

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

1999年6月2日 199 25 385.4 號

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

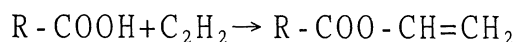
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

本發明乃有關在管形反應器中進行催化多相反應之方法，尤指由羧酸和乙炔反應而得乙烯酯之方法。此時，本發明亦有關乙烯酯之應用。

乙烯酯乃製備共聚物之建築磚塊（單體原料）。工業上特別重要的乙烯酯乃第三 C₁₀ 酸之乙烯酯，以及第三 C₉ 酸之乙烯酯。此等乙烯酯可和醋酸乙烯酯共聚合，然後做為塗料之成分。其他重要的乙烯酯有 2-乙基己酸乙烯酯、異壬酸乙烯酯、以及月桂酸及硬脂酸乙烯酯，其可例如用來製造接著劑。

很早以前就已知羧酸和乙炔反應可形成乙烯酯（例如參閱 G. Hubner, Fette, Seifen, Anstrichm 等氏，290 頁，1966 年），又例如參閱“武曼氏之工業化學大全”，第五完全修訂版，卷 A27，430-434 頁。乙炔和乙烯酯之反應可由下列反應式表示：



所用的觸媒通常是將欲反應羧酸的鋅鹽溶於過量之羧酸而得（參閱德國專利 1238010 及 1210810）。在另法中，使反應在沸點高於所用反應溫度之石蠟溶劑（如石蠟油），而羧酸濃度保持在 5 重量%以下，且鋅濃度保持在 0.5 至 5 重量%（百分率係對反應溶液而言）。所用的溫度通常是 200°C 以上，典型上為 220 至 295°C。乙炔之莫耳用量必須遠大於欲乙烯化之羧酸；典型上每莫耳欲反應之羧酸須用 5-20 莫耳的乙炔。如此表示高循環之乙炔，和乙烯酯及未反應的羧酸會和廢氣一起排放，諸成分之排

五、發明說明(>)

放量視其蒸氣分壓而定，然後冷凝，並利用蒸餾各自分離。

例如乙醛之低沸點副產物之形成會導致觸媒的樹脂化。此外，由於所得乙烯酯之聚合，會形成高沸化合物，而羧酸的形成並不沈澱於反應中，會導致轉化率的下降。為克服之，只有排放部分的反應溶液或熔融鋅鹽，如此須引入新的觸媒。在德國專利 DE 1,237,557 號之實施例中，乙炔對羧酸之莫耳數有高度過量（莫耳比為 5:1 至 20:1），則選擇度由 74.3% 至最高可達 96.1%。對應之副產物形成率為 3.9% 至 25.7%。

以工程術語而言，乙烯酯是利用兩相反應製備之，其中乙炔為氣相，而觸媒，欲反應之羧酸，乙烯酯及惰性溶劑則形成液相。為獲得高轉化率，故必須採取措施，使諸相能互相密切接觸。此種氣液反應通常是利用起泡塔或攪拌反應器。文獻上亦有提及滴流反應器。在和乙炔之反應中很明確的是不需高壓，因在純乙炔之場合下，乙炔會進行自行分解，故計示壓力不要超過 300 毫巴（絕對壓力 = 1.3 巴）。如此，使得反應器之選擇窄化。於是，只有短起泡塔或矮的攪拌反應器可用於乙烯化，因為即使乙炔之引進壓力大於 300 毫巴，亦需有液體之靜壓力。此外，亦需較高的乙炔循環，故須連續再壓縮乙炔。

另一方法是採用更高壓縮的乙炔，在此場合下，添加大比例的例如氮之惰性氣體而降低分離之界限。此法會

五、發明說明(3)

有廢氣移除之問題，而且在安全上也並非沒問題。

爲此理由，已有關發出避免或減少此等缺點之其他方法。於是歐洲專利 0,622,352 號採用鉑金屬錯合物（尤其是鈦之錯合物）做爲製備乙烯酯之觸媒，藉此反應溫度可以顯著的下降。但此方法亦較佳爲在乙炔／羧酸之莫耳比爲 1.5:1 至 10:1，及乙炔壓力爲 15 至 20 巴進行，以獲得令人滿意的空間時間產率(STY)。貴金屬化合物之價格昂貴，故必須使觸媒完全循環使用，而不使之分解或做非所欲的排放而損失。鈦催化之乙烯酯製法的另一例可參閱美國專利 5,430,179 號。

製造乙烯酯之完全不同的方法是乙烯基轉移反應。亦即，使例如酯酸乙烯酯之工業上易取得之乙烯酯在例如 Li_2PdCl_4 之貴金屬觸媒存在下和欲乙烯化之酸反應，而形成包含錯酸乙烯酯、醋酸，欲反應之羧酸及其乙烯酯之平衡混合物。其問題是分離平衡混合物之困難及成本高，醋酸乙烯酯之價格及污染之醋酸的產生。

考慮所有的優缺點，在做爲觸媒之鋅鹽存在下，利用乙炔的羧酸乙烯化（亦即多相反應）是在最經濟及最簡單之工業方法取得均衡點。

在下文中，多相反應係指兩種或以上之不相溶或只部分相溶之流體相參與之反應。它包含例如乙炔（氣相）和羧酸（液相）之氣液相(g1)的反應，及不相溶或在反應條件有相溶性區隔之兩液相(l1)的反應，以及兩不相溶液相或只部分相溶相之兩液體和氣相(g11)之反應。

五、發明說明 (4)

工業上重要的氣液反應 (gl) 除本文所提之乙炔和羧酸之反應外，例如有利用均相溶解觸媒之氫化反應，利用空氣或氧氣之氧化反應及烯烴之醛化。

多相反應通常有一系列的問題，使得其工程設計困難度明顯大於單純的均相反應。以下記載一些典型的問題。

無論如何，原料必須互相非常密切的接觸，才能使質量輸送問題最小化；亦即在諸相之間使質量輸送面積 (a_s) 越大越好。另一方面，反應完成後，諸相必須又能容易地分離，故過份的混合亦會造成困擾。在兩種液相之存在下，可形成乳化液，而在氣液製程中，可形成泡沫。在三相製程中，所有問題均勻能同時發生。

除須有高質量輸送面積 (a_s) 外，在多相反應中高必須有很高的質量輸送係數 k_1 。總括而言，在質量輸送方程式中之 KLA 值 (亦即 k_1 和 a_s 之乘積) 必須最大化：

$$j = k_1 * a_s * (C^* - C)$$

式中 j (莫耳 / 秒) : 反應成分通過界面之莫耳流速 (例如乙炔通入觸媒相中)，

k_1 (米 / 米²) : 質量輸送係數，

a_s (米²) : 反應器中相之界面面積，

C^* (莫耳 / 米³) : 第二相中原料 (如在觸媒相中之乙炔之最大溶解度，及

C (莫耳 / 米³) : 原料實際之濃度，其與反應速率成正比。

有鑑前述事實，目前急需能避免前述缺點，亦可用簡

五、發明說明（5）

單的方式完成之多相反應方法。

因此本發明之目的是開發多相反應方法，特別由羧酸和乙炔進行催化反應而得乙烯酯之方法。

按照技術的術語，本新穎方法必須符合下列多相方法之要求：

- 在參與諸相之間產生高及安全的質量輸送
- 容易施行，可能的話只採用常用之工業裝置
- 簡單且可靠的熱移除
- 高度操作安全性
- 簡單及可靠的放大

就乙炔和羧酸之反應，尚須加入下列特殊的要求：

- 高度選擇性，以避免產生特別是高沸副產品。
- 無或只少量的排放觸媒
- 高空間-時間產率，小反應器
- 高乙炔單程轉化率，以避免乙炔的循環
- 簡單及安全的乙炔操作
- 高產物純度

