 지르코니아 및 티타니아이다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 실리카가 촉매 지지체로 사용된다. 또한, 실리카의 순도가 높을 수록, 지지체로서 더 좋을 수 있음에 주목하는 것이 중요하다.

- [0032] 본 발명의 방법의 또 다른 양태에서, 임의의 공지된 제올라이트 촉매가 또한 촉매 지지체로서 사용될 수 있다. 약 0.6 nm 이상의 기공 직경을 갖는 임의의 제올라이트가 사용될 수 있지만, 바람직하게는 이러한 제올라이트 중에서 모데나이트, ZSM-5, 제올라이트 X 및 제올라이트 Y로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 지지체가 사용된다.
- [0033] 거대 기공 모데나이트의 제조는, 예를 들어 미국 특허 제4,018,514호 및 문헌[Mol. Sieves Pap. Conf., 1967, 78, Soc. Chem. Ind. London, by D. DOMINE and J. QUOBEX]에 기술되어 있다.
- [0034] 제올라이트 X는, 예를 들어 미국 특허 제2,882,244호에 기술되어 있고, 제올라이트 Y는 미국 특허 제3,130,007호에 기술되어 있다.
- [0035] 화학 반응의 촉매작용을 위한 다양한 제올라이트 및 제올라이트형 물질이 당분야에 공지되어 있다. 예를 들어, 아르가우어(Argauer)의 미국 특허 제3,702,886호는, 다양한 하이드로카본 전환 공정의 촉매 작용에 효과적인 "제올라이트 ZSM-5"를 특징으로 하는 합성 제올라이트의 부류를 개시하고 있다.
- [0036] 본 발명의 방법에 적합한 제올라이트는, 염기 형태, 부분적으로 또는 전체적으로 산성화된 형태, 또는 부분적으로 탈알루미늄화된 형태일 수 있다.
- [0037] 바람직하게, 본 발명의 방법의 제올라이트 촉매 지지체는, "H-ZSM-5" 또는 "H-모데나이트" 제올라이트를 특징으로 하는 양성자성 형태이며, 이는, 당분야에 널리 공지된 기술을 사용하여 대응 "ZSM-5" 제올라이트 또는 "H-모데나이트" 제올라이트의 양이온의 대부분 및 일반적으로는 약 80% 이상을 수소 이온으로 대체함으로써, 대응 "ZSM-5" 제올라이트 또는 "H-모데나이트" 제올라이트로부터 제조된다. 이러한 제올라이트 촉매는 본질적으로, 결정질 알루미노실리케이트 또는 중성 형태의 잘 한정된 결정질 구조의 실리카 및 알루미나의 조합물이다. 본 발명의 목적을 위해 특히 바람직한 부류의 제올라이트 촉매에서, 이러한 제올라이트의 Al₂O₃에 대한 SiO₂의 몰비는 약 10 내지 60의 비 이내이다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 양태에서, 촉매 금속인 팔라듐 및 코발트의 조합물 또는 백금 및 구리의 조합물은, 당분야에 널리 공지된 절차 또는 본원에서 추가로 기술되는 절차를 이용하여 고순도의 저 표면적 실리카 또는 H-ZSM-5 상에 지지된다. 백금 또는 팔라듐계 금속 촉매에 바람직한 다른 촉매 지지체는 탄소, 티타니아 및 지르코니아이다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 바람직한 촉매 지지체는 탄소이다. 촉매 지지체로서 적합한 것으로 당분야에 공지된 다양한 형태의 탄소가 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 특히 바람직한 탄소 지지체는 흑연화된 탄소, 특히 영국 특허 제2,136,704호에 기술된 바와 같은 고 표면적의 흑연화된 탄소이다. 이러한 탄소는 바람직하게는 미립자 형태, 예를 들어 펠릿이다. 탄소 입자의 크기는, 임의의 주어진 반응기 내에서의 허용 가능한 압력 강하(이는, 최소 펠릿 크기를 제공함) 및 펠릿 내에서의 반응물 확산 제한(diffusion constraint)(이는, 최대 펠릿 크기를 제공함)에 의존할 것이다.
- [0040] 본 발명의 방법에 적합한 탄소 촉매 지지체는 바람직하게는 다공성 탄소 촉매 지지체이다. 바람직한 입자 크기와 함께, 상기 탄소는, 바람직한 표면적 특성을 만족시키기 위해 다공성이 될 필요가 있다.
- [0041] 상기 촉매 지지체(탄소 촉매 지지체 포함)는 이의 BET, 기저면(basal plane), 및 모서리 표면적을 특징으로 할 수 있다. BET 표면적은, 브루나우어 에메트(Brunauer Emmett)의 방법 및 문헌[Teller J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)]을 사용하는 질소 흡착으로 결정된 표면적이다. 기저면 표면적은, 문헌[Proc. Roy. Soc. A314 pages 473-498](특히, 489 페이지 참조)에 기술된 방법에 의해 n-헵탄으로부터의 n-도트리아콘탄의 탄소 상의 흡착열로부터 결정된 표면적이다. 모서리 표면적은, 문헌[Proc. Roy. Soc. A314 pages 473-498](특히, 495 페이지 참조)에 개시된 방법에 의해 n-헵탄으로부터의 n-부탄올의 탄소 상의 흡착열로부터 결정된 표면적이다.
- [0042] 본 발명에 사용하기에 바람직한 탄소 촉매 지지체는 100 m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 200 m²/g 이상, 가장 바람직하게는 300 m²/g 이상의 BET 표면적을 갖는다. 이의 BET 표면적은 바람직하게는 1000 m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 750 m²/g 이하이다.
- [0043] 10 이상:1, 바람직하게는 100 이상:1의 기저면 표면적 대 모서리 표면적의 비를 갖는 탄소 촉매 지지체를 사용하는 것이 가능하다. 상기 비의 상한이 존재하는 것으로 생각되지는 않지만, 실제로는 상기 비가 일반적으로 200:1을 초과하지 않는다.

