(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 925654 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 925654

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07C 67/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.12.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **11.12.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.06.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.12.1991 US 807291

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Rohm and Haas Company,** Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Lundquist, Eric Gustave,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Katalysoitu esteröintiprosessi
Katalyserad esterifikationsprocess

KATALYSOITU ESTERÖINTIPROSESSI - KATALYSERAD ESTERIFIKATIONSPROCESS

Tämä keksintö käsittää erityisesti orgaanisten happojen ja alkoholien tai esterien ja alkoholien välistä esteröinti- ja transesteröintiprosessia, ja vielä erityisemmin esteröintiprosessia, joka on katalysoitu pintafunktionaalisilla, ristikytketyillä vinyyliaromaattisilla polymeerihelmillä.

Voimakkaasti happamat kationinvaihtohartsit käyttäytyvät monissa reaktioissa ikäänkuin ne olisivat kiinteitä happoja, ja ne voivat korvata sellaisia mineraalihappoja kuten rikkihapon ja suolahapon happokatalysaattoreina. Koska ne sallivat helpomman tuote-erottelun, alenevan laitekorroosion ja kustannukset, ja kasvavan tuotepuhtauden, käytetään näitä kationinvaihtohartseja laajasti katalyytteinä happojen esteröintiin alkoholien tai olefiinien kanssa. Esimerkiksi, katsokaamme julkaisuja US-A-3,037,052 Bortnick, US-A-4,332,738 Benitez et al., US-A-3,278,585 Baker et al., US-A-3,678,099 Kemp et al., US-A-2,678,332 Cottle et al ja US-A-4,652,406 Lepper et al. Eräs sellainen esteröintireaktio edullisen luonnossa esiintyvän palmuöljyn ja kookosöljyn rasvahappojen ja alkoholien välillä rasvaesterien tuottamiseksi,

$$C_nH_mCOOH + ROH \longrightarrow C_nH_mCOOR + H_2O$$

missä n=8-19 ja m=17-39, on erityisen mielenkiintoinen. Nämä rasvaesterit voivat olla tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä, ja niitä voidaan käyttää välituotteina pinta-aktiivisten aineiden ja suoraketjuisten puhdistavien aineiden alkoholien tuotannossa. Pienimolekyylipainoisille estereille, missä n=1-8 ja m=3-17, on löydetty huomattava käyttö liuottimena, aromina ja hajusteina. Toinen kaupallisesti kiinnostava reaktio on anhydridien esteröinti alkoholien kanssa dialkyylidiestereiden tuottamiseksi käyttökelpoisiksi diolien tuotantoon. Tyydyttämättömien happojen

estereiden kuten akrylaattien ja metakrylaattien tuotanto esteröimällä tyydyttämättömiä happoja alkoholeilla ovat myös kaupallisesti kiinnostavia. Esterit voidaan myös tuottaa transesteröinnillä estereistä ja alkoholeista. Tosin, korkean orgaanisen hapon esteröinnin ja transesteröinnin asteiden saavuttamiseksi, kun käytetään vahvasti happamia kationinvaihtohartseja, täytyy reaktiossa syntyvä vesi poistaa, korkeita alkoholikonsentraatioita täytyy käyttää, ja reaktion täytyy tapahtua kohotetuissa lämpötiloissa (esim. 60°C - 120°C). Nämä olosuhteet voivat tuottaa erinomaiset jalostusasteet, mutta myös edistää dialkyylieetterien muodostumista happokatalysoiduista alkoholeista itsekondensaatiolla:

$$ROH + R'OH \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R' + HOH$$

Näiden dialkyylieettereiden muodostuminen ei vain tuhlaa alkoholia vaan aiheuttaa myös ongelmia tuote-erotuksessa ja jätteen hävityksessä.