依照本發明之方法，我們已發現出奇簡易的多相反應製程，亦即利用管形反應器，必要時裝充填料或內配件，如此適合高空間-時間產率及選擇率地使羧酸以乙炔進行乙烯基化。

於是本發明提供在管形反應器中進行催化多相反應之方法，其中觸媒存在於連續相，而至少一原料存在於分散相，反應器之充填因數 B (loading factor B) 為 0.8

五、發明說明 (b)

或更大。

在本發明之特殊體系中，使羧酸和乙炔進行多相反應而得對應之乙烯酯。

本發明之製程適合使羧酸進行乙烯化，該羧酸可含 2 至 16 個碳原子，較佳為含 4 至 13 個碳原子之羧酸。特佳之羧酸為戊酸 (C₅)、2-乙基己酸 (C₈)、新壬酸 (C₉)、癸酸 (C₁₀)、十一酸 (C₁₁)、月桂酸 (C₁₂) 或十三酸 (C₁₃)。

如前所述，管形反應器可裝充填料或內配件。為本發明之目的，充填料例如是臘希格環、鞍形物、巴爾環、特勒圈、線網環、或平織線網。內配件例如是濾板、檔板、塔板、多孔板或其他混合裝置。但為本發明之目的，內配件亦可包含許多狹的平行管，以形成多管反應器。特佳為結構設計之混合襯料或除霧襯料。

依本發明之方法，亦非常重要的一是必須有或超過管形反應器之最小橫截面產量。在反應器向上流動之模式（亦即流動方向是由底部至頂部）中，必須超過溢流點。在溢流點以上操作反應，通言是配合泡罩塔。在向下流動（亦即流動方向是由頂部流到底部）之操作中，必須調整橫截面之產量，使得反應器完全溢流。在此溢流點以上操作，可以說是滴流床。

為更精密的調出最小所需之反應器充填因數，管形反應器之充填因數 B 可做為無單位的壓力降落計算而得：

$$B=PD/PS$$

式中 PD(巴 / 米)乃在操作條件下，沿著反應器單位長度

五、發明說明 (7)

之壓力降落，

PS(巴／米)乃每單位長度之壓力大小的數學參數，其乃在操作條件下反應器中所有成分之質量流率 M[仟克／秒]和所有成分之體積流率 V[米³／秒]的比值，再乘以 $g=9.81$ 米／秒²，亦即 $PS=(M/V) \cdot g$

若所有的相依相同速率流動，則 PS 乃在直立管中每米之多相混合物之靜壓。PS 為純數學參數，衍生自飼入反應器中的質量流，和在反應器中流動方向、所有相之流動速率或反應器之溢流狀態均無關。

壓力降落 PD(巴／米)是用為數學參數，以固定製程條件，並可用單相流或多相流之熟知方法計算之。在管內、內配置或襯床等中之壓力降落的概略算法可例如參閱 VDI-Warheatlas，增訂七版，VDI-出版公司，杜塞爾多夫，1994 年，La1 至 Lgb7 節；亦可參閱 Heing Brauer 氏之標準德文著述：“單相流及多相流之基本概論”，Sauerlander 出版社，Aarau 及法蘭克福 (Main)，1971 年。

單相流通過空管時壓力降落 PD 為

$$PD=C_w \cdot \rho / 2 \cdot C_w^2 / D$$

式中 ρ [仟克／米³]：在操作條件下流動介質之密度

w [米／秒] ：流動速率 (體積流／截面積)

D [米] ：管徑及

C_w [-] ：通物流之管的抵抗係數

在流通襯床或內配件之場合，速率 w 可用有效速率 ($w/$

五、發明說明 (8)

Ψ)置換，而管徑以襯床或內配件之水力渠直徑 d_H 取代，故

$$PD=Cw * \rho / 2 * (w / \Psi)^2 * l / d_H$$

式中 d_H [米]：水力渠直徑

Ψ [-]：空管分率(empty tube fraction)#3

Cw [-]：通物流並裝有充填料之裝置的抵抗係數

充填料相關之數據 d_H 及 Ψ 往往是充填料出廠規格之一部分。前述的 VDI-Warematlas 中有列出一系列的充填料之數據。

空管分率 Ψ 亦可例如測量充填料前後之反應器的體積而實驗地決定之。水力渠直徑若未知，則可利用簡單的關係式

$$d_H = 4 \Psi / F$$

由充填料或內配件的比表面積 F [米²/米³] (通常為已知或實驗測得) 計算而得。

管、內配件及充填料之抵抗係數通常為雷諾數 Re 之函數，其可提供在所選條件下，有關流動狀態之資訊。在充填料、內配件等之場合下，下列關係或幾乎均可成立：

$$Cw = K_1 / Re^n + K_2 / Re^m$$

式中常用之指數 $n=1$ ， $m=0$ (S. Ergun 氏法，"Chem. Engng. Progr." 48 期，1948 年，89 頁)，或 $n=1$ ， $m=0.1$ (Brauer 等氏法)。 K_1 、 K_2 乃充填料相關之常數，由廠商提供或查文獻得知 (例如參閱 VDI-Wärmeatla 及 Brauer 等氏文獻)。但其亦可使液體依不同的速率通過管形反應器實驗

五、發明說明 (9)

測定之，亦即由已知之數據及所測之壓力降落，由 Re 測得 C_w 。

最後，無單位之雷諾數 Re 之算法如下：

空管時：
$$Re = w * (\rho / \eta) * D$$

管中含內配件或充填料時：
$$Re = (w / \Psi) * (\rho / \eta) * d_H$$

式中 η [巴 * 秒] 乃粘度，而 ρ [仟克 / 米³] 乃流動介質之密度。

在兩相流之場合下（在此為乙炔 / 羧酸之氣液相），壓力降落會超過比例地增大。通常，利用“洛克卡特-馬丁尼力法”(Lockhart-Martinelli method) (參閱 Brauer 等氏)，可求得兩相流之壓力降落 P_{1g} 和兩相 (例如純流動液相 P_l 之壓力降落) 之一的壓力降落之關係，亦即以單獨流之壓力降落 P_l 及 P_g 有關連。

為計算兩相流之壓力降落，往往利用無單位之壓力：

$\phi^2 = P_{1g} / P_l$ 及 $X^2 = P_l / P_g$ 。往往亦檢測進一步的關係：。例如可參閱下列文獻：

Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda 等氏：
“在充填床反應器中，氣流同向向下流之壓力損失及液體的滯留”，日本化學工程期刊，卷 6(2 號)，147-152 頁，1973 年；

D. Sweeney 氏：“在充填床中兩相順流之壓力降落關係”，AIChE 期刊，卷 13，663-669 頁，7 月 / 1967 年；

V. W. Weekman, J. E. Myers 等氏：“在充填床中氣液順流之流體流動特性”，AIChE 期刊，卷 10(6 號)，951-957 頁，11 月 / 1964 年；

五、發明說明 (10)