- [0044] 바람직한 탄소 지지체는, 탄소-함유 출발 물질을 열처리함으로써 제조될 수 있다. 상기 출발 물질은, 예를 들어 영국 특허 제1,168,785호에 개시된 바와 같이 제조된 친유성 흑연이거나, 카본 블랙일 수 있다.
- [0045] 그러나, 친유성 흑연은, 박편 형태의 매우 미세한 입자 형태의 탄소를 함유하며, 따라서 촉매 지지체로서 사용하기에 그다지 적합한 물질은 아니다. 이것은 사용하지 않는 편이 낫다. 매우 미세한 입자 크기를 갖는 카본 블랙에도 유사한 고려사항을 적용한다.
- [0046] 바람직한 물질은, 식물성 물질, 예컨대 코코넛 챠콜로부터 유도되거나, 토탄 또는 석탄으로부터 유도되거나, 탄소화가능한 중합체로부터 유도되는 활성탄이다. 열처리된 물질은 바람직하게는, 상기 탄소 지지체에 대해 바람직한 것으로 언급된 것 이상의 입자 크기를 갖는다.
- [0047] 바람직한 출발 물질은, $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 표면적의 특징을 갖는다.
- [0048] 상기 정의된 특징을 갖는 탄소 지지체를 제조하기 위한 하나의 바람직한 열처리 절차는, 순차적으로 (1) 비활성 대기 중에서 900°C 내지 3300°C 의 온도로 탄소를 가열하고, (2) 상기 탄소를 300°C 내지 1200°C 의 온도에서 산화시키고, (3) 이를 비활성 대기 중에서 900°C 내지 3000°C 의 온도로 가열하는 것을 포함한다.
- [0049] 산소(예컨대, 공기로서)가 산화제로서 사용되는 경우, 상기 산화 단계는 바람직하게는 300°C 내지 600°C 의 온도에서 수행된다.
- [0050] 비활성 기체 중에서의 가열 시간은 중요하지 않다. 요구되는 최대 온도로 상기 탄소를 가열하는 데 필요한 시간은, 상기 탄소의 목적하는 변화를 생성하기에 충분한 것이다.
- [0051] 상기 산화 단계는 명백히, 탄소가 완전히 연소되는 조건 하에 수행되어서는 안된다. 이는 바람직하게는, 과도한 산화를 막기 위해 제어된 속도로 공급되는 기체 산화제를 사용하여 수행된다. 기체 산화제의 예는, 스팀, 이산화탄소, 및 산소 분자를 함유하는 기체(예컨대, 공기)이다. 상기 산화는 바람직하게는, 상기 산화 단계로 처리되는 탄소의 중량을 기준으로 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이상의 탄소 중량 손실을 제공하도록 수행된다.
- [0052] 상기 중량 손실은 바람직하게는, 상기 산화 단계로 처리되는 탄소의 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 상기 탄소의 25 중량% 이하이다.
- [0053] 산화제의 공급 속도는 바람직하게는, 목적하는 중량 손실이 2시간 이상, 더욱 바람직하게는 4시간 이상에 걸쳐 일어나도록 하는 속도이다.
- [0054] 비활성 대기가 필요한 경우, 이는 질소 또는 비활성 기체로 공급될 수 있다.
- [0055] 상기 언급된 바와 같이, 2가지 금속 촉매의 조합물의 담지량 수준은 일반적으로, 주요 촉매 금속의 함량 및 상기 조합물의 중량 비를 기준으로 한다. 예를 들어, Pt/Cu 또는 Pd/Co의 중량 비는 약 0.1 내지 2의 범위이다. 따라서, Pt/Cu 또는 Pd/Co의 중량 비가 0.1인 경우, 백금 또는 팔라듐의 양은 0.1 또는 1 중량%일 수 있고, 따라서 1 또는 10 중량%의 구리 또는 코발트가 상기 촉매 지지체 상에 존재한다. 더욱 바람직하게는, Pt/Cu 또는 Pd/Co의 중량 비가 약 0.5이고, 따라서 상기 촉매 지지체 상의 백금 또는 팔라듐의 양은 0.5 또는 1 중량%일 수 있고, 구리 또는 코발트의 양은 1 또는 2 중량%이다. 더욱 바람직하게는, Pt/Cu 또는 Pd/Co의 중량 비는 1 또는 0.2이다. 따라서, 상기 중량 비가 1인 경우, 지지체 상의 백금 또는 팔라듐의 양은 0.5 중량%, 1 중량% 또는 2 중량%이고, 구리 또는 코발트의 양도 0.5 중량%, 1 중량% 또는 2 중량%이다. 유사하게, Pt/Cu 또는 Pd/Co의 중량 비가 0.2인 경우, 지지체 상의 백금 또는 팔라듐의 양은 0.5 중량% 또는 1 중량%일 수 있고, 구리 또는 코발트의 양은 2.5 중량% 또는 5 중량%이다.
- [0056] 지지체 상의 제 3 금속(존재하는 경우) 담지량 정도는, 본 발명에서 그다지 중요하지 않으며, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 범위로 변할 수 있다. 지지체의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 6 중량%의 금속 담지량이 특히 바람직하다.
- [0057] 금속 함침은, 당분야에 임의의 공지된 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 전형적으로, 상기 지지체는 함침 전에 120°C 로 건조되고, 약 0.2 내지 0.4 mm 범위의 크기 분포를 갖는 입자로 성형된다. 임의적으로, 상기 지지체는 가압되고, 분쇄되고, 목적하는 크기 분포로 체질될 수 있다. 목적하는 크기 분포로 지지체 물질을 성형하기 위한 임의의 공지된 방법이 사용될 수 있다.
- [0058] 저 표면적을 갖는 지지체, 예를 들어 알파-알루미나의 경우, 바람직한 금속 담지량을 수득하기 위해서는 완전한