Lähestymistä esteröintireaktiossa muodostuvien sivutuotteiden määrän vähentämiseksi on esitetty Chevron Research Companyn US-A-3,678,099 julkaisussa. Tässä menetelmässä isobuteeni on esteröity karboksyylihapolla makrohuokoisen, happoisen kationinvaihtohartsin läsnäollessa, jolla on rajoitettu kationinvaihtokapasiteetti (0.2-2.4 meq/g, verrattuna tavallisen täysin funktionaalisen, makrohuokoisen kationinvaihtohartsin 4-6 meq/g); sillä on etuna vähentää isobuteenipolymerisaation määrää. Makroverkkomaisen hartsin kapasiteettia on vähennetty osittaisella natrium-ioneilla tapahtuvalla neutraloinnilla.

Vaikka pintafunktionaaliset kationinvaihtohartsit on tuotettu, kuten on esitetty esimerkiksi McMaster et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 11, No.1 (1972), sivuilla 97-105, jossa kontrolloidaan sulfonointisyvyyttä niin vähän kuin 15% helmen kokonaishalkaisijasta varovaisesti rajoittamalla sulfonointiaikaa, ja Widdecke et al.,

Macromol. Chem. Phys. Suppl., 6 (1984) sivut 211-226 mukaan, jossa sulfonoidaan makrohuokoisten hartsien pintaa, sellaiset hartsit ovat suurimmaksi osaksi jääneet laboratoriotyökaluiksi reaktiokinetiikkojen tutkimisessa. Hieman kannustusta on esiintynyt niiden käytölle teollisissa prosesseissa, johtuen niiden suhteellisen matalasta kationinvaihtokapasiteetista, ja että ne eivät ole tunnettuja esteröintikatalyytteinä. Osittain sulfonoiduilla kationinvaihtohartseilla, joilla on kationinvaihtokapasiteetti 0.1 ja 0.6 meq/g välillä näyttävät tuottavan häviävän pieniä sivutuotteita, kun niitä käytetään valikoivasti hajoittamaan metyylitertbutyylieetteriä isobutyleeniksi ja metanoliksi (DE-A-3,509,292), ja muutetuilla pinnoilla varustetut epäorgaaniset oksiidit on palkattu esteröintikatalyyteiksi rasvahapoille (EP-A-0 310 843), mutta kyseinen viitejulkaisu ei ehdottanut siihen tarkoitukseen orgaanisten polymeerihelmien pintojen funktionaalisoimista vahvasti happamilla funktionaaliryhmillä.

Olemme nyt löytäneet esteröintimenetelmän, joka sisältää orgaanisen hapon tai esterin yhdistämisen alkoholin kanssa ainakin noin 60°C lämpötilassa ristikytkettyjen, vinyyliaromaattisten polymeerihelmien läsnäolessa, joilla on vahvasti happamilla funktionaalisilla ryhmillä funktionaalisoitu pinta kationinvaihtokapasiteetiltaan noin 0.1:sta noin 2.5 meq/g ja ei-funktionaalisen polymeerin sisäinen tilavuus.

Ristikytketyt, vinyyliaromaattiset polymeerihelmet, joiden pinta on funktionaalisoitu vahvasti happamilla funktionaaliryhmillä kationinvaihtokapasiteettiin noin 0.1:sta noin 2.5 meq/g ja joilla on ei-funktionaalisen polymeerin sisäinen tilavuus, ja jotka ovat käyttökelpoisia kyseisessä keksinnössä, toimivat kyseisen keksinnön esteröintireaktion katalyyttinä, ja joilla on erityisen edullinen ominaisuus suosia estereiden muodostusta eetterimuodostuksen sijasta. Niitä on tästä lähtien kutsuttu "pintafunktionaaliset katalyyttihelmet".