R. P. Larkins, R. P. White, D. W. Jeffrey: " 在充填床中之兩相順流 ", AIChE 期刊, 卷 7(2 號), 231-239 頁, 6 月 / 1961 年; 或

N. Midoux, M. Favier, J.-C. Charpentier: " 在含發泡及非發泡液體之氣液向下流之充填床的壓力降落及液體滯留數據 ", 日本化學工程期刊, 卷 9(5 號), 350-356 頁, 1976 年。

Midoux 氏所提出的關係式已試於許多氣液系統, 故往往用於計算, 在非發泡之場合下, 例如

$$\phi^2 = 1 + 1/X + 1.14/X^{0.54}$$

此謂的洛克卡特-馬丁尼力關係式在許多操作中均畫成圓形; 在許多程序工程教科書及出版 (例如 Brauer 等氏之著作) 均有其詳細的說明。

多相流之壓力降落 P_{1g} 可由實測的壓力降落求得, 或由前述的純液相之壓力降落 P_1 , 以下式計算得之:

$$P_{1g} = \phi^2 * P_1$$

而為反應器長度 L (米)之函數

$$PD = P_{1g}/L$$

於是可利用普通的化之方法計算出多相流之壓力降落。同法可用於前述無單位之壓力降落 B , 亦即多相反應器之充填因數。

無單位充填因數 B 之大小為本發明方法之必要的基本條件; B 必須大於或等於 0.8, 較佳為大於或等於 0.9, 或特佳為大於或等於 1。若 B 大於或等於 0.8, 則操作之

五、發明說明（11）

反應器會由頂部向下溢流。值得指出的是若符合此等條件，則可實現本發明之優點，即使反應器由底部向上流動或其他方向的操作均沒問題。

在任何時間均可使反應器有較高的橫截面充填 ($B \gg 1$) (由整個反應器之分壓增大可知)，而且提高能量的消耗可增加空間-時間產率。其上限只在例如能量消耗或反應完畢後，兩相分離之困難度等實際之考量。

由此可知，除各別相之體積流或其所衍生之空管速率 $w = V / (\pi D^2 / 4)$ 外，反應器的物理尺寸（長度 L ，直徑 D ），特別是所用充填料的數據（水力直徑 d_H ，空管率 Ψ ）均扮演重要的角色。正確的選用此等參數可使本製程毫無困難的符合廣泛的要求，唯一的重點是須符合 $B \geq 0.8$ ，較佳為 $B \geq 0.9$ 及特佳為 $B \geq 1$ 之條件。

在緩慢反應之場合下，可例選用小的水力直徑之充填料，或選用大的比表面積，如此即使在小流速下，亦能獲致 B 所要求之條件。如此，在明顯大規模的工業反應器的整個長度可獲得足夠的滯留時間。在很快速的反應中，較佳為採用逆向的步驟。

進行本發明方法之另一標準是含觸媒液相的質量流 M_1 ，對分散相之質量流 M_2 之比值。在羧酸之乙烯化的場合，觸媒相之質量流 M_1 必須顯著地大於分散相（亦即乙炔相）之質量流 M_2 。在本發明之方法中，連續相質量流 M_1 對分散相質量流 M_2 之比可大於 2；較佳為 $M_1 / M_2 > 10$ 。流動比 $M_1 / M_2 > 100$ 相當的可行，往往甚至有好處。在

五、發明說明 (1)

$M_1/M_2 > 2$ 之條件下，觸媒相為連續相，而分散相分成細束，或微滴。依本發明之方法，至少一種原料可利用連續相引入管形反應器之能量而分散。如此在連續的觸媒相中，可使至少一種原料分散成細束或小滴。

亦可利用常用的工程方法評估之。合適的方法例如是利用下列之無單位關係式：

$$d_s/d_H = k * Re_{gl}^m * We_{gl}^n$$

式中 d_s ：利用“蘇特法”(Sauter method) (參閱 Brauer 等氏文獻)

d_H ：充填料之水力直徑，

Re_{gl} ：多相流之雷諾數 = $w_{gl} * (\rho_l / \eta_l) * (d_H / \Psi)$

We_{gl} ：多相流之韋伯數 = $w_{gl} * (\rho_l / \sigma_{gl}) * (d_H / \Psi^2)$

k, m, n ：實驗常數 (已知或以試驗求得)

w ：空管速率 [米/秒] = $V / (\pi D^2 / 4)$

V ：在操作條件下之體積流 [米³/秒]

ρ ：在操作條件下之密度 [仟克/米³]

η ：在操作條件下之粘度 [巴*秒] 及

r ：在操作條件下之界面張力 [牛頓/米]

而指數 l (液相)、 g (氣相) 及 gl (氣/液兩相流)

在結構充填料，例如做為內配件之或狹管之場合下，計算之泡沫或小滴直徑 d_s 大於槽之內徑似乎是沒意義。但此點並不適用於可滲透之充填料及襯料，如線網環或平織之線網 (已知為除霧襯料或小滴沈澱劑)。依本發明之製法，可採用計算之小滴直徑，其至少等於或小於水

五、發明說明 (1)

力槽直徑：

$$d_s/d_H \leq 1, \text{ 較佳爲 } < 0.9$$

最後，計算之小滴直徑可按下式計算出質量輸送面積：

$$A_s = 6 \phi_g d_s [\text{米}^2 / \text{米}^3]$$

就分散相之相率 ϕ_g 而言（在乙烯化之場合，氣相或乙炔乃分散相），可近似於諸相之空管速率的比值：

$$\phi_g \sim W_g / W_{g1}$$

諸相流經反應器之滯留時間上可約略計算為

$$\tau \sim L * \Psi / W_{lg}$$

在本發明方法中，滯留時間 τ 通常小於 1 小時，而以分鐘計或更短。無論如何，此種完全非比尋常的操作方法（在反應器中高觸媒產率，在反應組成物中相當低比例的原料，以及很短的滯留時間）在許多種多相反應中能出奇地獲得高的空間-時間產率。或是在相同的空間-時間產率下，本方法可比以往的方法在顯著較低之溫度下進行反應，在另一方面，提升反應速率，可使副反應最小化，於是改善選擇率，導致成本更為經濟。

本發明之方法可是彈性地符合廣泛的各種要求。就特殊的要求而言，可採用下列相發明之體系。

若要求很長的混合區域靜態區，例如為了降低質量流，則可採用具有內配件或充填料而呈階梯狀排列之管形反應器。

若要求特別小的壓力降落，則較佳為採用階梯狀排列之管形反應器或是充填區和空管品交替排列之反應器。

五、發明說明(14)

此外，管形反應器之平行排列或採用多管反應器，則可認為此等管兼負內配作之功能。再者，若氣體消耗量太大，由於兩相和反應上游結合造成不利的氣對液體比，則必須沿著反應器之長度有多個氣體之餉入點。

本發明之特殊條件可視為另一種本發明之體系。於是可使觸媒相或連續相做高度的循環，亦即利用位於實際管形反應器之液體噴氣壓縮機上游之噴嘴。其可使兩相充分預混合並壓縮氣相，使得反應器可在較高的“預壓”(prepressure)操作模式運轉。最後，若相反地採用吸氣代替壓縮氣體，甚至亦可使氣體循環，同時做諸相的預混合。利用含觸媒之連續相在管形反應器引入能量可使原料相或至少一原料分散。

在乙炔反應(如羧酸之乙烯化)之場合下，於高壓(未稀釋)，如高於1.3巴(絕對壓力)，則會有乙炔分解之危險。但若乙炔微細地分散於液體中，因為若有單一氣泡欲分解均會立即地被周遭的液體阻止。因為壓縮發生於液體-噴氣壓縮機，能細緻地混合驅動的噴氣中，使得乙炔有較大的壓縮而無分解的危險。若循環泵失靈，則無足夠的能量壓縮，反應器空轉，而乙炔會在大氣壓下又釋出來。最後反應器中的充填料或內配件可防止分解，故有雙重的保障。

依本發明之製程，例如乙烯化之強放熱反應的除熱操作亦沒有嚴格要求。高出量的觸媒循環就兼做熱交換介質，故即使在反應器絕熱操作之場合下，只有少許的溫

五、發明說明(15)