습윤 또는 과량의 액체 함침 때까지 금속 용액을 가한다.

[0059] 전술된 바와 같이, 본 발명의 방법에서 사용되는 수소화 촉매는 적어도, 백금/구리, 팔라듐/코발트 등을 함유하는 이원금속이다. 일반적으로, 임의의 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 하나의 금속은 프로모터 금속으로서 작용하고, 또 다른 금속은 주요 금속인 것으로 믿어진다. 예를 들어, 본 발명의 방법에서, 상기 언급된 조합물에서 백금, 팔라듐 및 구리는 각각, 본 발명의 수소화 촉매를 제조하기 위한 주요 금속으로 간주된다. 다른 금속, 즉 백금과 함께 사용된 구리, 팔라듐과 함께 사용된 코발트는 비제한적으로, 사용되는 촉매 지지체, 반응온도 및 압력 등을 비롯한 다양한 반응 매개변수에 따라 프로모터 금속으로 간주된다. 상기 촉매는 다른 프로모터 금속, 예컨대 텅스텐, 바나듐, 몰리브덴, 크롬 또는 아연을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 이원금속 촉매는 일반적으로 2단계로 함침된다. 각각의 함침 단계는, 건조 및 하소가 뒤따른다. 상기 이원금속 촉매는 또한 공-함침에 의해 제조될 수 있다. 대부분의 경우, 상기 함침은 금속 나이트레이트 용액을 사용하여 수행될 수 있다. 그러나, 하소 시 금속 이온을 방출하는 다양한 다른 가용성 염도 사용될 수 있다. 함침에 적합한 다른 금속 염의 예는 금속 옥살레이트, 금속 하이드록사이드, 금속 옥사이드, 금속 아세테이트, 암모늄 금속 옥사이드, 예컨대 암모늄 헵타몰리브레이트 6수화물, 금속 산, 예컨대 과레늄산(perrhenic acid) 용액 등을 포함한다.

[0061] 따라서, 본 발명의 하나의 실시양태에서, 촉매 지지체가 실리카이고, 백금 및 구리가 이원금속 담지된 수소화 촉매가 제공된다. 본 발명의 이러한 양태에서, 백금의 담지량은 약 0.5 중량% 내지 약 1 중량%이고, 구리의 담지량은 약 2.5 중량% 내지 약 5 중량%이다. 특히, 실리카 상의 1/1, 1/5, 0.5/0.5, 및 0.5/2.5 중량%의 백금/구리 담지량 수준이 사용될 수 있다.

[0062] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 촉매 지지체가 고순도의 저 표면적 실리카이고, 백금 및 구리 또는 팔라듐 및 코발트가 이원금속 담지된 수소화 촉매가 추가로 제공된다. 본 발명의 이러한 양태에서, 백금 또는 팔라듐의 담지량은 약 0.5 중량% 내지 약 1 중량%이고, 구리 또는 코발트의 담지량은 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%이다. 특히, 고순도의 저 표면적 실리카 상의 1/1, 1/5, 0.5/0.5, 및 0.5/2.5 중량%의 백금/구리 또는 팔라듐/코발트 담지량 수준이 사용될 수 있다. 본 발명의 이러한 양태에서 바람직한 다른 지지체는 H-ZSM-5, 흑연화된 탄소, 지르코니아, 티타니아, 산화 철, 실리카-알루미나 및 칼슘 실리케이트를 포함한다.

[0063] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 이원금속 촉매가, 실리카, 지르코니아, 흑연화된 탄소, H-ZSM-5, 티타니아-실리카 및 지르코니아-실리카 상에 지지된 구리 및 크롬인, 수소화 촉매가 추가로 제공된다. 본 발명의 이러한 양태에서, 구리 및 크롬의 담지량 수준은 각각 약 3 중량% 내지 약 10 중량%이다. 특히, 임의의 전술된 촉매 지지체 상의 각각 5 중량%의 구리/크롬 담지량 수준이 바람직하다.

