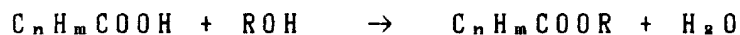


五、發明說明(1)

本發明關於酯化及酯基轉移作用(transesterification)之方法，特別是關於有機酸利用醇，或酯利用醇予以酯化之方法，更明確地說，本發明關於利用表面經過功能化、且經交聯之乙烯基芳族聚合物顆粒予以催化之酯化方法。

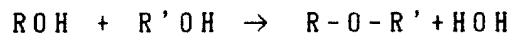
強酸性陽離子交換樹脂在許多反應中均可作為固體酸，並可取代諸如硫酸及鹽酸等無機酸以作為酸性觸媒。由於它能使產品較易分離，降低設備腐蝕及成本，並增加產品純度，故這些陽離子交換樹脂被廣泛地作為觸媒，使酸藉醇或烯烴予以酯化。譬如，詳請參照 Bortnick 氏之美國專利第 3,037,052 號，Benitez et al 之美國專利第 4,332,738 號，Baker et al 之美國專利第 3,278,585 號，Kemp 氏之美國專利第 3,678,099 號，Cottle 氏之美國專利第 2,678,332 號，以及 Lepper et al 之美國專利第 4,652,406 號。在這些酯化反應中，價廉且天然的棕櫚油及椰子油脂肪酸係利用醇予以酯化，以製成脂肪酯：



式中， $n=8$ 至 19 ，而 $m=17$ 至 39 。這些脂肪酯可為飽和或不飽和，且可作為生產表面活性劑及直鏈清潔劑醇所用之中間體。分子量較低的酯類，即 $n=1$ 至 8 且 $m=3$ 至 17 之間者，現已廣泛地作為溶劑、香料、及香精。具有商業用途之另一反應係為酸酐藉醇予以酯化，以製成二烷基二酯(dialkyl diesters)，用於製造二元醇(diols)。由不飽和酸藉醇予以酯化製成之不飽和酸(如丙烯酸及甲基丙烯酸)的酯類，亦具有商業價值。酯類亦可由酯類與醇類之

五、發明說明(2)

酯基轉移作用製成之。然而，在使用強酸性陽離子交換樹脂時，為獲得高的有機酸酯化率以及酯基轉移率，反應生成的水必須予以去除，必須使用高的醇濃度，且反應必須在提升溫度(即60℃至120℃)下進行。這些條件下可獲得優越的轉化率，但亦可促進醇在酸觸媒催化下進行自行縮合而生成之二烷基醚：



這些二烷基醚的形成不但會浪費醇，而且會造成產品分離與廢物處理之問題。

在酯化反應中降低副產品生成量的方法，揭示於Chevron Research公司擁有之美國專利第3,678,099號。在此法中，異丁烯係藉羧酸在陽離子交換能力有限(0.2至2.4meq/g，而經過完全功能化之大孔性陽離子交換樹脂通常介於4-6meq/g之間)之大孔性、酸性陽離子交換樹脂存在下予以酯化；它具有降低異丁烯聚合量之優點。此一大網狀(macro-reticular)樹脂之能力會隨着以鈉離子將它部份中和而降低。

雖然經過表面功能化的陽離子交換樹脂可依譬如McMaster et al, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol.11, No.1(1972)第97-105頁之方法製成，其藉着謹慎限制磺化時間將磺化深度控在小至總顆粒直徑之15%，亦可依Widdecke et al. Macromol. Chem. Phys. Suppl., 6(1984)，第211-226頁之方法製成，其中係將大孔性樹脂之表面予以磺化，但這些樹脂大都停留在研究反應動力學

五、發明說明(3)

的實驗室工具之階段。由於其陽離子交換能力較低，迄今仍很少將它應用在工業製程，一般均不知它可作為酯化觸媒。陽離子交換能介於0.1至0.6meq/g之若干經過部份磺化的陽離子交換樹脂，當它用於選擇性地將甲基第三丁基醚分解為異丁烯及甲醇(西德專利第DE 3,509,292號)時，它顯示副產品的生成可以忽略不計，而表面經過改質(modified)的無機氧物已被作為脂肪酸之酯化觸媒(歐洲專利申請案第EP 310843號)，但此文獻並未揭示以帶有強酸功能基之有機聚合物顆粒經過表面功能化(surface functionalization)可達此一目的。