Ristikytketyt, vinyyliaromaattiset polymeerihelmet käytettäväksi kyseisen keksinnön pintafunktionaalisten katalyyttihelmien valmistukseen sisältävät sekä geelihelmet että makrohuokoiset helmet, jossa makrohuokoiset helmet on asetettu etusijalle. Nämä helmet on pintafunktionaalisoitu vahvasti happamilla funktionaalisilla ryhmillä kationinvaihtokapasiteettiin noin 0.1:sta noin 2.5 meq/g. Geelihelmien tapauksessa pintafunktionaalisuudella ymmärretään oikeastaan helmien ulkopinnan funktionaalisoimista. Makrohuokoisten helmien tapauksessa, helmen pinta, kuten tässä on asetettu etusijalle, on tarkoitettu kuuluvaksi makrohuokosten pinnat, jotka ovat sisäisiä helmelle itselleen. Tämä konsepti sisäisestä pinnasta helmeen on erityisesti ymmärrettävissä alan ammattimiehelle, koska makrohuokoiset helmet omaavat tunnetusti huomattavasti suuremman pinta-alan kuin laskettu helmen ulkoiselle pinnalle, ja lisätty pinta-ala käsitetään myötävaikuttavan makrohuokosten sisäisiin pintoihin. Polymeeri, joka muodostaa sisäisen pinnan, kuin myös polymeerihelmen todellisen ulkoisen pinnan, joka on funktionaalisoitu makrohuokoisten helmien tuottamiseksi käyttökelpoisiksi kyseisessä keksinnössä.

Termit "pintafunktionaalisoiminen" ja "pintafunktionaalisoitu" ovat tarkoitetut viittaamaan funktionaalisoituihin polymeerisiin materiaaleihin rajoitetulla funktionaalisuudella, joka esiintyy polymeerin pinnalla tai pinnan läheisyydessä, ja joka ei välttämättä ole rajoitettu vain aromaattisten nukleusten pintakerrokseen. Pintafunktionaalisten katalyyttihelmien funktionaalisoimissyvyys on useasti rajoitettu, vaikkakin rajoittamalla funktionaalisuus noin 2.5 meq/g tai pienemmäksi, ja funktionaalisoimalla helmet tavalla, joka tuottaa funktionaalisuuden pinnasta sisäänpäin, niin että vain ensimmäiset harvat kerrokset aromaattisista nukleuksista ovat funktionaalisoituneet. Tällaiset funktionaalisoitumiset ovat tunnettuja alan ammattimiehelle, opetettuna esim. Hansen et al., US-A-3,252,921 kautta.

Koska ei haluta sitoutua teoriaan, olemme löytäneet todisteen, joka viittaa että vahvasti happamat funktionaaliset ryhmät, jotka sijaitsevat kauempana polymeerin pinnasta, myötävaikuttavat enemmän eetterien muodostukseen orgaanisten happojen tai esterien esteröinnissä alkoholien kanssa, koska lähimpänä pintaa olevat ovat vastuussa enimmästä esteröinnistä. Uskomme, että pintafunktionaaliset ryhmät ovat luoksensa päästäviä kaikille reagoiville aineille, koska syvemmällä polymeerissä olevat funktionaaliset ryhmät päästävät luoksensa vain pienet, polaariset reagoivat aineet. Kun täysin funktionaalisoituneita polymeerihelmiä käytetään esteröintireaktiossa, ei-polaarinen, orgaaninen happo tai esteri, ja pieni, polaarinen alkoholi, jako niiden välillä eroaa vahvasti happamasta ioninvaihto hartsikatalyytistä. Polaariset alkoholijakeet hydrofiilisen polymeerin sisäosaan, johon ei ole luoksepääsyä ei-polaarisella, orgaanisella hapolla tai esterillä. Alkoholin korkea konsentraatio ja orgaanisen hapon tai esterin matala konsentraatio funktionaalisten ryhmien kohdalla, joissa hydrofiilinen polymeeri aiheuttaa eetterin muodostumisen alkoholikondensaation kautta. Niinpä uskomme, että pintafunktionaaliset katalyyttihelmet ovat käyttökelpoisia kyseisessä keksinnössä ollakseen niitä, jotka minimoivat eetterin ja muiden suunnittelemattomien sivutuotteiden muodostuksen maksimoitaessa esterien muodostus. Me uskomme noiden katalyyttihelmien sisältävän aromaattisia nukleuksia, jotka kantavat vahvasti happamia funktionaalisia ryhmiä vain polymeeripinnassa tai lähellä polymeerin pintaa, muistutuksella, että aromaattiset nukleukset ovat ei-funktionaalisoituneet.

