

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년09월06일
C07C 69/15 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0620298
	(24) 등록일자	2006년08월29일

(21) 출원번호	10-1999-0032619	(65) 공개번호	10-2000-0017199
(22) 출원일자	1999년08월09일	(43) 공개일자	2000년03월25일

(30) 우선권주장	9817365.1	1998년08월11일	영국(GB)
------------	-----------	-------------	--------

(73) 특허권자	비피 케미칼즈 리미티드 영국 미들섹스 티더블유16 7비피 선베리 언 테임즈 쳐치 로드
-----------	--

(72) 발명자	키친시몬제임스 영국엘에스255에이치지노쓰요크셔힐람메인스트릿힐사이드하우스
----------	--

살렘죠지프레데릭 미국44122오하이오주세이커하이츠세이커불르바드23740
--

윌리암스브루스리오 영국에이치유151에이치엔이스트요크셔엘루튼브루스탁브릿지로드36페 어헤븐
--

(74) 대리인	특허법인코리아나
----------	----------

심사관 : 오세주

(54) 비닐 아세테이트의 제조 방법

요약

에틸렌, 액체 아세트산 및 산소 함유 기체를, 제 8 족 금속, 촉진제 및 조촉진제를 함유하는 촉매를 포함하는 유동층 반응기에 공급하는 비닐 아세테이트의 제조 방법에서, 촉매의 끈적거림은 조촉진제의 양을 촉매의 6 중량% 이하의 양으로 제한함으로써 감소된다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명에 사용되는 반응기의 도식적인 그림이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비닐 아세테이트의 제조 방법에 관한 것이다.

비닐 아세테이트는 일반적으로, 비닐 아세테이트의 제조에 활성인 촉매의 존재 하에 아세트산 및 에틸렌을 분자상 산소와 접촉시켜 상업적 기재로 제조한다.

비닐 아세테이트의 제조에 사용하기에 적합한 촉매는 제 8 족 금속, 촉매 촉진제 및 선택적인 조촉진제를 함유할 수 있다. 예를 들어, EP-A-0672453 에는, 촉매가 촉진제 및 조촉진제를 함유하는 지지된 팔라듐 촉매인 경우, 아세트산의 존재 하에, 에틸렌을 촉매 산화시켜 비닐 아세테이트를 제조하는 방법이 기재되어 있다.

촉매를 유동층 반응기에서 사용하고, 아세트산을 액체 형태로 반응기 내에 도입하는 경우, 촉매 입자가 끈적거리게 되고 함께 결합할 수 있고, 따라서 특히 광범위한 작동 시간 동안 램프를 형성한다는 것이 발견되었다. 극단적인 경우, 유동화는 반응기의 중단을 유발할 수 있는 고장이 될 수도 있다.

유럽 특허 공보 EP-0847982-A 는 열을 제거할 목적으로 액체를 유동화된 층 반응기 내에 도입하는, 비닐 아세테이트의 제조를 위한 유동층 방법에 관한 것이다. 유동화된 층에 도입된 액체는 아세트산 반응물을 포함하는 반응물일 것이다. 아세트산칼륨과 같은 촉진제는 액체 공급물 내에서 유동층 내로 용해될 것이다. 상기에 기재된 실시예에서, 촉매는 0.44 Pd, 0.36 Au 및 2.5 K(중량%) 의 금속 하중을 가진다. 칼륨의 이 양은 아세트산칼륨의 6.3 중량% 에 해당한다. 촉매가 응고 및 비유동화하지 않는다고 써어 있지만, 실험의 스케일이나 실험 수행의 기간에 대해서는 언급이 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

우리는 끈적거림의 문제를 촉매 조성물 내의 조촉진제 물질의 양을 제한함으로써 피할 수 있다는 것을 발견하였다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 에틸렌, 액체 아세트산 및 산소 함유 기체를 유동층 반응기에 공급하고, 에틸렌, 아세트산 및 산소를 유동층 촉매 물질의 존재 하에, 상승된 온도에서 유동층 반응기 내에서 반응시키는 것을 포함하는 비닐 아세테이트의 제조 방법으로서, 상기 촉매 물질은 제 8 족 금속, 촉진제 및 조촉진제를 함유하고, 상기 조촉진제는 반응기 내에 촉매의 6 중량% 이하의 양으로 존재하는 방법을 제공한다.