[0064] 일반적으로, 본 발명의 실시에서, 아세트산은 매우 빠른 속도로 선택적으로 에틸 아세테이트로 전환될 수 있다. 에틸 아세테이트 선택도는 일반적으로 매우 높으며, 60% 이상일 수 있다. 바람직한 반응 조건 하에서, 아세트산은 85% 초과 또는 87.5% 이상의 선택도로, 바람직하게는 90% 이상의 선택도로 에틸 아세테이트로 선택적으로 전환된다. 가장 바람직하게는, 에틸 아세테이트 선택도가 95% 이상이다.

[0065] 본 발명의 촉매를 사용한 아세트산의 전환율은 20% 이상이고, 70% 이하일 수 있으며, 에틸 아세테이트 선택도는 60% 이상, 바람직하게는 80%, 가장 바람직하게는 95%이다.

[0066] 일반적으로, 본 발명의 활성 촉매는, 본원에 기술된 바와 같은 단일 금속 또는 이원금속 촉매이다. 더욱 구체적으로, 실리카 상에 지지된 백금 및 구리를 함유하는 이원금속 촉매(백금 담지량이 1 중량%이고, 구리 담지량이 5 중량%임)가 바람직하다. 본 발명의 실시에 따라, 아세트산은 상기 촉매를 사용하여 약 70%의 전환율 및 80% 이상의 에틸 아세테이트 선택도로 전환될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 90% 이상의 에틸 아세테이트 선택도가 달성될 수 있다.

[0067] 지지체로서 지르코니아, 흑연 또는 티타니아를 사용하고, 1 중량%의 백금 담지량 및 5 중량%의 구리 담지량을 사용하면, 유사한 전환율 및 선택도가 달성된다. 또한, 다른 프로모터 금속이, 전술된 바와 같이 팔라듐 또는 백금과 함께 사용될 수 있다.

[0068] 본 발명의 또 다른 양태에서, 촉매 지지체로서 실리카 또는 H-ZSM-5 상의 1 중량%의 팔라듐 담지량 및 5 중량%의 코발트 담지량을 사용하면, 약 25% 이상의 전환율 및 약 90% 이상의 높은 에틸 아세테이트 선택도를 수득할 수 있다. 본 발명의 이러한 양태에서, 바람직한 다른 촉매 지지체는 흑연화된 탄소, 티타니아, 지르코니아, 산화 철, 실리카-알루미나 및 칼슘 실리케이트를 포함한다.