Ristikytketyn, vinyyliaromaattisten polymeerihelmien muodostaminen suspensiopolymerisaatiolla on hyvin tunnettu alan ammattimiehille. Sellaisten helmien muodostaminen, jotka sisältävät makrohuokoisuuden ovat samalla tavoin hyvin tunnettuja, ja useita lähestymisiä on paljastettu niiden valmistamiseksi. Valmistelu ristikytkettyjen, vinyyliaromaattisten polymeerihelmien valmistamiseksi,

jotka ovat esiasteita tämän keksinnön pintafunktionaalisille katalyyttihelmille, on julkaisussa Meitzner et al., US-A-4,221,871 esitetty menetelmä, joka tuottaa erityisen tyyppistä makrohuokoista helmeä, joka tunnetaan makroverkkomaisena helmenä.

Valmistettuna monomeereina, jotka polymerisoidaan ristikytketyiksi, vinyyliaromaattisiksi polymeerihelmiksi käytettäväksi kyseisessä keksinnössä ovat vinyyliaromaattiset monomeerit kuten styreeni ja substituoidut styreenit kuten α-methylstyrene, vinyylitolueeni ja vastaavat, vinyylinaftaleeni ja substioidut vinyylinaftaleenit ja niistä valmistetut seokset. Pieniä määriä, noin 20% monomeerin painosta, vinyylialifaattista monomeeria voi olla läsnä, mutta koska nämä eivät sisällä funktionaalisoituvia aromaattisia nukleuksia, niillä on tapana vähentää kauttaaltaan pintafunktionaalisoituneiden katalyyttihelmien katalyyttistä aktiviteettiä. Polymeerihelmet, jotka ovat tuloksena monomeerin tai monomeerien seoksen polymeroitumisesta ovat ristikytkettyjä. Tämä ristikytkentä käsittää metyleenisiltoja tai muita ristikytkentöjä, jotka muodostuvat funktionaalisoitumisen tai muissa jälkipolymerisaatioreaktioissa, ja sitä voidaan suurentaa lisäämällä johtamalla ristikytkettyjen monomeerien monomeriseokseen, jotka ovat niitä, jotka sisältävät enemmän kuin yhden polymeroitavissa olevan vinyyliryhmän. Parempina on pidetty polyvinyyliaromaattisia monomeereja kuten divinyylibentseeni, trivinyylibentseeni, divinyylinaftaleeni ja vastaavat, mutta yksi tai useampi polyvinyylialifaattinen polymeeri voi myös olla läsnä ristikytkevänä monomeerinä, kuten esimerkiksi etyleeniglykolidimetakrylaatti, trimetyloolipropaanitri-metyyliakrylaatti ja vastaavat. Ristikytkentä monomeerejä voidaan lisätä noin 1:stä noin 100 paino-% kokonaismonomeeristä. Ristikytkettyjen polyvinyyliaromaattisen polymeerihelmien ollessa kyseessä, jotka on tehty suurimmaksi osaksi tai kokonaan ristikytketyistä monomeereistä, parempina pidetyt monomeerit ovat yllä esitetyt polyvinyyliaromaattiset monomeerit. Etusijalla ovat polymeerit, jotka on tehty

monomeeriseoksista, jotka sisältävät noin 2:sta noin 25 painoprosenttia polyvinyyliaromaattisia polymeerejä.