본 발명은 특히 광범위한 작동 시간 동안 (예를 들어 7 일 초과), 촉매의 끈적거림 문제 및 궁극적으로 램프 형성의 문제가 없는, 비닐 아세테이트의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 촉매는 제 8 족 금속, 촉진제 및 조촉진제를 함유하는 유동층 촉매 물질이다. 이들 화합물은 지지체에 적절하게 제공된다.

제 8 족 금속에 있어서, 바람직한 금속은 팔라듐이다. 적절한 팔라듐의 원료로는 팔라듐(II) 클로리드, 소듐 또는 포타슘 테트라클로로팔라레이트 (II), $(Na_2PdCl_4$ 또는 K_2PdCl_4), 팔라듐 아세테이트, H_2PdCl_4 , 팔라듐 (II) 니트레이트 또는 팔라듐 (II) 술페이트가 포함된다. 금속은 촉매 층 중량에 대해 0.2 중량% 초과, 바람직하게는 0.5 중량% 초과, 특히 약 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 금속 농도는 10 중량% 이하일 수 있다.

촉매는 제 8 족 금속뿐 아니라 촉진제를 함유한다. 적절한 촉진제로는 금, 구리, 카드뮴 및/또는 니켈 화합물이 포함된다. 바람직한 촉진제는 금이다. 적절한 금의 원료로는 금 클로리드, 테트라클로로아우르산 ($HAuCl_4$), $NaAuCl_4$, $KAuCl_4$, 디메틸 금 아세테이트, 바륨 아세토아우레이트 또는 금 아세테이트가 포함된다. 바람직한 금 화합물은 $HAuCl_4$ 이다. 촉진제 금속은 피니싱된 촉매 내에 0.1 내지 10 중량% 의 양으로 존재할 수 있다.

촉매 조성물은 촉매 조성물의 6 중량% 이하의 농도로 존재하는 조촉진제로는 제 1 족, 제 2 족, 란탄족 또는 전이 금속, 예를 들어 카드뮴, 바륨, 칼륨, 나트륨, 철, 망간, 니켈, 안티몬 및/또는 란탄이 포함되며, 이들은 피니싱된 촉매 내에 염, 예를 들어 아세트산염으로 존재한다. 바람직한 염은 아세트산칼륨 또는 아세트산나트륨이다. 조촉진제는 촉매 조성물 내에 촉매의 6 중량% 이하의 농도로 존재한다. 바람직한 농도는 촉매의 3.5 내지 5.5 중량%, 특히 약 5 중량% 이다.

촉매 물질은 지지된 촉매이다. 적절한 촉매 지지체로는 다공성 실리카, 알루미나, 실리카/알루미나, 티타니아, 실리카/티타니아, 지르코니아 또는 탄소가 포함된다. 바람직한 지지체는 실리카이다. 지지체는 그람당 세공 부피가 0.2 내지 3.5 mL, 지지체 그람당 표면적이 5 내지 800 m²이고 겉보기 밀도가 0.3 내지 1.5 g/mL인 것이 적당하다. 지지체는 전형적으로 60 % 이상의 촉매 입자가 2×10^{-4} m (200 미크론) 미만의 입자 직경을 가지도록 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 바람직하게는 50 % 이상, 더욱 바람직하게는 80 % 이상, 가장 바람직하게는 90 % 이상의 촉매 입자가 1.05×10^{-4} m (105 미크론) 미만의 입자 직경을 갖는다. 바람직하게는 40 % 이하의 촉매 입자가 4×10^{-5} (40 미크론) 미만의 직경을 갖는다.