差產生，可謂在反應器中溫度均勻分佈而無溫度之尖峰出現。利用外部之觸媒循環中的任何普通的熱交換器均可方便地移除所產生的熱量，或做能量的回收。為改善熱量的去除，有時是使觸媒循環的速率加快（亦即較高的 B 值），亦即比實驗所須之速率更快；因為觸媒循環可使反應器中溫度梯度變小。和以往的技藝比較起來，本發明製程可提供顯著的優點，例如

- 在較低的溫度下，可得高的空間-時間產率。
- 副產物之形成是極少，只 1-2% 多量或更少。
- 觸媒作用溫和，很少鈍化，故不需連續地排放。

利用本發明方法使羧酸進行乙烯化尚有其他優點：

- 乙炔的轉化率很高，可達 98% 或更高，故不必使乙炔再循環使用。在實際操作中，乙炔中含有惰性物質會累積，故須排放很小的廢氣部分。
- 依特殊的操作模式，儘管乙炔預備壓力只有 300 毫巴，亦可在數米長的工業反應器進行操作。

依本發明之方法選擇特殊的滯留時間及充填因數。為此目的，可在具有前述內配件之一支或多支管形反應器進行反應。

依本發明之製程，尤其是羧酸之乙烯化，在反應器入口處觸媒相對氣相之質量比為 1000/1 至 2/1，較佳為 200/1 至 50/1。

反應物可預熱至例如反應溫度後才飼入反應器，或冷冷的加入反應器。由於觸媒相之比例大，亦可利用製程

五、發明說明（16）

熱做預加熱。

利用各種熱交換器可移除反應熱。此等熱交換器不必在反應區之附近，但必要時可放在反應器外面。各別的熱流動端整於反應之比熱及反應器所欲之溫度及收拾裝置之溫度。

所移除了反應熱可很容易應用，例如用於方法本身，加熱蒸餾裝或用來產生水蒸氣。

第 1 圖顯示本發明方法之一種可行的體系，其乃使氣體原料 A 和液態原料 B 在液態觸媒相 K 之存在下反應。在觸媒循環流 3 中之觸媒相 K 直接泵送至反應器 R 之頂部；必要時，可在反應器之上流裝液體-噴氣壓縮機 G（亦即噴嘴）。使流 1 中之進氣經由液體-噴氣壓縮機（或噴嘴）G 之抽氣側飼入。若無液體-噴氣壓縮機，則只是簡單地將此兩流匯合而不需有其他措施。在反應器 R 中之反應完畢後，利用普通的工程操作（例如利用脫氣機或滯留時間容器 P 分離過剩的氣體（流 5）。有機相送至容器 D，以便分離出實際產物。若觸媒及所用之任何溶劑之沸點高於產物之沸點，則可利用例如蒸餾或閃蒸反應器排出物，而使相產物 VE 和觸媒相分離。其他的工程方法適合特定問題。如亦可利用萃取、全蒸發等；要點是觸媒可回收再循環使用（流 3）。除循環泵 H 外，熱交換器 W 在吸熱反應中可加熱反應混合物，而在放熱反應中可冷卻之，或可依其他方式利用反應熱，例如產生水蒸氣。

一般而言，在容器 D 之下游必須做產物的純化，其可

五、發明說明（17）

依常法利用蒸餾、萃取或任何其他產物純化法進行之。

此外，利用流 5 及流 1 之連續管 4，可使尾氣（廢氣）循環。

反應器亦可操作呈向上流動之模式，或任何其他之模式。在向上流動之操作模式中，較佳為在反應器底部飼入氣體及觸媒，而脫氣裝置在位於反應器之頂部。使產物及觸媒相分離後，觸媒則再循環送至反應器之底部。

本發明之方法特別適用於利用乙炔使羧酸進行乙烯化，如第 2 圖所示。必要時，可加裝第 1 圖之液體-噴氣壓縮機（噴嘴）。反應器較佳為按向下流之模式操作，而在反應器進口的無單位充填因數 B 大於 0.8。在充填區之 $B=0.8-1$ ，壓力降落約等於靜壓，故在氣體側並無壓力降落。如此乙炔可在大氣壓力下飼入，或略有計示壓力（不大於 300 毫巴）。在本例中原料 A（流 1）流乙炔，原料 B（流 2）為欲乙烯化之羧酸。觸媒管線（流 3）含有欲乙烯化之酸的鋅鹽於過剩的羧酸中所形成之溶液 B。

依本發明之方法，所用之觸媒為金屬鹽，較佳為欲乙烯化之羧酸的鋅鹽。

使觸媒溶於過剩的羧酸，故在本案中連續相為觸媒溶液，而分散相為乙炔。

實際反應器 R 之下游的脫氣機器 B1 可做為滯留時間容，又同時可設計為緩衝容積及操作槽。

因為乙烯酯之沸點比所用的羧酸的低，故可利用例如蒸餾之熱方法使乙烯酯和觸媒分離。由於對產物較溫

五、發明說明 (18)

和，故特別有利的方法是在閃蒸容器 F 使產物和觸媒做初步分離，並使閃蒸容器中所形成的蒸氣（亦即氣體產物）直接通入蒸餾塔 D，在塔中使乙烯酯 VE（流 6）和殘留的羧酸（流 7）分離，由於有分壓，亦可在閃蒸容器做單階段的分離而完成之。

由塔底所得之羧酸（流 7）可和欲補充已消耗部分之新鮮的羧酸一起送回反應。若乙烯酯之分子量較大（亦即高沸點），則閃蒸容器 F 及蒸餾塔 D 是在低壓操作，在此場合下，較佳為抽真空，使得沸騰溫度正好在所欲之反應溫度以下。如此，反應熱可直接用來蒸餾。

蒸餾塔 D 之頂部可得低沸化合物，通常時對於回流做汽提即可分離。由側流 6 取出之乙烯酯純度高，可例如直接用於均聚合或共聚合。可延長儲存期，必須摻混安定劑，以避免非所欲之自發聚合反應。

在反應塔 R 之頂部可加裝水蒸氣之飼入管線 D。在此，可計量地送入少量的水蒸氣，使得觸媒中總是含少量的水，例如 0.1-0.5 重量%。雖然此舉略會抑制反應，但其可抑制羧酸酐之形成，後者對反應無益，必須捨棄之。

觸媒管線 3 較佳的在穩定的流量方式下操作（第 2 圖中之 FC），結果使得反應器有很穩定及安定的表現。在液位控制下，使脫氣機 B1 所得的粗產物送至閃蒸容器下，在該處分離液體觸媒／羧酸混合物，將觸媒置於儲槽 B2 以便送至觸媒循環泵。在整廠內的體積是恆定的，只有容器 B2 除外。在 B2 中之液位下降乃取出之氣態產物對

五、發明說明 (19)

蒸餾塔 D 之比例的一種直接尺度，故容器 B2 之液體乃羧酸置換量之直接控制參數。

茲以非限制本發明範圍之實施例說明本發明。

實施例 1 (對照例)

仿照文獻 [G. Hubnerz 德文之 "Fette Seifen Anstrichm" (脂肪皂概述)，68 期，290 頁，1966 年；德國專利 1,210,810 號及 1,238,010 號] 在實驗裝置 (第 3 圖) 中進行乙烯化。反應器 R 之高度 20 厘米，直徑 10 厘米，並充填著 " 臘希格環 " (Raschig rings) #5 以改善質量輸送。利用雙層壁可使反應器保持在恆溫。經由反應器 R 底部之玻璃料將乙炔 A 及欲反應之羧酸 C 飼入。

