



申請日期	88. 7. 13
案 號	88111P86
類 別	C07C67/04, 6P/14

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 I222438		
一、發明 名稱	中 文	酯合成
	英 文	ESTER SYNTHESIS
二、發明 人	姓 名	(1) 西蒙 F. T. 佛洛 (2) 史帝芬 R. 荷吉 (3) 威托德 F. 帕辛柯
	國 籍	英 國
	住、居所	(1) 英國東約克夏郡史奈斯·動物市集11號 (2) 英國東約克夏郡貝凡立·薩吉巷12號 (3) 英國東約克夏郡貝凡立·丹尼斯路6號
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
	代 表 人 姓 名	蘇珊 J. 戴伊

裝

訂

線

A6
B6

英 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☐ 有 ☒ 無 主 張 優 先 權
1998,07,14 9815135.0

有關微生物已寄存於：_____，寄存日期：_____，寄存號碼：_____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種藉由在一酸催化劑存在下，將一烯烴與一低羧酸起反應而合成酯之方法。

已知烯烴可與低脂肪族羧酸起反應，以形成對應的酯。一該方法係描述於GB-A-1259390中，其中一烯屬烴不飽和化合物係與一液體介質相接觸，該液體介質包含一羧酸與一鉬或鎢之游離雜多元酸。該方法係一均質方法，其中該雜多元酸催化劑係未被支撐。一用於製備酯之另一方法係描述於JP-A-05294894中，其中一低脂肪酸係被一低烯烴酯化，以形成一低脂肪酸酯。於該專利中，反應係在一催化劑的存在下，於氣相中進行，該催化劑係由至少一被支撐於一載體上之金屬，如Li、Cu、Mg或K之雜多元酸鹽所構成。該專利所使用之雜多元酸為鎢磷酸，而載體為矽。

已發現到存在於反應物中之金屬的或金屬化合物雜質，以及任何使用於反應中之惰性氣體具有一使酸催化劑失活化的傾向。特別是，例如當存在有因設備腐蝕所產生之鐵、鉻、鉬、與鎳以及來自所使用之任何水或乙酸反應物之鈉/鉀(若存在明顯量)，則有害於該雜多元酸催化劑。此等雜質可能藉由夾帶於霧沫中或以於霧沫中之氣相乙酸鹽而污染催化劑。

因此，本發明係一種低脂肪酸酯之製造方法，其包含在一雜多元酸催化劑的存在下，於氣相中將一低烯烴與一飽和低脂肪一元羧酸起反應，其特徵在於：a)該反應係在多個以串聯設置之反應器內進行，及b)在進料被攜載至與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

該雜多元酸催化劑接觸前，該進料係實質上不含金屬的或金屬化合物雜質物質。

藉由使用一實質上不含該等雜質之氣體進料，可明顯增加程序效率。

在此與本發明全文中，該“實質上不含金屬的或金屬化合物雜質”一詞係指饋入反應器之總進料在被攜載至與該催化劑接觸前係具有不超過0.1ppm，較佳係少於0.01ppm之金屬及/或金屬化合物，以增進可接受的催化劑壽命。饋入反應器之進料係由新鮮且循環的組份所製成。

該金屬的與金屬化合物特別係有害於該酸催化劑並導致失活化。該等雜質之特定的例子含有金屬鐵、鉻、鎳、鈉、鉀與鈣以及其等之化合物。雜質如鐵、鉻、鉬或鎳通常係產生自設備的腐蝕，而雜質如鈉、鉀或鈣係來自使用於反應中之任何水或乙酸反應物。特別是，由於該等雜質係被攜轉於該汽化器上方，因此其等傾向產生於循環物流內，特別是於該酸循環內。

可使用一預處理床，或較佳地，一汽化器而自饋入反應器之進料移除此等雜質。當使用一預處理床時，在此等被氣化前，不論其等為新鮮的進料或循環的物流，此可以樹脂的形式添加至液體物流。該預處理床合宜地含有一供液體物流通過，以補捉存在之金屬的或金屬化合物雜質的離子交換樹脂。可使用作為預處理床之其他材料包含未定形的鋁矽酸鹽、白土、沸石、鋁磷酸鹽、矽鋁磷酸鹽、金屬鋁磷酸鹽以及被支撐的雜多元酸。特定的樹脂實例可舉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明 (3)