촉매는 EP-A-0672453에 기재된 것과 같은 임의의 적절한 방법에 의해 제조될 수 있다. 촉매 제조 공정의 제 1 단계는 지지 물질을 제 8 족 금속 및 가용성 염 형태의 촉진제 금속을 함유하는 용액으로 함침시키는 것이 적절하다. 상기 염의 예는 가용성 할라이드 유도체이다. 함침 용액은 바람직하게는 수용액이고, 사용되는 용액의 부피는 지지체의 세공 부피의 50 내지 100 %, 바람직하게는 세공 부피의 50 내지 99 %에 해당한다.

함침시킨 지지체를 주위 압력 또는 감압하에 주위 온도 내지 150 °C, 바람직하게는 60 내지 130 °C에서 금속 환원 전에 건조한다. 상기 물질을 금속 상태로 변환시키기 위해, 함침시킨 지지체를 에틸렌, 히드라진, 포름알데히드 또는 수소와 같은 환원제로 처리한다. 수소가 사용될 경우, 완전한 산화를 위해, 통상적으로 촉매를 100 내지 850 °C로 가열할 필요가 있다.

상기 서술한 단계를 수행한 후, 환원된 촉매를 물로 세척한 후 건조한다. 이어서 건조한 담체를 필요량의 조촉진제로 함침시킨 후 건조한다. 대안적으로, 습윤, 환원, 세척된 물질을 조촉진제로 함침시킨 후 건조한다.

촉매 제조의 방법은 비닐 아세테이트의 수율 및 선택성을 최대화하는 것에 기초하여, 촉매 성능을 최적화하기 위해 변형될 수 있다.

본 발명의 공정은 에틸렌, 아세트산 및 산소 함유 기체를 촉매 물질의 존재 하에 반응시키는 것으로 이루어진다. 에틸렌은 실질적으로 순수한 형태이거나, 하나 이상의 질소, 메탄, 에탄, 이산화탄소 및 스팀 형태의 물 또는 하나 이상의 수소, C₃/C₄ 알кан 또는 알칸과 함께 혼합될 수 있다. 반응기에 대한 조합 공급물에서 에틸렌은 60 몰% 이상일 수 있다.

산소 함유 기체는 공기 또는 공기보다 분자상 산소가 더 풍부하거나 더 부족한 기체인 것이 적절하다. 적절하게는, 기체는 적절한 희석제, 예를 들어 질소, 아르곤 또는 이산화탄소로 희석된 산소일 수 있다. 바람직하게는, 기체는 산소이다.

아세트산은 액체 형태로 반응기로 도입된다. 선택적으로, 산의 일부분이 증기 형태로 도입될 수 있다. 아세트산은 바람직하게는 조아세트산이다. 적절하게는, 액체 아세트산은 임의의 적절한 주입 장치, 예를 들어 기체-유도된 원자화 노즐 또는 액체만 분무하는 형태의 노즐과 같은 노즐에 의해 유동층 반응기로 도입될 수 있다. 하나 이상의 노즐이 이런 목적으로 사용될 수 있다. 부가적으로, 재순환 아세트산을 반응기로 도입할 수 있다. 재순환 아세트산은 조아세트산과 예비 혼합될 수 있거나 분리 주입 장치를 사용하여 반응기 내로 도입될 수 있다. 재순환 아세트산은 적절하게 물을 함유한다. 재순환 스트림 내의 물의 농도는, 반응기로 공급되는 물의 농도가 반응기로 공급되는 총 산 및 물 스트림의 6 중량% 미만, 바람직하게는 4 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 3 중량% 미만인 것이 적당하다. 찬 표면을 피하는 것과 같이, 액체를 유동층에 도입할 때의 일반적인 주의를 기울여야 한다.