本案發明人現已發現一種酯化方法，它係令有機酸或酯與醇在至少大約60℃之溫度，及在經過交聯之乙烯基芳族聚合物顆粒存在下相接觸，此聚合物顆粒之表面已利用強酸性功能基予以功能化，使陽離子交換能力達到大約0.1至大約2.5meq/g之間，而聚合物之內部體積部份則未經功能化者。

藉強酸性功能基使表面功能化並使陽離子交換能力達到大約0.1至大約2.5meq/g之間，而聚合物內部體積未經功能化之此種經過交聯的乙烯基芳族聚合物顆粒，即在本發明中適用者，它在本發明之酯化反應中係作為觸媒，並具有使酯的生成有利於醚的生成之此一特別有利的性質。以下稱之為“表面功能化觸媒顆粒”(surface-functionalized catalyst beads)。

製造本發明之表面功能化觸媒顆粒所用之經過交聯的

五、發明說明(4)

乙烯基芳族聚合物顆粒，包括凝膠顆粒(gel beads)及大孔性顆粒(macroporous beads)，而以大孔性顆粒較為理想。這些顆粒係以強酸性功能基予以表面功能化，使陽離子交換能力達到大約0.1至大約2.5 meq/g之間。若為凝膠顆粒的場合，表面功能化一般係指顆粒外表面之功能化。若為大孔性顆粒，顆粒之表面，如此處所稱，係包含顆粒本身內部大孔(macropores)的表面。此一顆粒內部表面的觀念，熟知此項技術的人士不難瞭解，因大孔性顆粒擁有的表面積，已知會遠大於顆粒外部表面的表面積，且據瞭解這增加的表面積係由於大孔的內表面所致。形成內部表面者為聚合物，同樣地，聚合物亦構成顆粒的實際外表面，它在經過功能化以後，形成本發明中適用之大孔性顆粒。

“表面功能化”(surface functionalization)及“經過表面功能化”(surface functionalized)用詞係指經過功能化之高分子物質，它在聚合物表面或鄰近帶有有限的功能性，但不必侷限於芳族核(aromatic nuclei)之表面層者。然而，表面功能化觸媒顆粒之功能化深度(depth of functionalization)會被嚴格地限制在使功能性(functionality)達到大約2.5 meq/g或更低，而顆粒進行功能化的方式係由表面而內進行功能化，故僅在芳族核表面幾層會被功能化。此種功能化係屬一般習知者，它揭示於譬如Hansen et al 美國專利第3,252,921號。

儘管不希望涉及任何理論，但本案發明人已發現證據顯示距離聚合物表面較遠的強酸性功能基，在有機酸與醇

五、發明說明(5)

進行酯化期間更會促成醚的形成，而最接近表面的強酸性功能基則會促成大多數的酯化反應。本案發明人相信，這些表面功能基會與所有的反應物產生反應，而在聚合物較深處的功能基則僅會與小的極性反應物產生反應。若以經過完功能化之聚合物顆粒用於酯化反應時，非極性的有機酸以及小的極性醇彼此會各自在強酸性離子交換樹脂觸媒內部相互分隔。極性醇的部份會進入親水性聚合物的內部，它不會與非極性的有機酸產生反應。在親水性聚合物之功能基部份，高濃度的醇與低濃度的有機酸，會透過醇縮合而造成醚的形成。因此，本案發明人相信，在本發明中所使用之表面功能化觸媒顆粒，可使醚以及其他非所欲副產品的形成量減至最小，而使酯的形成量達到最大。本案發明人亦相信，這些含有芳族核之觸媒顆粒僅在聚合物表面或其鄰近帶有強酸性功能基，而芳族核的其餘部份則未經功能化。

藉懸浮聚合形成經過交聯的乙烯基芳族聚合物顆粒，此係為業界人士一般所熟知者。含有大孔性的這種顆粒的形成，同樣亦為一般所熟知者，迄今已可找到其數種製造方法。用於製造經過交聯之乙烯基芳族聚合物顆粒，較理想的是製成本發明之表面功能化觸媒顆粒之前驅體(precursor)，其製法揭示於 Meitzner et al 美國專利第 4,221,871 號，它製成之特殊類型的大孔性顆粒，稱為大網狀顆粒(macroreticular bead)。

製造本發明之經過交聯之乙烯基芳族聚合物顆粒時，

五、發明說明(6)