有 Amberlyst® 15H、Purolite® CT 145及CT 175。由於該等雜質似乎傾向在循環至反應之任何物流內產生超過特定的極限濃度，因此該等物流亦必須通過預處理床，以將導因於金屬/金屬化合物雜質偶發進入反應器之催化劑污染減至最小。

當使用一汽化器時，可設計藉由利用除霧器板及/或於大部分金屬鹽將被移除之該汽化器底部使用一重端脫除而使此等金屬的雜質之攜轉減至最小。該汽化器之設計可將於重金屬中為低之新鮮的酸饋入反應器的頂部，以洗滌出金屬。此將增進金屬移除的效率。

於一實施例中，係使用一預處理床與一汽化器兩者，以自進料移除金屬雜質。該進料係首先通過一如上所述之預處理床，而流出該床之液體(即洗脫液)係被引入一汽化器之中間及/或上部區域。舉例而言，當使用一5塔汽化器時，洗脫液可通過塔2(自頂部)。乙烯反應物可接著被饋入該相同汽化器之底部，藉而使酸，以及任何饋入該汽化器之循環物流蒸發。該汽化器合宜地於頂塔或頂塔上包含一液體除霧器，以將任何液體攜轉減至最小。新鮮的乙酸係適宜地饋入該汽化器頂塔上方，以當其越過該汽化器時洗滌出循環酸之蒸汽，藉而防止任何重金屬隨蒸發的酸與乙烯之攜轉。

自汽化器出來之以蒸汽酸(及任何水)飽和的乙烯可於被饋入多個反應器前適宜地被進一步加熱。

於反應中，所使用之烯烴反應物合適者為乙烯、丙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

或其等之混合物。當使用烯烴之混合物時，最終產物將無可避免地為酯之混合物。所使用之烯烴反應物的來源可為一再生產物或一常常含有某些烷類滲合其中之化學藥品級烯烴。特別是，其他進料，如酸、水與循環的物流可能含有金屬或金屬化合物雜質，該等雜質必須在被攜載至與酸催化劑接觸前以上述方法被移除。

該飽和的、低脂肪一元羧酸反應物適宜的為一C1至C4羧酸，而較佳為乙酸。

反應係在多個以串聯設置的反應器內進行，使得自第一反應器出來的反應物氣體係作為進料氣體饋入第二反應器中，隨後的反應器亦同，而一該反應物一元羧酸之等分試樣係被引入至第二與隨後反應器之進料氣體中，以將送至第二與隨後反應器之進料氣體內的烯烴對一元羧酸的比率維持在一預定的範圍內。

因此，於饋入第一反應器之反應物氣體中，烯烴對低一元羧酸的莫耳比率適宜為在1:1至18:1，較佳為10:1至14:1的範圍內。於反應期間，當反應物氣體與在一催化劑床內之雜多元酸接觸時，於一放熱反應下，至少部分該酸係被用完，以形成酯，而於自最終反應器出來氣體內的烯烴對低一元羧酸的莫耳比率係由12:1之起始比率相當地增加至約30:1。當反應於多個以串聯設置之反應器內進行時，自第一反應器出來的氣體係作為進料氣體饋入第二反應器中，而自第二反應器出來的氣體係作為進料氣體饋入第三反應器中，隨後的反應器亦同。由於在酯的形成中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

約

五、發明說明 (5)

酸係被用完，於送至第二與隨後反應器之進料氣體內的烯烴對低一元羧酸的莫耳比率係被嚴重地耗盡。此烯烴對低一元羧酸的莫耳比率係在進料氣體進入各第二與隨後的反應器前，藉由將一元羧酸之進一步的等分試樣注入進料氣體內而使該莫耳比率達到所需的範圍。於由乙烯與乙酸製造乙酸乙酯的情形下，於饋入第一反應器之反應物氣體內的乙烯對乙酸的莫耳比率適宜為在1:1至18:1，較佳為10:1至14:1之範圍內，而送至第二與隨後反應器之進料氣體內的乙烯對乙酸的莫耳比率適宜為在10:1至16:1。添加到送至第二與隨後反應器之進料氣體之一元羧酸的進一步等分試樣必須使烯烴對酸的莫耳比率在10:1至16:1的範圍內。