상기 촉매 공정에서, 촉매 활성은 각종 요인으로 인해 시간에 따라 감소할 것이라는 것이 일반적으로 알려져 있다. 특히, 조촉진제의 휘발성으로 인해, 촉매 물질 내의 조촉진제의 레벨은 시간에 따라 감소할 것이다. 이는 촉매 활성 및 선택성에 있어 손실을 초래한다. 촉매 내에서 조촉진제의 농도를 일정하게 유지하기 위해 (6 중량% 미만의 농도), 신선한 조촉진제

를 반응 중에 촉매에 첨가할 수 있다. 이것은 조촉진제 물질을 액체 아세트산 공급물 또는 액체 재순환 아세트산에 첨가함으로써 적절하게 수행될 수 있다. 대안적으로, 부가의 조촉진제를 용액, 예를 들어 물 또는 산 중에서, 노즐과 같은 적절한 주입 장치를 통해서 반응기 내로 직접 분무할 수 있다. 각각의 경우, 조촉진제는 촉매 물질과 접촉한다.

공정은 유동층 반응기에서 수행되고, 100 내지 400 °C, 바람직하게는 140 내지 210 °C 의 온도에서, 10^5 내지 2×10^6 Pa gauge (1 내지 20 barg), 바람직하게는 6×10^5 내지 1.5×10^6 Pa gauge (6 내지 15 barg), 특히 7×10^5 내지 1.2×10^6 Pa gauge (7 내지 12 barg) 의 압력에서 적절하게 수행될 수 있다.

본 발명은 도 1 및 하기의 예들을 참고로 설명되는데, 도 1 은 본 발명에서 사용하기 위한 반응기의 도식적인 그림이다.

예들은 방치 상태에서 작동하는 완전한 재순환 파일럿 플랜트에서 수행되었다. 장치는 도 1 에 나타나 있고, 공급물 계, 반응기 기체/액체 분리, 기체 재순환, 생성물 회수 및 액체 재순환을 포함한다. 도 1 을 참조하여, 저장소 (1)로부터의 신선한 아세트산 및 재순환 아세트산을 일부 재순환 기체 (3) 와 함께 유동층 (2) 내의 이중 유동 노즐로 함께 펌프한다. 재순환 기체 공급물 (3) 의 잔류물, 신선한 에틸렌 (4) 및 산소 (5) 가 플레넘(plenum)에 들어가고 소결판을 통해 반응기로 들어간다. 신선한 산소 (6) 는 유동층으로 직접 공급될 수 있다. 자유보드 구획은 촉매 (7) 를 유리시키기 위해 제공된다. 기체 생성물이 소결 여과 요소 (나타나 있지 않음) 를 통해 출구 (8) 을 통해 반응기를 빠져나간다. 반응기 온도는 고열 이동 유체가 반응기 벽에 부착된 세 개의 재킷 (나타나 있지 않음) 을 통과하는 펌핑계를 이용하여 조절한다. 모든 장치는 316L 스테인레스강으로 만들어진다.

실시예 1 은 본 발명에 따른 예이다. 비교예 A 는 촉매가 6 중량% 초과의 조촉진제를 함유한다는 면에서, 본 발명에 따르지 않은 촉매를 사용하므로, 본 발명에 따른 예가 아니다.

실시예 1

(a) 촉매 지지체의 제조

실리카졸 1060 (Nalco Chemical Company로부터 수득) 및 Aerosil(상표명) silica (Degussa Chemical Company로부터 수득) 의 혼합물을 분무 건조하여 지지체를 제조한다. 건조 지지체에서, 80 % 의 실리카졸은 콜로부터 유래되고, 20 % 의 실리카는 Aerosil로부터 유래된다. 분무 건조된 마이크로스피어를 640 °C 의 공기 중에서 4 시간 동안 하소한다. 촉매 제조에 사용되는 지지체의 입자 크기 분포는 하기와 같다:

입자 크기 (미크론) %

$> 3 \times 10^{-4}$ m (> 300) 2

4.4×10^{-5} m ~ 3×10^{-4} m ($44 \sim 300$) 68

$< 4.4 \times 10^{-5}$ (< 44) 30

상기 주어진 입자 크기 분포는 제한하려는 목적이 아니며, 이 분포의 변이는 반응기 크기 및 작동 조건에 따라 고려된다.