供聚合之理想的單體係為乙烯基芳族單體，如苯乙烯及經取代之苯乙烯(如 α -甲基苯乙烯)，乙烯基甲苯等，乙烯基萘及經取代之乙烯基萘，以及彼等之混合物。其中亦可含有少量的乙烯基脂族單體，其用量可達到單體之大約20重量%，但由於其中並不含有可功能化的芳族核，它會降低表面功能化觸媒顆粒之整體催化活性(overall catalytic activity)。由單體或單體混合物經過聚合所形成之聚合物顆粒，再予以交聯。此交聯包含在功能化或其他後聚合反應(post-polymerization reaction)期間所形成之亞甲基橋(methylene bridge)或其他交聯，它可隨着在單體混合物中引入交聯單體而予加大，此即，會使其中含有一個以上的可聚合之乙烯基。較理想的為聚乙烯基芳族單體，譬如二乙烯基苯、三乙烯基苯、及二乙烯基萘等，但可加入一個或更多個聚乙烯基脂族單體以作為交聯單體，譬如乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等。交聯單體的添加量可達到總單體之大約1至大約100重量%之間。倘若經過交聯之聚乙烯基芳族聚合物顆粒，係大部份或全部由交聯單體製成，則較理想的單體係為前述之聚乙烯基芳族單體。較理想的是這些聚合物係由含有大約2至大約25重量%之聚乙烯基芳族聚合物的單體混合物所製成。

用於使乙烯基芳族聚合物顆粒產生功能化，以製成本發明之表面功能化觸媒顆粒所使用之強酸性功能基，包括磺酸及磷酸基及彼等之鹽類，而以磺酸基及其鹽類較為理

五、發明說明(7)

想。對本發明而言，重要的是功能基必須位於聚合物表面或其鄰近，此係指外部表面，或倘若為大孔性顆粒，則指聚合物顆粒之內部表面。使功能化侷限於聚合物表面的方法，係為業界一般所熟知者。這泰半取決於功能劑 (functionalizing agent)，譬如硫酸或氯磺酸，依一般速率自表面滲透聚合物顆粒，進行功能化的芳族核其滲透造成厚度較均勻的外殼，而使芳族核大部份或全部被功能化等情況而定。在適當地選擇條件下，包括功能劑以及是否使用及使用何種膨脹溶劑 (swelling solvent)，功能劑向顆粒滲透及使其功能化的速率維持於足夠低的情況，以對滲透深度予以偵測。功能化進行至所欲深度之後，即令其停止，藉着在水中驟冷或業界人士所熟知之其他方法，足使陽離子交換能力達到大約 0.1 至大約 2.5 meq/g 之間。

本發明之酯化方法包含有機酸或酯利用醇予以酯化或進行酯基轉移作用。有機酸可為一元、二元、或聚羧酸；它可以是直鏈或支鏈的脂族或芳族飽和或不飽和烴酸，或者，亦可為烷芳基或芳烷基酸，同樣地，脂族部份可為飽和、不飽和、直鏈、或支鏈。有機酸之一個或更多個氫，尚可被鹵素、硝基、或其他類以基團所取代。這些酸的對應酸酐亦可在本發明方法中使用之。理想的酸係帶有兩個至二十個碳原子，包括羧基碳，例舉的這些酸包括醋酸，丙酸，丁酸，戊酸，己酸，辛酸，癸酸，硬脂酸，油酸，亞麻酸，及花生酸；丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸，乙烯基醋酸及其他不飽和酸；草酸，丙二酸，琥珀酸，馬來酸

五、發明說明(8)

，戊二酸，己二酸，癸二酸，酞酸，異酞酸，苯偏三酸，苯均四酸，1,2,3,4-丁烷四羧酸(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid)，富馬酸，酒石酸，及其他類似的聚羧酸；苯甲酸，甲苯酸，苯基醋酸，二苯基醋酸，肉桂酸，氫化肉桂酸，苯基丙酸及類似的芳族酸，經取代之酸如三氟醋酸、氟醋酸、氯醋酸、 α -氯丙酸、甲氧基醋酸、 β -乙氧基丙酸、對-氯苯甲酸、及2,4-二氯苯氧基醋酸；以及酸酐，如醋酸酐、丙酸酐、丁酸酐、馬來酐、硬脂酐、琥珀酐、苯酸酐、酞酸酐、苯均四酸酐、以及萘二甲酸酐(naphthalic anhydride)及苯均四酸二酐(pyromellitic dianhydride)。