上述以串聯設置之多個反應器不需為個別反應器之分離組合。本發明的方法可等效地在下列情形下進行，即，若反應係在一具有多個以串聯設置之催化劑床的單一長反應器內進行，且酸係注入至由第一床出來的氣體內，以於第二與隨後的階段，將烯烴對一元羧酸的比率維持在預定的範圍內。於一典型的反應中，係期望使用約4個以串聯設置的反應器，然而，此反應器的數目可在不損害一元羧酸注入到送至第二與隨後催化劑床或反應器之進料氣體的有益功效下，被減少或增加。

使用於本發明中之反應器適宜地係在絕熱條件下進行。由於該反應的放熱特性，可能必須將送至第二與隨後反應器之進料氣體冷卻，以將反應溫度維持於所需的範圍內。此冷卻可藉由於各反應器間插入一中間冷卻步驟或可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

藉由全部或部分以酸注入送至第二與隨後反應器之進料氣體內來取代而達成。該中間冷卻步驟可於當利用一具有多個以串聯設置之催化劑床的單一長反應器時使用。於後者的情形下，該中間反應步驟係用於冷卻進入第二與隨後催化劑床之反應物氣體。當使用一冷卻步驟時，可藉由如使用一或多個熱交換器管，或如上述藉由將額外的一元羧酸反應物注入至進料氣體來達成。

本發明的方法可進一步藉由添加水作為一反應混合物的組份而改良。添加至反應混合物的水適宜係以蒸汽的形態存在，且可於程序中產生一酯與醇的混合物。發現到，當反應混合物的水存在1-10莫耳%，較佳自3至7莫耳%，如5至6.5莫耳%(以乙酸、烯烴與水的總莫耳為基準)的量時，可增進催化劑的穩定度，因而可增進程序的效率。再者，水的存在亦降低程序對不欲的副產物，如寡聚物與其他包含二乙醚與乙醇之未知物的選擇性。水的添加可亦用於補充送至第二與隨後反應器之進料氣體的冷卻。

另發現到，當反應混合物配有少量的二醚，如二乙醚作為一共進料時，亦可減少不欲副產物的形成。以包含烯烴、脂肪羧酸、水與二乙醚之總反應混合物為基準，該二醚共進料的量適宜地係於0.1至6莫耳%，較佳自0.1至3莫耳%的範圍內。該二醚共進料可對應於由產生自反應物烯烴之反應的副產物二醚。當使用一烯烴之混合物時，如乙烯與丙烯之混合物，該二醚可交互地為一不對稱的二醚。該二醚共進料可因此為反應之副產物，該反應副產物係再

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明 (7)

循環至反應混合物中。

使用於此與本發明全文中之“雜多元酸”一詞係指含有游離酸。因此使用於製備本發明之酯化催化劑的雜多元酸係特別含有游離酸與其共排列型部分酸鹽，其中陰離子係一錯合物、高分子量本體。典型地，該陰離子包含2至18個連接之多價金屬原子，其等係被稱為外圍原子。此等外圍原子係以一對稱的方式環繞一或多個中心原子。該等外圍原子通常為一或多個鉬、鎢、釩、鈮、鉭與其他金屬。該等中心金屬通常為矽或磷，但可包含選自元素週期表第I至VIII族中該等原子中的任一者。例如，此等包括銅離子；二價鈹、鋅、鈷或鎳離子；三價硼、鋁、鎵、鐵、鈾、砷、銻、磷、鉍、鉻或鉈離子；四價矽、鍺、錫、鈦、鈳、釩、鈾、鎢、鎳、鉬、鈷、鈦、鈳離子與其他稀土金屬離子；五價磷、砷、釩、銻離子；六價碲離子；及七價碘離子。該等雜多元酸係亦已知為“多元氧合陰離子”、“多元氧合金屬”或“金屬氧化物群”。某些熟知陰離子的結構係以於此技藝中原始研究者來命名，如Keggin、Wells-Dawson及Anderson-Evans-Perloff結構。