- [0069] 본 발명의 방법의 또 다른 양태에서, 상기 수소화는, 촉매 층을 가로지르는 압력을 강하를 극복하기에 충분한 압력에서 수행된다.
- [0070] 상기 반응은, 각종 다양한 조건 하에 증기 또는 액체 상태로 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 반응은 증기상으로 수행된다. 예를 들어, 약 200°C 내지 약 300°C, 바람직하게는 약 225°C 내지 약 275°C 범위의 반응 온도가 사용될 수 있다. 압력은 일반적으로 반응에 중요하지 않으며, 대기압 이하, 대기압 또는 초대기압이 사용될 수 있다. 그러나, 대부분의 경우, 반응 대역의 압력은 약 5 내지 30 절대 기압 범위일 수 있고, 가장 바람직하게는, 반응 대역의 압력은 약 8 내지 20 절대 기압 범위이다.
- [0071] 상기 반응은 1 mol의 아세트산 당 1 mol의 수소를 소비하여 1 mol의 에틸 아세테이트를 생성하지만, 공급물 스트림 중의 아세트산 대 수소의 실제적인 몰 비는 넓은 한계 사이에서 변할 수 있으며, 예를 들어 약 100:1 내지 1:100이다. 그러나, 약 1:20 내지 1:2의 범위의 비가 바람직하다. 더욱 바람직하게, 아세트산 대 수소의 몰 비는 약 1:5이다.
- [0072] 본 발명의 방법과 관련하여 사용되는 원료는, 임의의 적합한 공급원, 예컨대 천연 가스, 석유, 석탄, 바이오매스 등으로부터 유도될 수 있다. 메탄올 카보닐화, 아세트알데하이드 산화, 에틸렌 산화, 산화성 발효, 및 혐기성 발효 등을 통해 아세트산을 제조하는 것은 널리 공지되어 있다. 석유 및 천연 가스가 점점 더 비싸지고 있기 때문에, 다른 탄소 공급원으로부터 아세트산 및 중간체, 예컨대 메탄올 및 일산화탄소를 제조하는 방법이 더욱 인기를 끌고 있다. 특히 인기있는 것은, 임의의 적합한 탄소 공급원으로부터 유도될 수 있는 합성 가스(syngas)로부터 아세트산을 제조하는 것이다. 비달린(Vidalin)의 미국 특허 제6,232,352호는, 예를 들어 아세트산을 제조하기 위해 메탄올 공장을 개조하는 방법을 교시하고 있으며, 상기 특허를 본원에 참고로 인용한다. 메탄올 공장을 개조함으로써, 새로운 아세트산 공장의 경우, CO 생성과 관련된 큰 자본 비용이 상당히 감소되거나 대부분 제거된다. 합성 가스의 전부 또는 일부는 메탄올 합성 루프로부터 전환되며, 분리기로 공급되어 CO 및 수소가 회수되고, 이어서 이들은 아세트산을 제조하는 데 사용된다. 상기 방법은 또한, 아세트산 이외에, 본 발명과 함께 사용되는 수소를 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0073] 스타인베르그(Steinberg) 등의 미국 특허 제RE 35,377호는, 탄소질 물질, 예컨대 오일, 석탄, 천연 가스 및 바이오매스 물질의 전환에 의해 메탄올을 제조하는 방법을 제공하며, 상기 특허를 본원에 참고로 인용한다. 상기 방법은, 추가적인 천연 가스와 함께 스텁 열분해되어 합성 가스를 형성하는 공정 기체를 수득하기 위한, 고체 및/또는 액체 탄소질 물질의 수소첨가 가스화법(hydrogasification)을 포함한다. 합성 가스는 메탄올로 전환되며, 이는 아세트산으로 카보닐화될 수 있다. 마찬가지로, 상기 방법은, 전술된 바와 같이 본 발명과 함께 사용될 수 있는 수소를 제조한다. 또한, 기체화를 통해 폐 바이오매스를 합성 가스로 전환시키는 방법을 개시하고 있는 그레이디(Grady) 등의 미국 특허 제5,821,111호, 및 킨디그(Kindig) 등의 미국 특허 제6,685,754호를 참고하며, 상기 특허들의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.
- [0074] 아세트산은 상기 반응 온도에서 기화되고, 이어서 상대적으로 비활성 캐리어 기체(예컨대, 질소, 아르곤, 헬륨, 이산화탄소 등)로 희석되거나 비희석된 수소와 함께 공급될 수 있다.
- [0075] 다르게는, 증기 형태의 아세트산은, 스케이츠(Scates) 등의 미국 특허 제6,657,078호에 기술된 부류의 메탄올 카보닐화 유닛의 플래시 용기로부터의 조절 생성물로서 직접 수득될 수 있으며, 상기 특허의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다. 이러한 조절 증기 생성물은, 아세트산 및 경질 생성물의 응축 또는 물의 제거가 필요 없이, 본 발명의 반응 대역에 직접 공급될 수 있어서, 전체 공정 비용이 절약된다.
- [0076] 또한, 접촉 또는 체류 시간은, 아세트산의 양, 촉매, 반응기, 온도 및 압력과 같은 변수에 따라 폭넓게 변할 수 있다. 고정층 이외에 다른 촉매 시스템이 사용되는 경우, 전형적인 접촉 시간은 몇분의 1초 내지 수 시간 초과의 범위이며, 적어도 증기상 반응의 경우, 바람직한 접촉 시간은 약 0.5 내지 100 초이다.
- [0077] 전형적으로, 상기 촉매는, 예를 들어 긴 파이프 또는 튜브 형태의 고정층 반응기에서 사용되며, 여기서 전형적으로 증기 형태의 반응물을 상기 촉매 위로 지나가거나 상기 촉매를 통과한다. 필요한 경우, 다른 반응기, 예컨대 유동층 또는 비등층(ebullient bed) 반응기가 사용될 수 있다. 몇몇 경우, 상기 촉매층 내에서 압력 강하, 흐름, 열 밸런스 또는 다른 공정 변수(예컨대, 반응 화합물과 상기 촉매 입자의 접촉 시간)를 조절하기 위해서, 비활성 물질과 함께 수소화 촉매를 사용하는 것이 유리하다.
- [0078] 하나의 바람직한 실시양태에서, 아세트산으로부터 에틸 아세테이트를 선택적 및 직접적으로 형성하는 방법이 또한 제공되며, 상기 방법은, 아세트산 및 수소를 함유하는 공급물 스트림을 승온에서, 적합한 촉매 지지체 상에 약 0.5 중량% 내지 약 1 중량%의 백금 또는 팔라듐 및 약 2.5 중량% 내지 약 5 중량%의 구리 또는 코발트를 함

유하는 적합한 수소화 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다. 본 발명의 이러한 실시양태에서 바람직한 촉매 지지체는 실리카 또는 H-ZSM-5이다.

[0079] 본 발명의 방법의 이러한 실시양태에서, 바람직한 수소화 촉매는 약 1 중량%의 백금 및 약 5 중량%의 구리 또는 약 1 중량%의 팔라듐 및 약 5 중량%의 코발트를 함유한다. 본 발명의 방법의 이러한 실시양태에서, 상기 수소화 촉매는 고정층 내에 적층되고, 상기 반응은 약 1:20 내지 1:5의 물 범위의 아세트산 및 수소의 공급물 스트림을 사용하여, 약 225°C 내지 275°C 범위의 온도 및 약 8 내지 20 절대 기압 범위의 반응 대역 압력에서 증기상으로 수행되고, 반응물의 접촉 시간은 약 0.5 및 100 초 범위인 것이 바람직하다.

[0080] [실시예]

[0081] 하기 예는, 이후 실시예에서 사용할 다양한 촉매의 제조에 사용되는 절차를 기술하는 것이다.

[0082] 실시예 A

고순도의 저 표면적 실리카 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 구리의 제조

[0084] 약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된(mesched) 고순도의 저 표면적 실리카(94 g)를 오븐에서 질소 대기 하에 120°C로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(16 mL) 중의 백금 나이트레이트(켐푸르(Chempur))(1.64 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분). 이렇게 하소되고 냉각된 물질에, 증류수(19 mL) 중의 구리 나이트레이트 3수화물(알파 애사르(Alfa Aesar))(19 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분).