在酯化以及酯基轉移反應兩者所使用的醇，以及酯基轉移後構成酯的醇部份者，同樣地可為直鏈或支鏈、脂族、芳族、烷芳基、或芳烷基烴等各種醇，而較理想的醇係為帶有1至20個碳原子者。這些醇可以是第一級、第二級、或第三級醇；它可為一元、二元或多元醇；且其中之一個或更多個氫可被鹵素、硝基、醚、或其他類似基團所取代，只要在選擇的反應條件下，這些基團不干擾酯化反應，並在取代基中不會造成諸如醇解、水解或其他水解置換等競爭反應(Competing reaction)即可。例舉的這些醇包括甲醇，乙醇，正丙醇，異丙醇，丁醇(如正丁醇)，戊醇(如正戊醇、異戊醇、或環戊醇)；己醇，如正己醇，環己醇，或甲基異丁基甲醇(methyl isobutyl carbinol)；庚醇，辛醇，月桂醇，鯨蠟醇，硬脂醇，乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，丙二醇，二丙二醇，丁二醇，1,2,3,4-

五、發明說明(9)

丁四醇(1,2,3,4-butanetetrol), 甘油, 甘油一甲基醚(glycerol monomethyl ether), 甘油一乙基醚, 1,5-戊二醇, 1,3,5-戊三醇, 1,6-己二醇, 己三醇(hexanetriols)如1,2,6-己三醇; 乙四醇(hexanetetrols), 己天醇(hexanehexols)如衛矛醇(dulcitol)、甘露糖醇(mannitol)、及山梨糖醇; 以及前述任一者之支鏈同系物。

使用前述表面功能化觸媒顆粒之本發明酯化方法, 進行時係使有機酸與醇在表面功能化觸媒顆粒存在下相反應。製程之反應溫度至少宜達到大約60°C。若將反應溫度降低, 反應生成的醚量亦會減少, 但所欲的酯化反應之反應速率亦會降低。於是, 雖然本發明中所使用的表面功能化觸媒顆粒可在低於大約60°C的溫度催化酯化反應, 但其選擇性的優點在與其他酸性觸媒於如此低溫下相較則已降低, 且反應速率亦變為低得不切實際。更理想的反應溫度範圍係介於大約60°C至大約130°C之間; 雖然反應可迅速進行, 且具有前述優點, 但在更高的溫度, 譬如超過大約130°C, 觸媒顆粒將會速度衰退(degrade)。業界擁有一般技術的人士, 在運用本發明方法時, 顯然會採用較高溫度, 表面功能化顆粒在超過130°C的溫度仍具有適當的熱安定性。較理想的反應溫度範圍係介於大約70°C至大約120°C之間, 而更理想的反應溫度範圍則介於大約80°C至大約110°C之間。雖然反應宜使用大氣壓力, 但高於或低於大氣的壓力亦可使用, 這在某些情況下可能有助於控制溫度或使反應劑維持於液體狀態。令反應劑與表面功能化觸媒

五、發明說明(10)

顆粒維持在相接觸狀況，直到達到所欲的轉化率為止，它通常需時大約0.25至大約16小時，而以介於大約1至大約8小時之間較為理想。

雖然本發明方法中之酯化或酯基轉移反應可在反應物比例很大的範圍內進行，譬如，醇：酸或酯的克分子比可介於大約0.5:1至大約20:1之間，但宜使醇對有機酸依過量使用。以克分子比表示之醇：酸或酯比例，較理想的範圍係介於大約1:1至大約15:1之間，尤以介於大約2:1至大約10:1之間更為理想。醇與酸或酯可在表面功能化觸媒顆粒存在下予以混合，或於混合後再予加入其中，或將顆粒加入混合物內。在反應劑經過混合或令其與表面功能化觸媒顆粒相接觸之前或之後，將反應混合物加熱至反應溫度，但倘若醇、酸、與顆粒係同時存在，且溫度為60℃或更高，則醇：酸比宜為至少大約0.5:1，而以至少達到大約1:1更為理想。

由於酯化係為一平衡反應，因此，反應期間生成的水宜予去除，方有利於酯的生成。水可藉煮沸、蒸餾、以對醇較不具反應性的吸附劑予以吸附、有機酸或酯、或藉業界人士所習知之其他方法予以去除。去除水的理想方法係將反應溫度維持在水或水共沸物在使用壓力下之沸點以上的溫度，而將水或水共沸物予以連續蒸除。