雜多元酸一般係具有一如於700至8500之範圍內的高分量，並含有二聚物錯合物。其等於極性溶劑(如水或其他充氧溶劑)中，特別是當其等為游離酸與幾種特定的鹽類時，係具有高溶解度，而其等之溶解度可藉由選擇合適的抗衡離子來加以控制。可用於作為本發明催化劑之雜多元酸的特定例子包含：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

結

五、發明說明 (8)

12-磷鎢酸	-	$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
12-磷鉬酸	-	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
12-矽鎢酸	-	$H_3[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
12-矽鉬酸	-	$H_3[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
12-鎢矽酸氫鈹	-	$Cs_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$

雜多元酸催化劑不論是使用作為一游離酸或一其部分酸鹽係適宜被支撐，較佳係於一矽質撐體上。該矽質撐體合宜地係為顆粒、珠粒、凝集塊、粒狀樣品、擠出處或丸粒的形式。

所使用的矽質催化劑可衍生自一不定形、非孔性合成的二氧化矽，特別是氣體二氧化矽，例如藉由將 $SiCl_4$ 火焰水解所產生者。該等矽質撐體的特定實例包含以AEROSIL®製粒所得之Support 350(兩者皆出自Degussa)。此製粒步驟合宜地係執行描述於美國專利第5,086,031號中的方法(特別是參見實例)，而該專利係合併於此作為參考。此一製粒或擠壓方法並不涉及任何水蒸汽處理步驟，而撐體的孔洞性係衍生自在非孔性二氧化矽之製粒或擠壓步驟期間所形成的孔洞。該二氧化矽撐體合宜地為丸粒或珠粒或粒狀樣品的形狀，並具有2至10mm，較佳4至6mm的平均粒子直徑。該矽質撐體合宜地具有一於0.3至1.2ml/g，較佳0.6至1.0ml/g範圍內的孔體積。該撐體適宜地具有一至少2公斤力，合宜地至少5公斤力，較佳至少6公斤力及更佳至少7公斤力的壓碎強度。所引用的壓碎強度係基於各50個珠粒/粒狀樣品組於CHATTILLON測試器上測量的平均值，該CHATTILLON測試器係測量於平行板間壓碎粒子所需的最小力。該撐體的堆積密度適宜地為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)

至少 380g/l，較佳為至少 440g/l。

撐體適宜地具有一 10 至 500Å，較佳 30 至 100Å 之平均孔半徑(使用前)。

為了獲得最佳效能，矽質撐體適宜地係不含有可能對系統的催化劑活性產生負面影響之外來的金屬或元素。該矽質撐體合宜地具有至少 99% w/w 純度，即不純度小於 1% w/w，較佳少小於 0.60% w/w，而更佳小於 0.30% w/w。

其他二氧化矽撐體為 Grace 57 與 1371 等級的二氧化矽。特別是，Grace 57 等級的二氧化矽係具有一約 0.4g/ml 的堆積密度，及一於 250 至 350m²/g 範圍內之表面積。Grace 二氧化矽等級第 1371 號係具有一約 0.39g/ml 的堆積密度，一約 500 至 550m²/g 的表面積，一約 1.15ml/g 的平均孔體積，及一於約 0.1 至 3.5mm 範圍內的平均粒徑。此等撐體可如此使用或於壓碎成 0.5 至 2mm 的平均粒徑後並於使用作為雜多元酸催化劑之撐體前篩選使用。

浸漬的撐體合宜地係藉由將一雜多元酸，較佳為矽鎢酸，溶解於蒸餾水，而後將撐體添加至該水溶液後形成。撐體合宜地係留在酸溶液中浸漬幾個小時，並以週期性的手動攪拌，而於該浸漬時間後適宜地係使用一布氏漏斗過濾，以去除任何過多的酸。

如此形成之溼的催化劑係接著合宜地被置入一高溫烘箱內數小時來加以乾燥，而於該乾燥時間後，其係被允許於一乾燥器內冷卻至室溫。催化劑乾燥時的重量，所使用之撐體的重量，及於該撐體上之酸的重量係藉由自前者(由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (10)