[0085] 실시예 B

고순도의 저 표면적 실리카 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 코발트의 제조

[0087] 약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된 고순도의 저 표면적 실리카(94 g)를 오븐에서 질소 대기 하에 120°C로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(22 mL) 중의 팔라듐 나이트레이트(헤라에우스(Heraeus))(2.17 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분). 이렇게 하소되고 냉각된 물질에, 증류수(25 mL) 중의 코발트 나이트레이트 6수화물(24.7 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분).

[0088] 실시예 C

H-ZSM-5 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 코발트의 제조

[0089] 촉매 지지체로서 H-ZSM-5를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 B의 절차를 실질적으로 반복하였다.

[0091] 실시예 D

고순도의 저 표면적 실리카 상의 5 중량%의 구리 및 5 중량%의 크롬의 제조

[0093] 약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된 고순도의 저 표면적 실리카(90 g)를 오븐에서 질소 대기 하에 120°C로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(19 mL) 중의 구리 나이트레이트 3수화물(알파 애사르)(19 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분). 이렇게 하소되고 냉각된 물질에, 증류수(65 mL) 중의 크롬 나이트레이트 9수화물(알파 애사르)(32.5 g)의

용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분).

[0094] 실시예 E

고순도의 저 표면적 실리카 상의 5 중량%의 몰리브덴 카바이드(MoC₂)의 제조

약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된 고순도의 저 표면적 실리카(95 g)를 오븐에서 질소 대기 하에 120°C로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(63 mL) 중의 암모늄 헵타몰리브레이트 6수화물(시그마(Sigma))(9.5 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분). 이로써, 실리카 상의 몰리브덴 옥사이드를 수득하였다. 이어서, 이를 500°C에서 메탄의 흐름 내에서 처리하여, 표제 촉매를 수득하였다.

[0097] 실시예 F

티타니아 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 몰리브덴의 제조

약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된 고순도의 저 표면적 실리카(94 g)를 오븐에서 질소 대기 하에 120°C로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(16 mL) 중의 백금 나이트레이트(케푸르)(1.64 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분). 이렇게 하소되고 냉각된 물질에, 증류수(63 mL) 중의 암모늄 헵타몰리브레이트 6수화물(시그마)(9.5 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분).

[0100] 실시예 G

고순도의 저 표면적 실리카 상의 1 중량%의 팔라듐의 제조

약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된 고순도의 저 표면적 실리카(99 g)를 오븐에서 질소 대기 하에 120°C로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(22 mL) 중의 팔라듐 나이트레이트(헤라에우스)(2.17 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110°C로 점진적으로 가열하면서(2 시간 초과, 10°C/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500°C에서 하소시켰다(6 시간, 1°C/분).

[0103] 실시예 H

H-ZSM-5 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 몰리브덴의 제조

증류수(22 mL) 중의 팔라듐 나이트레이트(헤라에우스)(2.17 g)의 용액, 증류수(65 mL) 중의 암모늄 헵타몰리브레이트 6수화물(시그마)(9.5 g)의 용액 및 94 g의 H-ZSM-5를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 A의 절차를 실질적으로 반복하였다. 상기 촉매를 순차적으로, 먼저 몰리브덴으로 함침시키고, 이어서 팔라듐으로 함침시켰다.

[0106] 실시예 I

탄소 상의 1 중량%의 니켈 및 5 중량%의 몰리브덴의 제조

증류수(5 mL) 중의 니켈 나이트레이트 6수화물(알파 애사르)(4.96 g)의 용액, 증류수(65 mL) 중의 암모늄 헵타몰리브레이트 6수화물(시그마)(9.5 g)의 용액 및 94 g의 탄소를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 A의 절차를 실질적으로 반복하였다. 상기 촉매를 순차적으로, 먼저 몰리브덴으로 함침시키고, 이어서 니켈로 함침시켰다.

[0109] 실시예 J

[0110] 티타니아 상의 1 중량%의 백금의 제조

증류수(16 mL) 중의 백금 나이트레이트(캡푸르)(1.64 g)의 용액 및 99 g의 티타니아를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 A의 절차를 실질적으로 반복하였다.

[0112] 실시예 K

[0113] 티타니아 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 레늄의 제조

증류수(22 mL) 중의 팔라듐 나이트레이트(헤라에우스)(2.17 g)의 용액, 증류수(14 mL) 중의 과레늄산(7 g)의 용액 및 94 g의 티타니아를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 A의 절차를 실질적으로 반복하였다. 상기 촉매를 순차적으로, 먼저 레늄으로 함침시키고, 이어서 팔라듐으로 함침시켰다.

[0115] 실시예 L

[0116] 탄소 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 몰리브덴의 제조

94 g의 탄소를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 F의 절차를 실질적으로 반복하였다.

[0118] 실시예 M

[0119] 실리카 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 지르코늄의 제조

증류수(22 mL) 중의 팔라듐 나이트레이트(헤라에우스)(2.17 g)의 용액, 증류수(100 mL) 중의 지르코늄 나이트레이트 5수화물(23.5 g)의 용액 및 94 g의 실리카를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 A의 절차를 실질적으로 반복하였다. 상기 촉매를 순차적으로, 먼저 지르코늄으로 함침시키고, 이어서 팔라듐으로 함침시켰다.

[0121] 실시예 N

[0122] 티타니아 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 구리의 제조

94 g의 티타니아를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 A의 절차를 실질적으로 반복하였다.