Vahvasti happamat funktionaaliset ryhmät, jotka ovat käyttökelpoisia vinyyliaromaattisten polymeerihelmien funktionaalisoimiseen kyseisen keksinnön pintafunktionaalisten katalyyttihelmien valmistamiseksi, sisältävät rikki- ja fosforihapporyhmiä ja niiden vastaavia suoloja, ja edullisesti rikkihapporyhmiä ja niiden suoloja. Kriittistä kyseiselle keksinnölle on, että funktionaalisten ryhmien sijoitaminen polymeerin pintaan tai lähelle polymeerin pintaa, joko tämä on ulkoinen pinta, makrohuokoisten helmien tapauksessa, tai polymeerihelmien sisäpinta. Menetelmät funktionaalisoimisen rajoittamiseksi polymeerin pintaan ovat tunnettuja alan ammattimiehille. Useimmat näistä riippuvat tosiasiasta, että funktionaalisoiva tekijä, kuten esimerkiksi rikkihappo tai klooririkkihappo, tunkeutuu polymeerihelmiin pinnalta säännöllisessä pitoisuudessa, funktionaalisoiden aromaattiset nukleukset kun se tunkeutuu, luodakseen suhteellisen tasaisella paksuudella varustetun simpukan, jossa aromaattiset nukleukset ovat osittain tai kokonaan funktionaalisoituneet. Oikealla olosuhteiden valinnalla, sisältäen funktionaalisointireagentit, ja joko ja mitkä paisuttavia liuottimia on käytössä, pitoisuus, jossa funktionaalisoiva tekijä tunkeutuu ja funktionalisoi helmet pidetään tarpeeksi hitaana, että tunkeutumissyvyyttä voidaan valvoa. Funktionaalisoiminen pysäytetään, kun se on saavuttanut suunnitellun syvyyden, joka on riittävä tuottamaan kationinvaihtokapasiteetin noin 0.1:sta 2.5 meq/g, tukahduttamalla veteen tai muilla menetelmillä, jotka ovat ilmeisiä alan ammattimiehelle.

Kyseisen keksinnön esteröintiprosessi käsittää orgaanisen hapon tai esterin esteröinnin tai transesteröinnin alkoholilla. Orgaaninen happo voi olla mono-, di- tai polykarboksyyli; se voi olla lineaarinen tai haaroittunut, alifaattinen tai aromaattinen, kyllästetty tai kyllästämätön hiilivetyhappo, tai se voi olla alkaryyli tai aralkyyli happo,

jälleen alifaattisella osalla, joka on kyllästetty, kyllästämätön, lineaarinen tai haaroittunut. Orgaanisella hapolla saattaa olla yksi tai useampi vedyistään substituoitu halogeenilla, typellä tai muilla samankaltaisilla ryhmillä. Näiden happojen vastaavat anhydridit voidaan kyseisen keksinnön prosessissa myös palkata ja tulee ymmärtää, että referenssit, keskusteltaessa keksinnön menetelmästä, orgaanisen hapon käytölle on referenssinä tarkoituksena käyttää orgaanista happoa tai orgaanista happoanhydridiä. Suositeltavilla hapoilla on kahdesta kahteenkymmeneen hiiliatomeihin liittynyttä karboksyylihiiltä. Esimerkkejä tällaisista hapoista ovat etikka-, propioni-, butyyri-, valeriaana-, kaproni-, kapryyli-, kapriini-, stearíini-, oleiini-, linoleiini ja maapähkinähapot; akryyli-, metakryyli-, kroton-, vinyyliasetaatti ja muut tyydyttämättömät hapot; oksaali-, maloni-, sukkinaatti-, maleiini-, glutamiini-, adipiini-, sebasiini, ftaali-, isoftaali-, 1,2,4-bentseenitrikarboksyyli-, 1,2,4,5-bentseenitetrakarboksyyli-, 1,2,3,4-butaanitetrakarboksyyli-, fumaari-, tartaari ja muut vastaavat polykarboksyylihapot; bentsoiini-, toluiini-, fenyyliasetaatti-, difenyyliasetaatti-, kaneli-, hydrokaneli-, fenyylipropioni ja muut vastaavat aromaattiset hapot; substituoidut hapot kuten trifluoroasetaatti-, fluoroasetaatti-, klooriasetaatti-, α-klooripropionaatti-, metoksiasetaatti-, ß-etoksipropioni-, p-klooribentsoaatti-, ja 2,4-dikloorifenoksietikka hapot; ja anhydridit kuten etikka-, propioni-, voi-, maleiini-, stearíini-, sukkinaatti-, bensoe-, ftaali-, 1,2,4,5-bentseenitetrakarboksyyli ja naftaalianhydridit ja 1,2,4,5-bentseenitetrakarboksyyli dianhydridi.