實施例

以下實施例係用於例示本發明，其範圍並不以此為限，而係如申請專利範圍所揭示者。除非另有註明，否則所

五、發明說明(11)

有的比例、百分比及分數均指重量，且除非另有註明，否則所有的反應劑均為良好商業品級者。

實施例 1

本實施例例示本發明之表面磺化觸媒樹脂之合成。

在裝有冷凝器、機械攪拌器、及熱偶計之 5 升 3-頸燒瓶內，加入 400 克無水、大孔性苯乙烯-20% 二乙烯基苯共聚物顆粒。在此燒瓶內，加入 100 毫升二氯化乙烯及 2000 克 96% 硫酸。令共聚物在此混合物內泡脹 1 小時，隨之將混合物加熱至 45°C，且於此一溫度下維持 1.5 小時使共聚物磺化。在時間終了時，將 1000 毫升冷的蒸餾水急驟加入混合物內，使磺化反應終止；在水驟冷期間，將混合物冷却，防止溫度提升至 65°C 以上。二氯化乙烯藉蒸汽蒸餾予以去除，磺化物質以水清洗，再以甲醇清洗之。此物質之酸能力 (acid capacity) 為 1.30 meq/g，而水份保留能力 (moisture-holding capacity) 為 44%。本發明之此一表面磺化物質以下稱為觸媒 D (catalyst D)

實施例 2

本實施例例示本發明之表面磺化觸媒樹脂的另一合成方法。

在裝有冷凝器、機械攪拌器、及熱偶計之 3 升 3-頸燒瓶內，加入 200 克之無水大孔性苯乙烯-20% 二乙烯基苯共聚物顆粒、100 克之冰醋酸、及 2000 克之硫酸。令共聚物顆粒在此混合物內泡脹 1 小時，隨之將混合物加熱至 50°C，並於此溫度維持 2 小時，使共聚物磺化。經此磺化

五、發明說明(12)

後，將500毫升之冷的脫離子水加入反應中，使其驟冷，若有必要，並予冷卻以防止溫度提升至65℃以上。此物質之酸能力為1.15meq/g，而水份保留能力為38%。此物質在以下稱為觸媒F(catalyst F)。以下表1列示本發明之觸D及觸媒F，以及在以下實施例中所使用之前案提供的比較觸媒，即其他三種經過完全礦化的大孔性觸媒(A、B、及C)以及經過完全礦化之凝膠觸媒(E)之物理性質。

表 1 觸媒性質

觸媒	共聚物交聯劑 用量，重量%	酸重量能力 meq/g	表面積， m ² /g	孔性 ml/g
A	12	5.0	35	0.24
B	20	4.7	43	0.35
C	80	3.3	450	0.45
D	20	1.3	45	0.35
E	4	5.2	NA ¹	NA ₁
F	20	1.1	45	0.35

1-觸媒E係為僅具有小孔性(microporosity)之凝膠樹脂；其中不具有大孔性(macroporosity)，且其表面積約與作為觸媒顆粒之直徑相同的球形相等。

實施例 3

本實施例例示本發明方法運用於月桂酸與甲醇之酯化情形。

五、發明說明(13)

在含有 70 克之熔融月桂酸的不同燒瓶內，加入 7 克之表 1 所示的各種經過預乾燥、篩選 ($425-600 \mu m$)、強酸性陽離子交換樹脂觸媒之樣品。將燒瓶內的成份加熱至 $110^{\circ}C$ ，並在維持於此一溫度下，將甲醇以每分鐘 0.4 毫升的速率加入其中。液體上方的溫度亦維持於 $110^{\circ}C$ ，以去除甲醇及反應生成的水份。藉着每 30 分鐘取出 3 毫升之反應混合物樣品，將它溶於 10 毫升之甲醇內，再以氫氧化鈉標準溶液滴定殘留的酸，以偵測反應情況。二甲基醚的生成量，係藉着將氣體捕集在 2-丁氧基乙醇內，再以氣相層析儀測定二甲基醚氣體，予以測定之，並藉着量測反應釋出的氣體體積予以確認，利用理想氣體定律計算二甲基醚的生成莫耳數。這些酯化反應的氣相層析分析結果示於以下表 2。