(b) 촉매의 제조

상기 단계 (a) 에서 수득한 실리카 지지체 (54.4 kg) 를 증류수 중의 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1000 g 의 Pd 함유) 및 $\text{AuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (400 g 의 Au 함유) 의 용액으로 초기 습윤에 의해 함침시킨다. 수득한 혼합물을 완전히 혼합하고, 1 시간 동안 방치시키고, 밤새 건조한다.

함침된 물질을 증류수 중의 5 % N_2H_4 용액에 천천히 첨가하고, 혼합물을 이따금씩 교반하며 방치시킨다. 이어서, 혼합물을 여과하고, 4×400 리터의 증류수로 세척한다. 수득한 고체를 밤새 건조한다.

물질을 아세트산칼륨 (2.8 kg) 용액으로 초기 습윤에 의해 함침시킨다. 수득한 혼합물을 완전히 혼합하고, 1 시간 동안 방치시키고, 밤새 건조한다. 이어서 촉매를 분류하여 입자 크기가 106 미크론 초파인 입자를 제거한다.

수득한 촉매는 1.45 중량% 의 팔라듐, 0.65 중량% 의 금 및 4.3 중량% 의 아세트산칼륨을 함유한다.

(c) 비닐 아세테이트의 생성

상기 단계 (b) 에서 제조한 4.5 kg 의 촉매를 반응기에 적하한다. 반응기를 하단부 145 °C, 중단부 152.5 °C, 상단부 155 °C 의 온도 구배에서, 8×10^5 Pa gauge (8 barg) 로 작동시킨다. 촉매층에 들어가는 총 공급물 조성 (몰백분율) 은, 각각 13.2 cm/sec 의 총 반응기 유출 속도에서, 액체 대 기체의 중량비가 2.05 : 1 인 이중 유체 노즐의 공정 조건에서, 에틸렌: 산소: 아세트산: 비활성 물질이 58.9: 4.9: 11: 25.2 이다. 공정은 이런 조건 하에서, 작동상의 고장없이 28 일을 초과하여 수행되었다.

실시예 A (비교예)

(a) 촉매 지지체의 제조

상기 실시예 1 에서 기술한대로 지지체를 제조한다.

(b) 촉매의 제조

상기 단계 (a) 에서 수득한 실리카 지지체 (54.4 kg) 를 증류수 중의 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1850 g 의 Pd 함유) 및 $\text{AuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (740 g 의 Au 함유) 의 용액으로 초기 습윤에 의해 함침시킨다. 수득한 혼합물을 완전히 혼합하고, 1 시간 동안 방치시키고, 밤새 건조한다.

함침된 물질의 일부분 (18 kg) 을 증류수 중의 10 % N_2H_4 용액에 천천히 첨가하고, 혼합물을 이따금씩 교반하며 밤새 방치시킨다. 이어서, 혼합물을 여과하고, 4 × 200 리터의 증류수로 세척한다. 이어서 고체를 밤새 건조한다.

물질을 아세트산칼륨 (1.4 kg) 수용액으로 초기 습윤에 의해 함침시킨다. 수득한 혼합물을 완전히 혼합하고, 1 시간 동안 방치시키고, 밤새 건조한다.

수득한 촉매는 3.1 중량% 의 팔라듐, 1.26 중량% 의 금 및 6.3 중량% 의 아세트산칼륨을 함유한다.

(c) 비닐 아세테이트의 생성

6.3 중량% 의 아세트산칼륨을 함유하는, 상기 단계 (b) 에서 제조한 3.45 kg 의 촉매를 반응기에 적하한다. 반응기를 하단부 150 °C, 중단부 155 °C, 상단부 155 °C 의 총 온도 구배에서, 8×10^5 Pa gauge (8 barg) 로 작동시킨다. 촉매층에 들어가는 총 공급물 조성 (몰백분율) 은, 각각 6.7 cm/sec 의 총 반응기 유출 속도에서, 액체 대 기체의 중량비가 2.14 : 1 인 이중 유체 노즐의 공정 조건에서, 에틸렌: 산소: 아세트산: 비활성물질이 47: 3: 22: 28 이다. 7 일간의 작동 후, 반응기 출구에서 감지된 산소는 생성 속도가 거의 0 으로 떨어지면서 갑작스럽게 증가한다. 이것은 촉매층이 알맞게 유동화하지 않고, 아마도 "끈적거리게" 되어서, 기체 공급물을 알맞게 혼합하지 못한다는 것을 말해준다. 공정을 중단하고, 촉매를 150 °C 에서 12 시간 동안 건조한다. 촉매를 반응기로부터 분리하면서, 자유 유동 촉매 및 럼프를 모두 회수한다. 자유 유동 촉매는 2.1 중량% 의 칼륨으로, 럼프는 4.8 중량% 의 칼륨으로 분석되었다. 이 결과는, 베드가 "끈적거리게" 되고, 불량하게 유동 할 때, 이동이 일어남을 보여준다.