觸媒為欲乙烯化之酸的鋅鹽溶於過剩的酸而形成之溶液 (濃度為 55 至 80 重量 %)。在反應器中加入 1.35 升。

在德國專利 1,238,010 號所述之改良方法中，所用的乙炔乃以 40°C 之水飽和而非以 20°C 之水飽和，否則觸媒會太快樹脂化。取出反應產物 P 和廢氣及未反應之羧酸，並在熱交換器 W 中冷凝。將廢氣排放至廢氣管線。利用之羧酸為純度 99.73% 第三壬酸之混合物 (純度係對第三壬酸的總含量而言)，其組成如下 (單位為重量 %)：

7.31%	2,2-二甲基庚酸
54.30%	2-甲基-2-乙己酸
7.29%	2-甲基-2-丙基戊酸
3.40%	2,2-二乙基戊酸
0.83%	2,2,5-三甲基己酸

五、發明說明 (ㄨ)

0.81%	2,2,4-三甲基己酸
1.76%	2,4-二甲基-2-乙基戊酸
2.54%	2,2,3-三甲基己酸
5.44%	2-甲基-2-異丙基戊酸
7.27%	2,3-二甲基-2-乙基戊酸 A
7.59%	2,3-二甲基-2-乙基戊酸 B
1.19%	2-乙基-2-異丙基丁酸
0.20%	其他 C ₉ 酸
0.27%	未定性之雜質

在一系列的測試中，測定溫度對空間-時間產率 (STY) 之影響。

在 190°C 反應溫度下，幾乎沒有任何轉化反應；只有溫度超過 230°C，才可獲得工業上有意義的 STY：0.3 噸 / 米³ 小時。在所有的試驗中，儘管羧酸使用過量，但乙炔之轉化率均低。在 190°C 下就最好的場合而言每莫耳的所形成乙烯酯有 100 莫耳之乙炔循環氣流，而在 235°C，則有 6 莫耳的乙炔循環氣流。

分析廢氣，可知在 235°C 有約 10% 的乙炔反應形成乙醛。此外，在廢氣中發現有苯、丁炔、丁醛及其他未定性之低沸化合物。乙炔所需之預壓為約 0.09 巴 / 米，故可允許 0.3 巴預壓之反應器不必有 3 米以上的高度，因為工業上容許在管線及調節器中有某些壓差供壓力降落。

五、發明說明(>1)

試驗 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
溫度 [°C]	190	210	220	225	231	235	235	235	235
乙炔 [莫耳/小時]	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	16.50	19.25	24.75
乙烯酯 [莫耳/小時]	0.22	1.10	1.69	2.27	2.71	3.30	3.01	3.28	3.45
對乙炔而言的乙烯酯產率	1.0%	5.0%	7.7%	10.3%	12.3%	15.0%	18.2%	17.0%	13.9%
空間-時間產率 [噸/米 ³ /小時]	0.03	0.15	0.23	0.31	0.37	0.45	0.41	0.45	0.47

五、發明說明 (22)

實施例 2 (對照例)

如第 4 圖所示，利用裝有能改善質量輸送之“蘇浙”(Sulzer)混合器之雙層壁恆溫反應器 R 進行試驗。依 8 升 / 小時之恆速在反應器 R 之底部飼入實施例 1 所示組成之新鮮羧酸 C 及觸媒。使乙炔 A 經玻璃料以 4.5 莫耳 / 小時之恆速 31 λ 。反應器排出物經餘壓後，通入在 80 毫巴操作之薄膜蒸發器 F，以蒸餾除去乙烯酯及約 15% 的羧酸。此點計入乙烯酯平衡。

在熱交換器 W 中，排放廢氣，並在容器 B 中收集產物相 P。

此反應器是按照泡沫塔之典型條件操作，而未依照本發明之方法 ($B=0.27-0.52$)。

此外，在其他條件不變下，測定觸媒相中水含量之影響。其方法是在乙炔進料中飼入少量的水蒸氣，無利用卡爾·費雪兒滴定法測定觸媒溶液試樣之水分。分析鋅含量，亦測定溫度對密度及粘度之影響。對應之乙炔數據亦列於表中。

裝置參數：

反應器 DN40	充填區之長度 L	1 米
	直徑 D	0.0431 米
充填物	SMV 8 DN 40	蘇浙
	水力直徑 d_H	
	(hydraulic diameter)#6	0.072 米
	空管分率	$\Psi = 83\%$
觸媒	循環	0.008 米 3 / 小時
	鋅鹽 / 羧酸	55-60 重量 % 鋅鹽

五、發明說明 (>)

實驗 No	10	11	12	13
溫度[°C]	190	190	190	190
水含量[重量%]	0.12%	0.21%	0.38%	0.72%
觸媒循環量米 ³ /小時	0.008	0.008	0.008	0.008
觸媒循環量[仟克/小時]	7.336	7.336	7.336	7.336
觸媒密度[仟克/米 ³]	917	917	917	917
觸媒粘度 η [巴·秒]	1.92E-02	1.53E-02	9.27E-03	2.07E-03
乙炔密度[仟克/米 ³]	0.68	0.68	0.68	0.68
乙炔粘度 η [巴·秒]	1.53E-05	1.53E-05	1.53E-05	1.53E-05
乙炔飼入量[莫耳/小時]	4.50	4.50	4.50	4.50
乙炔排出量[莫耳/小時]	2.16	2.72	2.97	3.36
乙炔飼入量[仟克/小時]	0.117	0.117	0.117	0.117
乙炔排出量[仟克/小時]	0.056	0.071	0.077	0.087
乙炔飼入量[米 ³ /小時]	0.171	0.171	0.171	0.171
乙炔排放量[米 ³ /小時]	0.048	0.061	0.067	0.075
乙炔轉化率	52.1%	39.6%	34.0%	25.3%
PD[巴]	2.14E-03	1.98E-03	1.68E-03	1.10E-03
PS[巴]	4.09E-03	4.09E-03	4.09E-03	4.09E-03
B	0.52	0.49	0.41	0.27
乙烯酯[仟克/小時]	0.42	0.31	0.28	0.18
STY[噸/米 ³ /小時]	0.27	0.20	0.18	0.12

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

雖然利用閃蒸分離可消除例 1 一樣產物和廢氣一起排掉之缺點，但是乙炔之轉化率仍是很低。但在工業化的操作中，每莫耳所形成之乙烯酯仍須有 2-4 莫耳的乙炔氣循環量。此外，所要求的預壓同例 1，故就工程的觀點而言反應器最大的高度可為約 3 米。

實施例 3 (依本發明之方法)

利用和例 1 及例 2 相同之第三壬酸，在第 2 圖所示之試驗工廠測試本發明之方法。

反應器又為 DN 40 管，充填著 VFF 公司 (Vereinigte Fullkorper Fabriken 聯合全體製造公司，T-20-M 型) 出品之針織線網，就線小滴沈澱器之製法相同，亦可稱之為除霧器充填 (試驗 14、15、16)。針織線網捲得比以往更緊，於是水力直徑較小，裝入反應器後就有較大的充填密度，於是有較小的水直徑及較小的空管分率。充填長度為 2000 毫米。測量反應器空隙體積及充填體積可求出空管分率，而稱取充填重量可得充填密度。所得之充填參數表示於各別的試驗中。在測驗 14、15 及 16 中於反應器之上游安裝液體-噴氣壓縮機。在反應器的底部可裝上環形隔膜，以增加反應器出口的壓力。測量壓力差以求得在充填長度之壓力降落。