此決定催化劑填料g/l)推斷後者來獲得。

另一可供選擇地，可使用初期觀察技術，同時於一旋轉蒸發氣器上乾燥之方式使撐體與催化劑浸漬。

此經支撐的催化劑(以重量測量)可接著被使用於本發明的方法中。使用於反應中之沈積/浸漬在撐體上之雜多元酸的量合適地係於10至60重量%，較佳20至50重量%之範圍內(以雜多元酸與撐體的總重量為準)。

該反應合適地係在高於反應器內容物之露點的蒸汽相下進行，該反應器內容物如上述係包含反應物酸、任何原位形成的醇、產物酯及水。露點係一給定樣品之蒸汽於空氣中開始冷凝的溫度。任一蒸汽狀樣品的露點將依據其組成而變化。該經支撐的催化劑係合適地於各反應器中使用作為一固定床，且其可為一填充柱的形式。反應物烯烴與酸的蒸汽係合適地以每小時100至5000，較佳每小時300至2000GHSV通過催化劑。

反應係合適地於150至200℃的溫度下進行，在該溫度範圍內，反應物氣體的進入溫度係合適地於160至180℃，而自各反應器出來的氣體溫度係合適地於170至200℃。反應壓力依據烯烴對酸反應物與所使用水量之相對莫耳比率係適宜地為至少400Kpa，較佳500至3000Kpa，更佳約1000Kpa。

反應的產物係被回收(如藉由分餾)。所生成的酯，不論是單一的或酯的混合物，被水解成對應的醇或醇的混合物(具相當高產率與純度)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

本發明的方法係特別適於藉由選擇性地以所形成之乙醇或二乙醚中任一者之再循環而自乙烯與乙酸製造乙酸乙酯。

以下參照實施例進一步例示說明本發明。

實施例：

於實施例中STY係以 g/EtAc/1 catalyst/hour測量之時空收率。

催化劑製備

二氧化矽顆粒(Grace 57等級，表面積 $310\text{m}^2/\text{g}$ ，堆積密度 $0.4\text{g}/\text{ml}$ ，孔體積 $1.03\text{ml}/\text{g}$ ，ca. 5-8mm，9.3kg，得自W R Grace)係被浸漬於鎢矽酸 $[\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}]$ (26% w/w水溶液32kg)，以使二氧化矽撐體滲入磷矽酸催化劑。於此期間後，過多的催化劑溶液係被排出。所得之催化劑浸漬的撐體顆粒係接著使用一熱氮氣物流加以乾燥，以獲得具 $140\text{g}/\text{litre}$ 填料的催化劑。

催化劑測試

三個設計成模擬絕熱操作的反應器係與一中間冷卻器成串聯設置。進料物流係於 176°C 、 1000Kpa 壓力下，在一汽化器內加熱，並通入第一反應器的頂部。自該頂部反應器出來的氣體係經冷卻，而後於 172°C 下饋入第二反應器內，自該第二反應器出來的氣體係經冷卻，並於 168°C 下饋入一第三反應器內。自該第三反應器出來的氣體係經冷卻，並於 30°C 下饋入一蒸汽-液體分離器。自分離器的蒸汽物流係被加壓並再循環至汽化器。自分離器的液體物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

流係被減壓至大氣壓，而樣品係以氣體色譜分析。饋入第一反應器之進料係由新鮮與再循環的組份所構成，該組份係由乙烯(3690g/hr)、乙酸(558g/hr)、水(147g/hr)、乙醇(EtOH，6g/hr)、二乙醚(28g/hr)及乙酸乙酯(EtAc，113g/hr)所構成。此三個反應器係分別負有283g、430g及554g上述鎢矽酸催化劑。