발명의 효과

에틸렌, 액체 아세트산 및 산소 함유 기체를, 제 8 족 금속, 촉진제 및 조촉진제를 함유하는 촉매를 포함하는 유동층 반응기에 공급하는 비닐 아세테이트의 제조 방법에서, 촉매의 끈적거림은 조촉진제의 양을 촉매의 6 중량% 이하의 양으로 제한함으로써 감소된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

에틸렌, 액체 아세트산 및 산소 함유 기체를 유동층 반응기에 공급하고, 에틸렌, 아세트산 및 산소를 유동층 촉매 물질의 존재 하에, 상승된 온도에서 유동층 반응기 내에서 반응시키는 것을 포함하는 비닐 아세테이트의 제조 방법으로서,

상기 촉매 물질은 제 8 족 금속; 금, 구리 및 카드뮴으로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉진제; 및 조촉진제 염을 함유하고,

상기 조촉진제 염은 반응기 내에서 촉매의 6 중량% 이하의 양으로 유지되는, 비닐 아세테이트의 제조 방법.

청구항 2.

에틸렌, 액체 아세트산 및 산소 함유 기체를 유동층 반응기에 공급하고, 에틸렌, 아세트산 및 산소를 유동층 촉매 물질의 존재 하에, 상승된 온도에서 유동층 반응기 내에서 반응시키는 것을 포함하는 비닐 아세테이트의 제조 방법으로서, 상기 촉매 물질은 제 8 족 금속, 촉진제 및, 제 1 족, 제 2 족 및 란탄족의 염들로 이루어진 군으로부터 선택되는 조촉진제를 함유하고, 상기 조촉진제는 반응기 내에 촉매의 6 중량% 이하의 양으로 존재하는, 비닐 아세테이트의 제조 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 8 족 금속이 팔라듐인 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 8 족 금속이 촉매 총 중량에 대해 0.2 중량% 초과 내지 촉매 총 중량에 대해 10 중량% 이하의 농도로 존재하는 방법.

청구항 5.

제 2 항에 있어서, 촉진제가 금, 구리, 카드뮴, 니켈 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 촉진제가 촉매 물질 내에 금속으로서 0.1 내지 10 중량% 의 양으로 존재하는 방법.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 조촉진제가 제 1 족 및 제 2 족의 염들로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 조촉진제가 제 1 족, 제 2 족, 란탄족 및 전이 금속의 염들로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 조촉진제가 바륨, 칼륨, 나트륨, 및 이들의 혼합물의 염들로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 10.

제 8 항에 있어서, 조촉진제가 바륨, 칼륨, 나트륨, 및 이들의 혼합물의 염들로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 11.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 조촉진제가 촉매의 3.5 내지 5.5 중량% 의 농도로 존재하는 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 조촉진제가 약 5 중량% 의 농도로 존재하는 방법.

청구항 13.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 조촉진제가 반응 동안에 촉매에 첨가되는 방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 첨가된 조촉진제가 액체 아세트산 공급물 또는 액체 재순환 아세트산에 첨가되는 방법.

청구항 15.

제 13 항에 있어서, 첨가된 조촉진제가 주입 장치를 통해 반응기로 분무되는 용액으로서 첨가되는 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 첨가된 조촉진제가 물 또는 산 중의 용액으로서 첨가되는 방법.

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

도면

도면1