在試驗 17 中，移除針織線網，以“蘇浙”(Sulzer mixers)#7 (SMV 8DN 40 型) 置換。此外，除去液體-噴氣壓縮機。

在反應器頂部飼入觸媒流，其乃 65 重量%欲乙烯化之

五、發明說明（ 25 ）

羧酸的鋅鹽在過剩的酸之溶液。在液體-噴氣壓縮機之吸氣側計量地引入乙炔（試驗 14、15、16）。在試驗 17 中，乙炔直接經由連接在反應器頂部的管線飼入觸媒管線中，而不可其他的混合裝置。在此試驗中，未調整乙炔之飼入。只是測量管線中存在之乙炔引入壓力，而自動算出消耗量。

使反應器之排放物在滯留時間容器 B1 脫氣，並在液位控制之條件下飼入蒸發器 F（在減壓下閃蒸）。使蒸氣通入蒸餾塔 D，並分餾成低沸配合的 L（其隨時由蒸餾塔汽提送回）、高沸化合物及按分壓計之羧酸（在底部取得）、以及所用羧酸之乙烯酯（由側流 6 取出現）。利用真空壓縮機在 80 至 100 毫巴之低壓維持蒸餾塔及“閃蒸容器”（flash vessel）#8。

由蒸發器排放之液體經由中間容器 B2 及循環泵 LC 送回反應器。利用 B2 之液位控制羧酸之進料（包含由蒸餾底部補充之新鮮羧酸）。

所形成的副產物很少，故可忽視之。每種場合均測試一星期之長期反應，結果可知副產物佔全部轉化物之 1% 以下；而且觸媒之活性均未下降。只是按例地取出分析試樣即可足夠地排出高沸化合物以及已形成之其他干擾物質。

五、發明說明(續)

試驗	序號	14	15	16	17
反應器	長度	2	2	2	2
	直徑	4.30E-02	4.30E-02	4.30E-02	4.30E-02
充填物	類型	T-20-M	T-20-M	T-20-M	SMV8DN40
	水力直徑	4.71E-03	4.71E-03	4.71E-03	7.20E-03
	空管分率	96.7%	96.7%	96.7%	83.0%
操作數據	溫度	190	190	190	191
	預壓	1.46	1.9	1.73	1.04
	背壓	1.04	1.7	1.35	1.04
觸媒	線路 1)	1.1	1.1	1.1	1.3
	重量%	65±5%	65±5%	65±5%	65±5%
乙炔	流入量	17.43	21.62	21.62	10.86
乙烯酯	產量	16.50	20.82	20.11	9.33
乙炔	過剩率	1.056	1.038	1.075	1.163
乙烯酯	空間-時間產率	1.047	1.321	1.276	0.592
PS 入	M/v*g 入	63	64	62	69
PS 出	M/v*g 出	85	89	87	87
PD 入	P _{ig} /L 入	472	492	492	86
PD 出	P _{ig} /L 出	143	141	141	67
因數 B	反應器入	7.45	7.66	7.87	1.24

實驗結果

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

線 · 訂 · 裝

五、發明說明 (27)

在試驗 14 中，在只有 190°C 之典型超低溫下，可獲得大於 1 噸 / 米³ · 小時之超高空間 - 時間產率。略提高壓力 (試驗 15、16) 可更進一步改善空間 - 時間產率。過剩的乙炔最少化，故乙炔不必回收。特別是在試驗 15 中，不必再測量廢氣。

最好，在試驗 17 中，調整觸媒的循環，使得在反應器上方氣體側之壓差為零，亦即無壓力降落及靜壓。無論如何，使反應器溢流，並毫無困擾地安靜地運轉。乙炔本身可建立自行吸收，可導致幾乎 0.6 噸 / 米³ · 小時之極高空間 - 時間產率，故任何長度之反應器在不大於 300 毫巴之可允許的乙炔預壓下均可毫無困擾地操作 (乙炔亦可多處注入)。

實施例 4 (依本發明之方法)

在例 3 所述之試驗工廠進行 2-乙基己酸 (2EHA) 之乙烯化。雖然此酸比第三羧酸更不易乙烯化，但不做最適化亦能獲得有工業價值之空間 - 時產率 (0.3 噸 / 米³ · 小時)。

五、發明說明(> 8)

試驗	序號	-	18	19	20
羧酸		-	2EHA	2EHA	2EHA
反應器	長度	米	2	2	2
	直徑	米	4.30E-02	4.30E-02	4.30E-02
充填物	類型	-	SMV8DN40	SMV8DN40	SMV8DN40
	水力直徑	米	7.20E-03	7.20E-03	7.20E-03
	空管率	%	83.0%	83.0%	83.0%
操作數據	溫度	°C	200	195	190
	壓力	巴	1.114	1.114	1.114
	背壓	巴	1.04	1.04	1.04
觸媒	流量	米 ³ /小時	1.33	1.33	1.32
	鋅鹽	重量%	65±5%	65±5%	65±5%
乙炔	進料量	莫耳/小時	8.739	6.757	7.432
乙烯酯	產量	莫耳/小時	5.65	3.70	4.90
乙炔	過剩率	莫耳/小時	1.548	1.825	1.518
乙烯酯	STY	噸/米 ³ /小時	0.331	0.217	0.287
PS 入	M/V · g 入	毫巴/米	73	76	75
PS 出	M/V · g 出	毫巴/米	83	86	85
PD 入	P _{lg} /L 入	毫巴/米	129	134	140
PD 出	P _{lg} /L 出	毫巴/米	106	110	116
因數 B	反應器入	-	1.78	1.76	1.86

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (>9)

實施例 5 (依本發明之方法)

具較短的脂族鏈之羧酸如丁酸通常是不能以鋅鹽法進行乙烯化，由於酸之蒸氣壓高，而無法到達所欲之反應溫度。例如在 1013 毫巴之大氣壓力下，丁酸之沸點為 165.5℃。

按照例 3 及 4 之方法進行試驗，利用裝在反應器上游之液體-噴氣壓縮機（噴嘴）飼入乙炔。調整反應溫度至低於鋅鹽 / 丁酸混合物之沸點。

在試驗 21 中，反應器中充填著 6 * 6 毫米之線網環。此等線網環常用於蒸餾技術（VFF：聯合全體製造公司）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(20)

實驗結果

試驗	序號	21	22	23	24
反應器	長度	2	2	2	2
	直徑	6.40E-02	4.30E-02	4.30E-02	4.30E-02
充填物	類型	MDR 6*6	SMV8DN40	SMV8DN40	SMV8DN40
	水力直徑	2.55E-03	7.20E-03	7.20E-03	7.20E-03
	空管分率	91.5%	83.0%	83.0%	83.0%
操作數據	溫度	180	167	177	177
	預壓	1.06	2	2	2.35
	背壓	1.04	2.00	2	2.3
觸媒	流量 1)	1.04	1.59	1.26	1.26
	錳鹽	50.0%	55.0%	84.2%	84.2%
乙炔	進料量	5.14	6.3	10.405	11.937
乙烯酯	產量	1.52	1.91	4.20	5.34
乙炔	過剩率	3.37	3.30	2.48	2.23
乙烯酯	STY	0.027	0.075	0.17	0.21
PS 入	M/V · g 入	88	97	90	90
PS 出	M/V · g 出	99	103	99	100
PD 入	P _{ig} /L 入	239	146	99	99
PD 出	P _{ig} /L 出	113	119	78	78
因數 B	反應器入口	2.72	1.50	1.10	1.10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (31)