於完成初始設定一段時間後，催化劑活性係藉由總STY與在該三床上所放的熱來監控。

實施例1

於200至400小時期間的物流上，新鮮的酸/水進料係包含2.9ppm的鈣。催化劑失活化，特別是於頂部床者係觀察如下表所示。

物流時間 (小時)	總STY (gEtAc/1cat/hr)	頂部床上的放熱 (°C)
200	227	10.6
300	220	6.5
400	211	2.4

於此期間後，催化劑的頂部床係被移除並加以分析。發現到平均鈣量為0.14% w/w。

實施例2

以新鮮的催化劑取代頂部床，並進一步監控200小時。此時新鮮的酸/水進料係包含0.6ppm的鈣。

物流時間 (小時)	總STY (gEtAc/1cat/hr)	頂部床上的放熱 (°C)
650	212	12.4
850	209	10.6

催化劑再次失活化，但速率實質上係較實施例1為小。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

催化劑的分析顯示鈣量 $<0.01\%$ w/w。

實施例 3

此實施例係例示說明自進料物流移除金屬離子。

在 78°C 下且包含 $17\text{wt}\%$ 水、 $7\text{wt}\%$ EtAc及 $4\text{wt}\%$ EtOH的乙酸物流係以 190mls/hour 的流速通過一 20cm^3 Purolite陽離子樹脂床。進入此樹脂床的液體包含模擬腐蝕性金屬存在的過渡金屬，該等腐蝕性金屬的濃度為 40ppm 鐵、 10ppm 鎳及 10ppm 鉻。

此床將此等腐蝕性離子移除至小於 0.1ppm 之濃度(分析方法的偵測極限)並於再生前處理 11 公斤的進料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

結

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

酯合成

)

本發明係有關一種低脂肪酯之製造方法，其包含在一雜多元酸催化劑的存在下，於蒸汽相中將一低烯烴與一飽和低脂肪一元羧酸起反應，其特徵在於：a)該反應係在多個以串聯設置之反應器內進行，及b)在被攜載至與該雜多元酸催化劑接觸前，該進料係實質上不含金屬的或金屬化合物雜質。

英文發明摘要 (發明之名稱：

ESTER SYNTHESIS

)

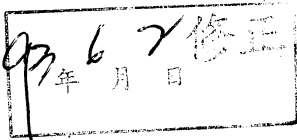
This invention relates to a process for the production of lower aliphatic esters which comprises reacting a lower olefin with a saturated lower aliphatic monocarboxylic acid in the vapour phase in the presence of a heteropolyacid catalyst, characterised in that a) the reaction is carried out in a plurality of reactors set up in series, and b) the feedstock is rendered substantially free of metallic or metal compound impurities prior to being brought into contact with the heteropolyacid catalyst.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

第 88111866 號專利申請案申請專利範圍修正本 93 年 6 月 2 日

1. 一種低脂肪酯之製造方法，其包含在一雜多元酸催化劑的存在下，於蒸汽相中將一選自於乙烯及丙烯之烯烴與一飽和的 C_1 至 C_4 之脂肪一元羧酸起反應，其特徵在於：a)該反應係在多個以串聯設置之反應器內進行，及 b)在被攜載至與該雜多元酸催化劑接觸前，該進料係實質上不含金屬的或金屬化合物雜質物質，使得該進料具有不超過 0.1 ppm 的金屬及/或金屬化合物。
2. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該進料在被攜載至與該雜多元酸催化劑接觸前係具有不超過0.01ppm的金屬及/或金屬化合物。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該進料係實質上不含產生自設備腐蝕，或來自使用於反應中之任何水或乙酸反應物的金屬的或金屬化合物雜質物質。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中產生自設備腐蝕之金屬的或金屬化合物雜質包含：鐵、鉻、鎳及/或鈾。
5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中來自使用於反應中之任何水或乙酸反應物的金屬的或金屬化合物雜質包含：鈉、鉀及/或鈣。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬的或金屬化合物雜質係使用一預處理床及/或一汽化器而自饋入反應器之進料移除。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該預處理床係為離子交換樹脂的形式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該預處理床包含未定形的鋁矽酸鹽、白土、沸石、鋁磷酸鹽、矽鋁磷酸鹽、金屬鋁磷酸鹽或被支撐的雜多元酸。
9. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該金屬的或金屬化合物雜質係使用一利用除霧器板及/或於底部重端脫除的汽化器，以使該等雜質自饋入反應器之進料移除。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中新鮮的酸係被導入汽化器，以洗滌出金屬的或金屬化合物雜質。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該烯烴為乙烯。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於饋入第一反應器之反應物氣體內，該烯烴對一元羧酸的莫耳比率為在1:1至18:1的範圍內。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該多個以串聯設置的反應器係為一具有多個以串聯設置之催化劑床的單一長反應器形式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

位