表 2 月桂酸酯化結果

觸媒	完成 99.5% 轉化 所需時間 分鐘	99.5% 轉化率時的 二甲基醚生成量， 克
A	180	3.80
B	165	3.40
C	160	1.80
D	156	1.00

實施例 4

本實施例例示本發明方法運用於馬來酸一甲酯與甲醇之酯化情形。

五、發明說明 (14)

在含有 57 毫升之表 1 所示的強酸性陽離子交換樹脂觸媒之固定床反應器內，連續地加入含有 38.89% 甲醇、59.58% 馬來酸一甲酯 (monomethyl maleate)、0.99% 馬來酸二甲酯、及 0.32% 水之一種混合物。對每一種觸媒重複進行反應，且測定馬來酸二甲酯及二甲基醚之生成量。這些反應的結果示於以下表 3。

表 3

觸媒	溫度	LHSV, HRS-1	產品轉化率, %	產品內之二甲基醚, 重量%
A	60°C	0.25	99.20	0.21
D	60°C	0.25	99.20	0.06

實施例 5

本實施例例示本發明方法運用於月桂酸與正丁醇之酯化情形。

在含有 70 克熔融月桂酸之不同燒瓶內，各加入 7 克表 1 所示之經過預乾燥的強酸性陽離子交換樹脂觸媒，其篩選的粒徑範圍介於 590-840 μm 之間者。將燒瓶內的成份加熱至 110°C，且在此溫度下將正丁醇以每分鐘 0.4 毫升的速率予以加入。液體上方的溫度亦維持於 110°C，以去除甲醇以及反應生成的水份。藉着每 60 分鐘取出 3 毫升的反應混合物樣品，將它溶於 10 毫升的丁醇內，且使用標準的氫氧化鈉水溶液滴定此溶液中之殘留酸，而予偵測反應進行情況。二丁基醚的生成量，係藉着利用氣相層析

五、發明說明 (15)

儀測定反應燒瓶內之二丁基醚成份以及蒸餾物中之二丁基醚成份，而予測定之。月桂酸轉化率以及二丁基醚生成量示於以下表 4。

表 4

觸媒	時間 分鐘	月桂酸轉化率 %	二丁基醚生成量 (ppm)
A	180	97.82	260
D	180	97.90	180

實施例 6

本實施例例示本發明方法運用於硬脂酸與正丁醇之酯化情形。

參照實施例 5 之步驟，以 70 克之熔融硬脂酸取代月桂酸。燒瓶成份與液體上方之蒸氣，其溫度均予加熱至 120℃。硬脂酸轉化率及二丁基醚生成量示於以下表 5。

表 5

觸媒	時間 分鐘	硬脂酸轉化率 %	二丁基醚生成量 (ppm)
A	180	98.80	410
D	180	99.43	220

實施例 7

本實施例例示本發明方法運用於丙烯酸與丁醇，利用連續加料式攪拌槽反應器(固定觸媒床)進行酯化之情形。

在裝有 82 克本發明觸媒，且溫度為 90℃ 之連續加料式攪拌槽反應器內，加入正丁醇與冰醋酸之混合物，其他

五、發明說明 (16)

例如以下表 6 所示之“BuOH:AA比”，即正丁醇對丙烯酸之比例。在反應進行時，酯化反應生成的水份，藉蒸餾予以連續去除。丙烯酸之轉化率，即丙烯酸轉化為丙烯酸丁酯之百分比，以及二丁基醚之生成率均藉氣相層析儀予以測定，且選擇率係以每 100 萬份丙烯酸丁酯生成量中的二丁基醚生成份數予以計算，這些結果示於以下表 6。

表 6

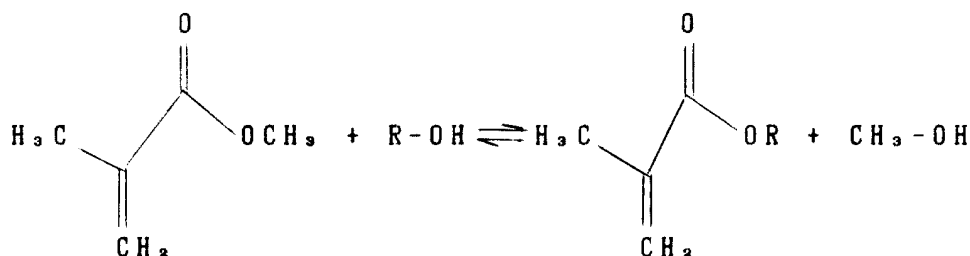
觸媒	BuOH:AA比	加料速率 (毫升/小時)	丙烯酸轉 化率, %	選擇率 (ppmDBE)
C	1.00:1	100	88.39	3884
C	1.00:1	300	67.38	2062
C	1.00:1	500	52.06	1230
D	1.00:1	100	81.12	794
D	1.00:1	300	58.91	548
D	1.00:1	500	44.86	485
E	1.00:1	100	90.47	1710
E	1.00:1	300	80.77	1858
E	1.00:1	500	70.76	828
B	1.35:1	100	87.90	4383
B	1.35:1	300	64.20	2452
B	1.35:1	500	45.78	1792