在試驗 21 中 (大氣壓)，發現只形成少量乙炔酯。但若提高壓力、提升觸媒中鋅鹽含量及溫和的乙炔之過剩 (循環氣操作)，則會顯著增大空間-時間產率。試驗 24 可達 0.21 噸 / 米³ / 小時之空間-時間產率，已符合工業化之要求。因此，利用本發明之方法，即使是例如丁酸之低級羧酸亦能乙炔化。

符號說明：

- | | |
|----|----------|
| 1 | 原料 A 流 |
| 2 | 原料 B 流 |
| 3 | 觸媒循環流 |
| 4 | 連續管 |
| 5 | 流 |
| 6 | 流 |
| 7 | 流 |
| B1 | 脫氣機 |
| B2 | 儲槽 |
| D | 蒸餾塔 |
| F | 閃蒸容器 |
| G | 液體-噴氣壓縮機 |
| H | 循環泵 |
| K | 觸媒相 |
| P | 滯留時間容器 |
| R | 反應器 |
| W | 熱交換器 |

五、發明說明 (32)

圖示簡單說明

第 1 圖顯示本發明方法之一種可行的體系，其乃使氣體原料 A 和液態原料 B 在液態觸媒相 K 之存在下反應。

第 2 圖為本發明利用乙炔使羧酸進行乙烯化之方法。

第 3 圖於習知技術中進行乙烯化之實驗裝置。

第 4 圖顯示利用裝有能改善質量輸送之“蘇浙”(Sulzer) 混合器之雙層壁恆溫反應器 R 進行試驗。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 執行催化多相反應尤其羧酸的乙烯
化之方法)

一種在管形反應器中進行之催化多相反應之方法，其中觸媒存在於連續相，而至少有一原料存在於分散相，且管形反應器之充填因數 B 等於或大於 0.8。

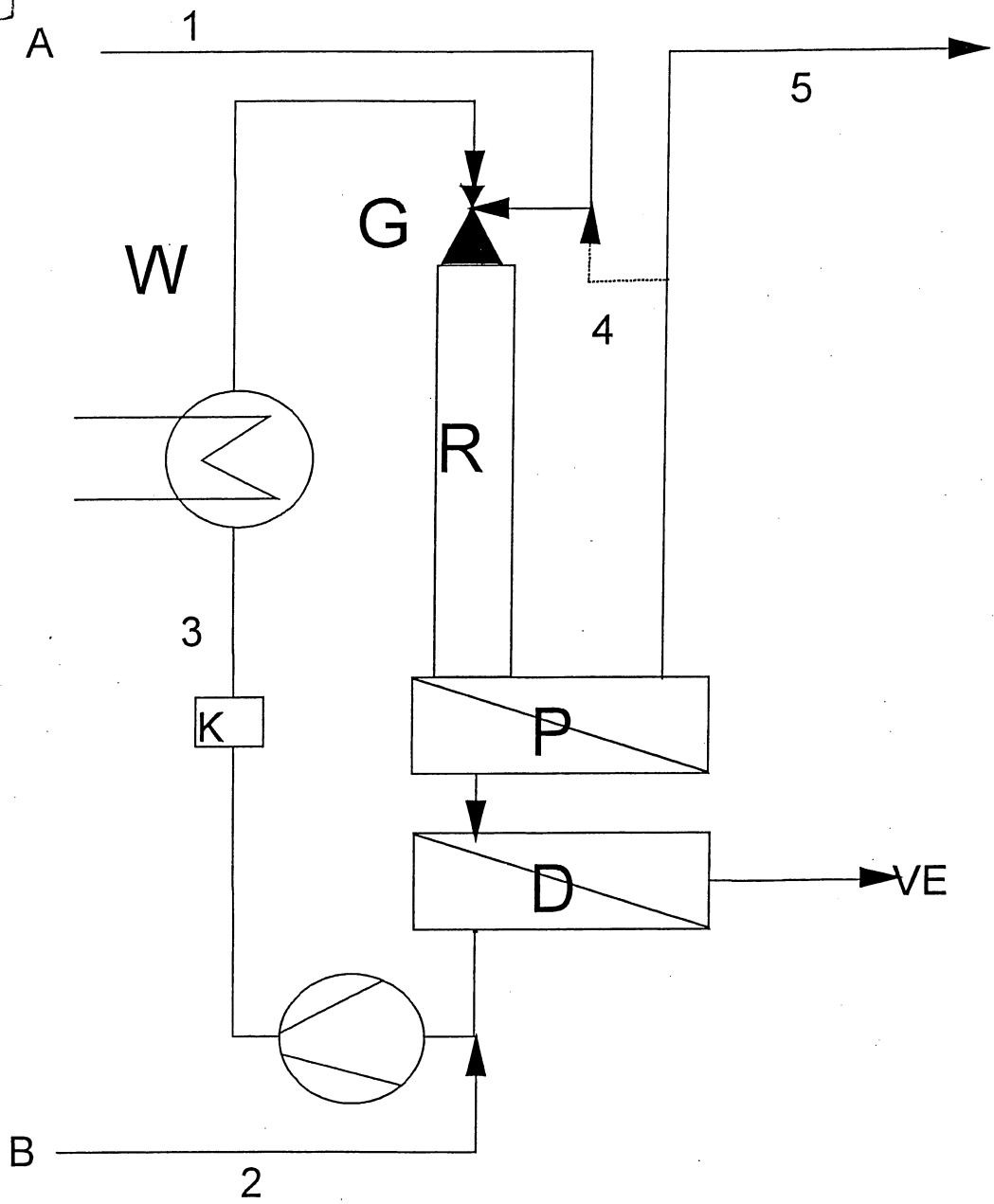
本方法特別適用於使羧酸和乙炔反應而得對應之乙烯酯，觸媒活性持久且空間-時間產率有工業價值。

英文發明摘要(發明之名稱： Process for Carrying Out Catalytic
Multiphase Reactions, in Particular
Vinylations of Carboxylic Acids)

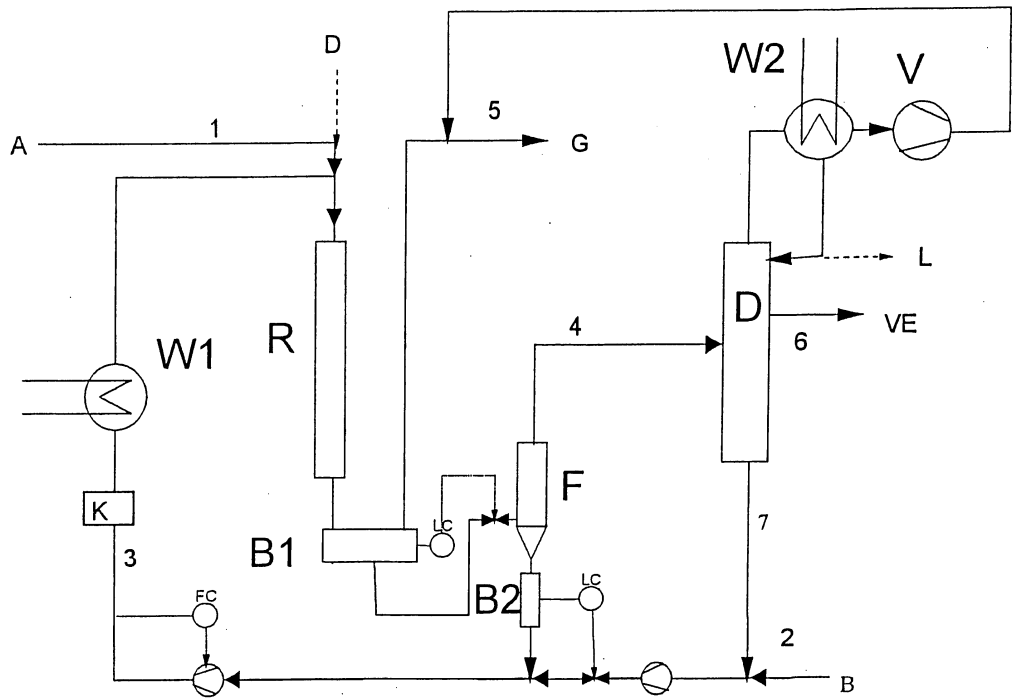
A process for carrying out catalytic multiphase reactions in a tube reactor, wherein the catalyst is present in the continuous phase and at least one starting material is present in a dispersed phase and the loading factor B of the tube reactor is reactor is equal to or greater then 0.8.