Alkoholit, joita käytetään sekä esteröinti- että transesteröintireaktioissa, ja ne, jotka avustavat esterien alkoholiosuutta, jotka transesteröidään, jälleen voivat alkoholit olla suoraketjuisia tai haaroittuneita, alifaattisia, aromaattisia, alkaryylejä tai aralkyylejä hiilivetyjä, ja suositeltavilla alkoholeilla voi olla yhdestä kahteenkymmeneen hiiliatomia. Alkoholit voivat olla primäärejä, sekun-

däärejä tai tertiäärejä; ne voivat olla mono-, di- tai polyoleja; ja niillä voi olla myös yksi tai useampi vedyistään substituoitu halogeenilla, typellä, eetterillä tai muilla vastaavilla ryhmillä, niin pitkään kun nämä ryhmät eivät häiritse valituissa reaktio-olosuhteissa esteröintireaktiota, aiheuttamalla kilpailevia reaktioita, kuten alkoholyysiä, hydrolyysiä tai muita hydrolyyttisiä korvautumisia substituenttiryhmässä. Esimerkkejä sellaisista alkoholeista ovat: metanoli; etanoli; n-propanoli; isopropanoli; butanolit sellaiset kuten n-butanoli; pentanolit sellaiset kuten n-pentanoli, isopentanoli tai syklopentanoli; heksanolit sellaiset kuten n-heksanoli, sykloheksanoli tai metyyli-isobutyylikarbitoli; heptanolit; bentsyylialkoholi; oktanolit; lauryylialkoholi; cetyylialkoholi; stearyylialkoholi; etyleeniglykoli; dietyleeniglykoli; trietyleeniglykoli; propyleeniglykoli; dipropyleeniglykoli; butyleeniglykoli; 1,2,3,4-butaanitetroli; glyceriini; glyseroli monometyylieetteri; glyserolimonoetyylieetteri; 1,5-pentaanitrioli; 1,3,5-pentaanitrioli; 1,6-heksaanidioli; heksaanitriolit sellaiset kuten 1,2,6-heksaanitrioli; heksaanitetrolit; heksaaniheksolit sellaiset kuten dulkitooli, mannitooli ja sorbitooli; ja haaroittuneet analoogiset yhdisteet mistä tahansa yllä olevista.

Kyseisen keksinnön esteröintiprosessi, hyödyntäen yllä esitettyjä pintafunktionaalisia katalyyttihelmiä, suoritetaan yhdistämällä orgaaninen happo tai esteri alkoholilla pintafunktionaalisten katalyyttihelmien läsnäollessa. Prosessin reaktiolämpötila on edullisesti ainakin noin 60°C. Kun reaktiolämpötilaa lasketaan, reaktiossa tuotettavan eetterin määrää lasketaan myös, mutta niin on reaktio määrä päätetyn esteröintireaktion. Seurauksena siitä, koska pintafunktionaaliset katalyyttihelmet, jotka ovat käyttökelpoiset kyseisessä keksinnössä, voivat katalysoida esteröintiä noin 60°C lämpötilojen alapuolella, niiden selektiivisyyden etu vähenee vertailussa muiden happokatalyyttien kanssa, ja reaktiomäärät tulevat epäkäytännöllisen