[0124] 실시예 O

[0125] 티타니아 상의 1 중량%의 니켈 및 5 중량%의 레늄의 제조

증류수(5 mL) 중의 니켈 나이트레이트 6수화물(알파 애사르)(4.96 g)의 용액, 증류수(14 mL) 중의 과레늄산(7 g)의 용액 및 94 g의 티타니아를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 A의 절차를 실질적으로 반복하였다. 상기 촉매를 순차적으로, 먼저 레늄으로 함침시키고, 이어서 니켈로 함침시켰다.

[0127] 실시예 P

[0128] 실리카 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 몰리브덴의 제조

94 g의 실리카를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 F의 절차를 실질적으로 반복하였다.

[0130] 실시예 Q

[0131] 실리카 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 몰리브덴의 제조

[0132] 94 g의 실리카를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 H의 절차를 실질적으로 반복하였다.

[0133] 실시예 R

[0134] 실리카 상의 5 중량%의 구리 및 5 중량%의 지르코늄의 제조

[0135] 중류수(19 mL) 중의 구리 나이트레이트 3수화물(알파 애사르)(19 g)의 용액, 중류수(100 mL) 중의 지르코늄 나이트레이트 5수화물(23.5 g)의 용액 및 94 g의 실리카를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 A의 절차를 실질적으로 반복하였다. 상기 촉매를 순차적으로, 먼저 구리로 함침시키고, 이어서 지르코늄으로 함침시켰다.

[0136] 생성물의 기체 크로마토그래피(GC) 분석

[0137] 생성물의 분석을 온라인 GC에 의해 수행하였다. 1개의 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector; FID) 및 2개의 열 전도성 검출기(TCD)를 장착한 3채널 콤팩트 GC를 사용하여 반응물 및 생성물을 분석하였다. 전면 채널은 FID 및 CP-Sil 5 (20 m) + WaxFFap (5 m) 칼럼을 장착하였으며, 이는 하기 성분들을 정량화하는 데 사용되었다:

[0138] 아세트알데하이드,

[0139] 에탄올,

[0140] 아세톤,

[0141] 메틸 아세테이트,

[0142] 비닐 아세테이트,

[0143] 에틸 아세테이트,

[0144] 아세트산,

[0145] 에틸렌 글라이콜 디아세테이트,

[0146] 에틸렌 글라이콜,

[0147] 에틸리덴 디아세테이트,

[0148] 파라알데하이드.

[0149] 중간 채널은 TCD 및 포라본드(Porabond) Q 칼럼을 장착하였으며, 이는 하기 성분들을 정량화하는 데 사용되었다:

[0150] CO₂,

[0151] 에틸렌,

[0152] 에탄.

[0153] 후면 채널은 TCD 및 몰시브(Molsieve) 5A 칼럼을 장착하였으며, 이는 하기 성분들을 정량화하는 데 사용되었다:

[0154] 헬륨,

[0155] 수소,

[0156] 질소,

[0157] 메탄,

[0158] 일산화탄소.

[0159] 반응 전에, 각각의 화합물로 스파이킹(spiking)함으로써 상이한 성분들의 체류 시간을 결정하고, 공지된 조성의 보정 기체 또는 공지된 조성의 액체 용액을 사용하여 GC를 보정하였다. 이로써, 다양한 성분에 대한 응답 인자 를 결정할 수 있다.

[0160] 실시예 1

[0161] 사용된 촉매는, 실시예 A의 절차에 따라 제조된, 실리카 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 구리였다.

[0162] 30 mm의 내부 직경을 갖고 제어된 온도까지 올릴 수 있는 스테인레스 강으로 제조된 관형 반응기 내에, 실리카 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 구리 50 mL를 배열하였다. 충전 후 상기 촉매층의 길이는 약 70 mm였다. 반응 전에, 상기 촉매를 2°C/분의 속도로 400°C의 최종 온도로 가열함으로써 동일 반응계에서 환원시켰다. 이어서, 이 촉매 챕버에, 질소 중의 5 mol% 수소를 7500 h⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)로 도입하였다. 환원 후, 질소 중의 5 mol% 수소의 연속적인 기체 흐름에 의해, 상기 촉매를 275°C의 반응 온도로 냉각시켰다. 반응 온도가 275°C로 안정화되었을 때, 아세트산의 수소화를 다음과 같이 개시하였다.

[0163] 공급물 액체는 본질적으로 아세트산으로 이루어졌다. 반응 공급물 액체를 증발시키고, 약 275°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 캐리어 기체로서의 수소 및 헬륨과 함께, 약 1250 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)로 반응기에 충전시켰다. 생성 공급물 스트림은 약 4.4 mol% 내지 약 13.8 mol%의 아세트산 및 약 14 mol% 내지 약 77 mol%의 수소를 함유하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 에틸 아세테이트 선택도는 88.5%이고, 아세트산의 전환율은 37%였다.

[0164] 실시예 2

[0165] 사용된 촉매는, 실시예 B의 절차에 따라 제조된, 실리카 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 코발트였다.

[0166] 250°C의 온도 및 8 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 26%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 91%였다.

[0167] 실시예 3

[0168] 사용된 촉매는, 실시예 C의 절차에 따라 제조된, H-ZSM-5 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 코발트였다.

[0169] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 18%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 93%였다.

[0170] 실시예 4

[0171] 사용된 촉매는, 실시예 C의 절차에 따라 제조된, H-ZSM-5 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 코발트였다.