The process is suitable particularly for preparing vinyl esters by reaction of carboxylic acids with acetylene, and has industrial value for long-active catalyst and space-time yield.

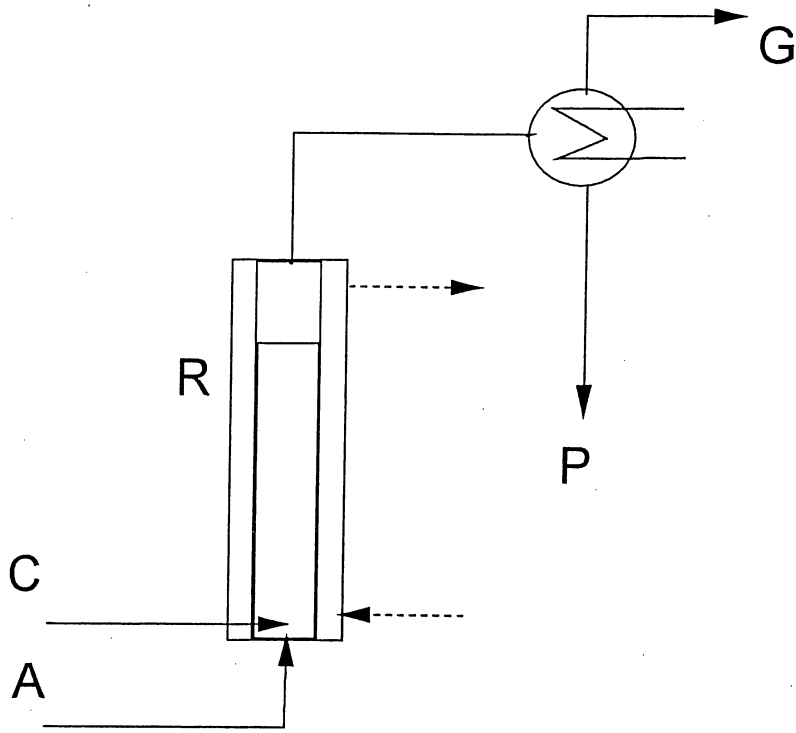
公告本



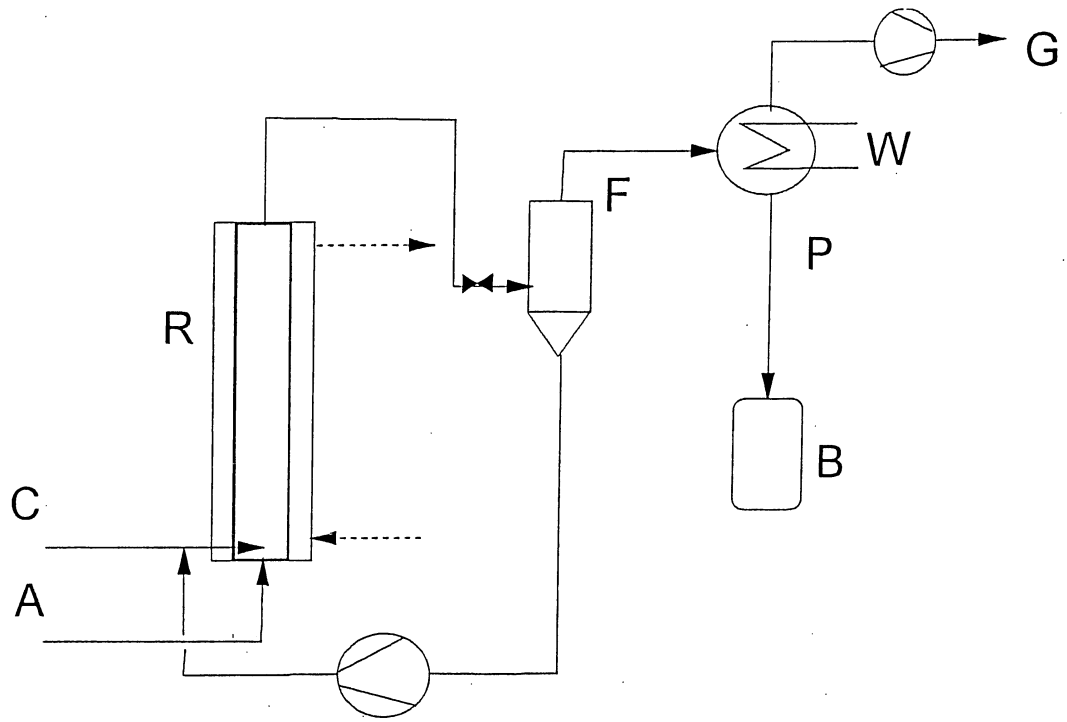
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

公 告 本

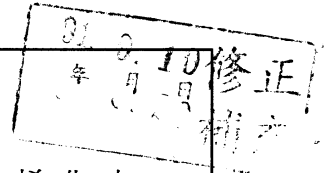
申請日期	2000,06,01
案 號	89110686
類 別	B01J8/06, C07C69/01

91. 9. 10 修正
 A4 年 月 日
 C4 (91年9月10日修正)
 補充
 TP14009

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 523423

一、發明 名稱	中 文	執行催化多相反應尤其羧酸的乙烯化之方法
	英 文	Process for Carrying Out Catalytic Multiphase Reactions, in Particular Vinylations of Carboxylic Acids
二、發明 創作人	姓 名	1.保羅歐伯里奇(Dr. Paul Olbrich) 2.克勞斯戴西爾威茲(Dr. Klaus-Diether Wiese)
	國 籍	1.-2.皆屬德國
	住、居所	1.德國 D-45721 哈頓坎特街 3A 號 2.德國 D-45721 哈頓土斯馬奇威爾格 8
三、申請人	姓 名 (名稱)	奧塞諾石蠟化學有限公司 OXENO OLEFINCHEMIE GmbH
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國 D-45772 瑪耳波耳巴曼街 1 號
	代 表 人 姓 名	1.烏道威爾漢(Udo Wilhelm) 2.馬泰斯威格納(Matthias Wegener)



六、申請專利範圍

第 89110686 號「執行催化多相反應尤其羧酸的乙烯化之方法」專利案

(91年9月10日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種在管形反應器中進行之催化多相反應之方法，其中觸媒存在於連續相，而至少有一原料存在於分散相，且管形反應器之充填因數 B 等於或大於 0.8 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中依多相反應使羧酸和乙炔反應而得對應之乙烯酯。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中羧酸含 2 至 16 個碳原子。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒為羧酸之金屬鹽。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒為羧酸之鋅鹽。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中充填因數 B 大於等於 0.9 。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中充填因數 B 大於等於 1.0 。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中連續相對分散相之質量比大於 2 。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中連續相驅動管形反應器上游之噴嘴。

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中有至少一種原料是利用連續相在管形反應器中引入的能量而分散。
11. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中所製之乙烯酯用於製造均聚物或共聚物。
12. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中乙烯酯應用於粘著劑。