實施例 8

本實施例例示本發明方法運用於甲基丙烯酸甲酯與正丁醇之酯基轉移作用以形成甲基丙烯酸正丁酯的情形。此

五、發明說明 (17)

反應以下述反應表之：



式中，R-OH 為正丁醇。

酯基轉移反應使用之設備係為在關於系統模式中操作之連續迴格反應器 (continuous loop reactor)，此即，在反應期間將生成的甲醇以甲醇-甲基丙烯酸甲酯共沸物予以連續去除。此反應器包含：加熱攪拌式 250 毫升圓底燒瓶，其中裝有溫度控制器；連接至 92% 氮氣來源之噴氣管 (sparge tube)；連接至燒瓶底部之排放管；以及蒸餾頂部 (distillation head)。排放管的安排係與泵相連接，它使反應混合物自燒瓶透過含有觸媒樹脂之反應塔，以 200 毫升 / 分鐘的速率循環送回燒瓶。蒸餾頂部設有控制器，它可連續自動去除一部份在反應混合物上方之共沸蒸氣。反應塔內盛有 67 克待測試之觸媒樹脂，其溫度維持於 100℃。醇：酯克分子比為 0.83:1 之正丁醇與甲基丙烯酸甲酯混合物，連續地將它注入反應塔頂端之反應混合物循環管線，其速率為 2 毫升 / 分鐘。本發明觸媒產生之正丁醇轉化百分比，以進料速率表之為 40.3%，而甲基丙烯酸丁酯之形成率為 2.3 毫莫耳甲基丙烯酸正丁酯 / 克觸媒 / 小時。

五、發明說明 (18)

實施例 9

本實施例例示本發明方法運用於醋酸正丁酯與正己醇之批式酯基轉移反應以製成醋酸正己酯的情形。

在裝有熱偶計及冷凝阱之攪拌反應器內，加入 12 克之樹脂顆粒（觸媒 F），它已在 100℃ 及真空下予以乾燥 12 小時者。在其中，加入 110 克之正己醇（99.9% 純度），並將反應混合物加熱至 80℃。在此溫度下，將 25 克之醋酸正丁酯（99% 純度）加入，並將混合物加熱至 120℃，且於此溫度維持 2 小時，使酯基轉移反應進行。在反應期間，將釋出之丁醇捕集於冷凝阱。在 2 小時反應時間終了時，將反應混合物冷卻至周遭溫度，且過濾去除觸媒顆粒。反應後之混合物利用氣相層析儀予以分析，結果示於以下表 7。

表 7

觸媒	醋酸丁酯之轉化 %	產品內之二丁基醚 %	產品內之二己基醚 %
A	87	3.11	2.97
F	86	1.79	0.59

由表 7 可知，本發明方法中所使用之觸媒樹脂（F），在抑制醚的形成方面，遠較完全磺化的觸媒樹脂為優，且能製成相同產率的酯。

實施例 10

本實施例例示本發明方法運用於甲基丙烯酸與正丁醇利用實施例 7 所示之連續迴路開放系統反應器進行直接酯化的情形。在此，重複實施例 7 之步驟，使用正丁醇與甲

五、發明說明(19)

基丙烯酸依 1.2:1 之醇:酸克分子比調配之混合物，並在反應塔內使用 134 克的觸媒樹脂。其餘條件及結果示於以下表 8。

表 8

觸媒	溫度 ℃	流率， 毫升/ 分鐘	BuMA 形成率， 毫莫耳/克/ 小時	DBE 形成率， 毫莫耳/克/ 小時	穩定狀態 之 MAA 轉 化率，%
B	90	180	4.1	0.027	59.1
F	90	180	3.9	0.003	56.4
B	100	120	3.8	0.048	83.8
F	100	120	3.6	0.004	79.9