hitaiksi. Suositeltavin reaktiolämpötila-alue on 60°C:sta noin 130°C; vaikka reaktio nopeutuu merkittävästi, ja todetuilla eduilla, korkeimmissa lämpötiloissa, noin 130°C yläpuolella katalyyttihelmet saattavat hajota kohtuuttomasti. Tavalliselle ammattimiehelle olisi ilmeistä käyttää kyseisen keksinnön prosessissa korkeampia lämpötiloja pintafunktionaalisille helmille, joilla on riittävä terminen stabiliteetti 130°C lämpötilan yläpuolella. Suositeltavin reaktiolämpötila on noin 70°C:sta noin 120°C, ja vielä suositeltavampi arvoalue on 80°C noin 110°C. Koska ilmakehän painetta suositellaan reaktiolle, paineita yli tai alle ilmanpaineen voidaan käyttää, ja tämä voi olla toivottavaa tietyissä tilanteissa auttamaan lämpötilan kontrolloinnissa tai reagenssin ylläpitämiseksi liuostilassa. Reagenssien ja pintafunktionaalisten katalyyttihelmien annetaan olla kontaktissa, kunnes päätetty konversioaste on saavutettu, joka on tavallisesti noin 0.25:sta noin 16 tuntiin, ja edullisesti yhdestä kahdeksaan tuntiin.

Vaikkakin esteröinti- tai transesteröintireaktio kyseisen keksinnön menetelmässä tuottaa laajan määrän reaktanttisuhteita, kuten esimerkiksi alkoholi:esteri tai happosuhdearvon noin 0.5:1:sta noin 20:1 molaarisuustasolla, voidaan suositella alkoholiylimäärää orgaanisen hapon tai esterin suhteen. Suositeltavampi alkoholi:happo tai esteri suhdearvo on noin 1:1:stä noin 15:1 molaarisella tasolla, ja vielä suositeltavampi taso on noin 2:1:sta noin 10:1 molaarisella tasolla. Alkoholi ja happo tai esteri voidaan sekoittaa pintafunktionaalisoituneiden katalyyttihelmien läsnäollessa, tai sekoittaa ja myöhemmin lisätä niiden joukkoon, tai helmet lisätään seokseen. Reaktioseos kuumennetaan reaktiolämpötilaan aikaisemmin tai myöhemmin reagenttien sekoittamiseksi tai yhdistämällä ne pintafunktionaalisoituneiden katalyyttihelmien kanssa, mutta milloin tahansa helmet, alkoholi, ja happo tai esteri ovat läsnä samanaikaisesti, ja lämpötila on 60°C tai suurempi, alkoholi:happo tai esteri suhde on suositeltavasti ainakin noin 0.5:1, ja vielä suositeltavampana ainakin noin 1:1.

Koska esteröinti on tasapainoreaktio, vesi, joka tuotetaan reaktion aikana, on edullisesti poistettavissa suosimalla esterin muodostumista. Vesi voidaan poistaa keittämällä, tislaamalla, adsorboimalla adsorptioaineella, joka on suhteellisesti ei-reaktiivinen alkoholin kanssa, orgaanisella hapolla tai esterillä, tai muilla prosesseilla, jotka ovat ilman muuta selviä alan ammattimiehille. Suositeltava menetelmä veden poistamiseksi on ylläpitää reaktiolämpötilaa veden kiehumispisteen yläpuolella tai vesiazeotrooppia palvelevassa paineessa, sitä kautta sallien veden tai vesiazeotroopin kiehua jatkuvasti.

ESIMERKIT

Seuraavat esimerkit on esitetty kuvaamaan suositeltavia suoritusmuotoja kyseiselle keksinnölle. Kaikki arvot, prosentit ja suhteet kohdistuvat painoon jollei toisin mainita, ja kaikki käytetyt reagenssit ovat hyvää kaupallista laatua, jollei toisin mainita.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön mukaisen pintasulfonoidun katalyysihartsin synteesiä.