[0172] 250°C의 온도 및 1 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 6%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 96%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄(1.8%) 및 에탄올(0.3%)이었다.

[0173] 실시예 5

[0174] 사용된 촉매는, 실시예 H의 절차에 따라 제조된, H-ZSM-5 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 몰리브덴이었다.

[0175] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 18%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 93%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄(4.3%) 및 에탄올(0.2%)이었다.

[0176] 실시예 6

[0177] 사용된 촉매는, 실시예 I의 절차에 따라 제조된, 탄소 상의 1 중량%의 니켈 및 5 중량%의 몰리브덴이었다.

[0178] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 6%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 88%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄(3.3%) 및 에탄올(4.9%)이었다.

[0179] 실시예 7

[0180] 사용된 촉매는, 실시예 J의 절차에 따라 제조된, 티타니아 상의 1 중량%의 백금이었다.

[0181] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 41%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 88%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄(4.8%) 및 메탄(1.7%)이었다.

[0182] 실시예 8

[0183] 사용된 촉매는 실시예 7에서 사용된 것과 동일한 촉매였으며, 이를 실시예 8에 다시 사용하였다.

[0184] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 41%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 87%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄(5%) 및 메탄(1.7%)이었다.

[0185] 실시예 9

[0186] 사용된 촉매는, 실시예 K의 절차에 따라 제조된, 티타니아 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 레늄이었다.

[0187] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 61%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 87%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄올(11%) 및 아세트알데하이드(1.3%)였다.

[0188] 실시예 10A

[0189] 사용된 촉매는, 실시예 L의 절차에 따라 제조된, 탄소 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 몰리브덴이었다.

[0190] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 15%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 85%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄(7.1%) 및 에탄올(5.2%)이었다.

[0191] 실시예 10B

[0192] 사용된 촉매는, 실시예 M의 절차에 따라 제조된, 실리카 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 지르코늄이었다.

[0193] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 8.3%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 84%였다. 형성된 다른 생성물은 메탄(7.9%) 및 에탄(1%)이었다.

[0194] 실시예 10C

[0195] 사용된 촉매는, 실시예 N의 절차에 따라 제조된, 티타니아 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 구리였다.

[0196] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 10%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 84%였다. 형성된 다른 생성물은 아세톤(8.4%) 및 아세트알데하이드(7.1%)였다.

[0197] 실시예 10D

[0198] 사용된 촉매는, 실시예 O의 절차에 따라 제조된, 티타니아 상의 1 중량%의 니켈 및 5 중량%의 레늄이었다.

[0199] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 16.2%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 83%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄올(10.4%) 및 에탄(2%)이었다.

[0200] 실시예 10E

[0201] 사용된 촉매는, 실시예 P의 절차에 따라 제조된, 실리카 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 몰리브덴이었다.

[0202] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 14.3%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 82.4%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄(6.6%) 및 에탄올(5.7%)이었다.

[0203] 실시예 10F

[0204] 사용된 촉매는, 실시예 Q의 절차에 따라 제조된, 실리카 상의 1 중량%의 팔라듐 및 5 중량%의 몰리브덴이었다.

[0205] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 9.8%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 82%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄올(8.3%) 및 에탄(3.5%)이었다.

[0206] 실시예 10G

[0207] 사용된 촉매는, 실시예 R의 절차에 따라 제조된, 실리카 상의 5 중량%의 구리 및 5 중량%의 지르코늄이었다.

[0208] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산의 전환율은 2.2%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 81.4%였다. 형성된 다른 생성물은 에탄(3.3%) 및 아세트알데하이드(10%)였다.

[0209] 실시예 10H

[0210] 사용된 촉매는, 실시예 D의 절차에 따라 제조된, 실리카 상의 5 중량%의 구리 및 5 중량%의 크롬이었다.

[0211] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산 전환율은 25%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 약 75%였다.

[0212] 실시예 10I

[0213] 사용된 촉매는, 실시예 E의 절차에 따라 제조된, 고순도의 저 표면적 실리카 상의 5 중량%의 몰리브덴 카바이드 (MoC₂)였다.

[0214] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산 전환율은 25%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 75%였다.

[0215] 실시예 10J

[0216] 사용된 촉매는, 실시예 F의 절차에 따라 제조된, 티타니아 상의 1 중량%의 백금 및 5 중량%의 몰리브덴이었다.

[0217] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산 전환율은 약 50%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 85%였다.

[0218] 실시예 10K

[0219] 사용된 촉매는, 실시예 G의 절차에 따라 제조된, 실리카 상의 1 중량%의 팔라듐이었다.

[0220] 250°C의 온도 및 15 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소(아세트산에 대한 H₂의 몰 비는 5임)의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산 전환율은 약 65%이고, 에틸 아세테이트 선택도는 85%였다.

[0221] 본 발명이, 특정 실시예와 관련하여 예시되었지만, 본 발명의 진의 및 범주 이내에서 이들 실시예에 대한 변형은 당업자에게 용이하게 명백하다. 전술된 논의의 관점에서, 상기 배경기술 및 발명의 상세한 내용과 관련된 당분야의 관련 지식 및 상기 논의된 참고문헌의 개시내용을 본원에 모두 참고로 인용하며, 추가의 설명은 불필요한 것으로 간주된다.