此實施例顯示，本發明方法對於形成甲基丙烯酸丁酯的選擇率，遠較形成二丁基醚的選擇率為優。此選擇率對使用樹脂 F 之本發明方法，較使用完全磺化樹脂 B 之習知方法為優，兩者相差 10 倍以上。

實施例 11

本實施例例示本發明之批式步驟用於以正丁醇酯化甲基丙烯酸之情形。

使用與實施例 3 類似之裝置，在反應燒瓶內加入 152 克之冰甲基丙烯酸、157 克之正丁醇、及 67.3 克之觸媒顆粒。反應混合物先予加熱至 85℃，且於反應期間使溫度提升至最高的 95℃。反應重複進行三次，分別使用本發明之觸媒 F、觸媒 C、以及習知之完全磺化觸媒，本實施例之結果示於以下表 9。

五、發明說明 (20)

表 9

觸媒	反應時間， 小時	甲基丙烯酸 轉化率 %	DBE生成 %
F	6	97.0	0.058
F	6	88.2	0.050
F	6	90.0	0.041
C	7	93.2	0.237
C	7	86.1	0.265
C	7	88.6	0.355

再一次，這些結果顯示，在與完全磺化樹脂相較下，反應生成酯的選擇性明顯地優於二丁基醚。

這些實施例清楚地顯示，在以本發明之表面磺化陽離子交換樹脂運用於本發明之酯化方法時，反應中的醚生成量會獲得明顯地降低。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

公告本

86. 3. 25
年 月 日
修正
補充

申請日期	81.12.15
案 號	81110032
類 別	C07C67/03, 67/08 Int. Cl.

A4
C4

305833

中文說明書修正頁(86年3月)

(以上各欄由本局填註)

305833

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	醚含量低的酯類之製造方法
	英 文	PROCESSES FOR PRODUCING ESTERS WITH A LOW CONTENT OF ETHERS
二、發明 創作人	姓 名	艾瑞克·古斯達夫·朗德奎斯特
	國 籍	美國
	住、居所	美國賓州北威爾斯市長利特路143號
三、申請人	姓 名 (名稱)	羅門哈斯公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費城
	代 表 人 姓 名	瑪克·S·艾德勒

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 醚含量低的酯類之製造方法)

今有機酸或酯與醇在提升溫度及在乙烯基芳族聚合物顆粒存在下，進行反應，可在製造酯類時副產最少量的醚，而使用之乙烯基芳族聚合物顆粒，其表面係利用強酸性功能基予以功能化(functionalized)，而聚合物顆粒之內部體積則維持在未功能化(unfunctionalized)狀態者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱: PROCESSES FOR PRODUCING ESTERS WITH A LOW CONTENT OF ETHERS)

Esters may be produced with a minimum formation of ether by-product by reacting an organic acid or ester with an alcohol at elevated temperatures in the presence of vinylaromatic polymer beads which are surface functionalized with strongly acidic functional groups, the inner volume of the polymer beads remaining unfunctionalized.

裝

訂

線

附註：本案已向 美國(地區) 申請專利，申請日期：1991/12/13 案號：807,291

六、申請專利範圍

1. 一種醚含量低的酯類之製造方法，其包含令具2至20個碳原子之有機酸或酯與具1至20個碳原子之醇在60°C至130°C的溫度以及在經過交聯的乙烯基芳族聚合物顆粒存在下相接觸，其中該聚合物顆粒係利用磺酸官能基予以表面官能化，使其陽離子交換能力(cation-exchange capacity)達0.1至2.5 meq/g且具內部未官能化聚合物。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中係令有機酸與醇相接觸而酯化該酸。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中係令有機酯與醇相接觸而轉酯化該酯。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之陽離子交換能力係0.1至2.0 meq/g。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之陽離子交換能力係0.1至0.6 meq/g。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之顆粒係為凝膠聚合物顆粒者。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之顆粒係為大孔性聚合物顆粒者。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，反應生成的水份係於製程期間予以連續去除者。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之溫度係70°C至120°C。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之溫度係80°C至

六、申請專利範圍

110°C。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，醇以及酸或酯之用量，以醇：酸或醇：酯之克分子比(莫耳比)表之，係0.5:1至20:1。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，醇以及酸或酯之用量，以醇：酸或醇：酯之克分子比表之，係1:1至15:1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

無