Viiden litran kolmikaulapulloon, joka on varustettu jäähdyttimellä, mekaanisella sekoittimella ja lämpöliitännällä, lisättiin 400 g kuivaa, makrohuokoista, styreeni-20% divinyylibentseeni kopolymeerihelmiä. Tähän pulloon lisättiin 100 ml etyleenidikloridia ja 2000 g 96% rikkihappoa. Kopolymeerin annettiin paisua tässä seoksessa yhden tunnin, jonka jälkeen seosta kuumennettiin 45°C ja pidettiin tässä lämpötilassa 1.5 tuntia kopolymeerin sulfonoimiseksi. Tämän ajan päätyttyä lisättiin seokseen sammuttaja-aineena 1000 ml kylmää, tislattua vettä sulfonoinnin pysäyttämiseksi; seosta jäähdytettiin lämpötilan nousu estämiseksi yli 65°C sammuttaja-aineen, veden, lisäyksen aikana. Etyleenidikloridi poistettiin höyrytislauksella ja sulfonoitu materiaali

pestiin vedellä ja sitten metanolilla. Tällä materiaalilla oli 1.30 meq/g happokapasiteetti ja 44% kosteudenpitokapasiteetti. Tätä kyseisen keksinnön pintasulfonoitua materiaalia käsitellään alla katalyyttinä D.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön mukaisen pintasulfonoidun katalyysihartsin toista synteesiä.

Kolmilitraiseen kolmikaulapulloon varustettuna jäähdyttimellä, mekaanisella sekoittimella ja lämpöliitännällä lisättiin 200 g kuivaa, makrohuokoista, styreeni-20% divinyylibentseenikopolymeerihelmiä, 100 g jääetikkahappoa ja 2000 g rikkihappoa. Kopolymeerihelmien annetiin paisua tässä seoksessa yhden tunnin, sitten seos lämmitettiin 50°C ja pidettiin tässä lämpötilassa kaksi tuntia salliten kopolymeerin sulfonoinnin. Tämän sulfonoinnin jälkeen lisättiin 500 ml ionisoitua vettä sammuttamaan reaktio, tarpeellisella jäähdytyksellä estettiin lämpötilan kohoaminen yli 65°C. Tällä materiaalilla oli 1.15 meq/g happokapasiteetti ja 38% kosteudenpitokapasiteetti. Tätä materiaalia käsitellään alla katalyyttinä F. Allaoleva taulukko I esittää kyseisen keksinnön katalyyttien D ja F fysikaaliset ominaisuudet kolmen muun täydellisesti sulfonoidun makrohuokoisten katalyyttien (A, B ja C) kanssa ja täydellisesti sulfonoidun geelikatalyytin (E), jotka on palkattu seuraaviin esimerkkeihin tunnettua tekniikkaa olevana vertailukatalyyttinä.

Taulukko I. Katalyyttiominaisuudet

Katalyytti	Kopolymeeri Ristikytken-tätaso, p-%	Happo paino kapasiteetti meq/g	Pinta-ala m^2/g	Huokoisuus 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- Katalyytti E on geelihartsi, jolla on vain mikrohuokoisuus; se ei sisällä makrohuokoisuutta, ja sen pinta-ala on suunnilleen kuin ympyrällä, jolla on sama halkaisija kuin katalyyttihelmillä.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön prosessia sovellettuna lauriinihapon esteröintiä metanolilla.

Erotuspulloihin, jotka sisältävät 70 g sulatettua lauriinihappoa lisättiin 7 g näytteitä esikuivatuista, kooltaan (425-600 µm), vahvasti happamasta, kationinvaihtohartsikatalyytistä taulukosta I. Pullojen sisällöt kuumennettiin 110°C ja ylläpidettiin tässä lämpötilassa, sillä aikaa kun metanolia lisättiin 0.4 ml annoksin minuutissa. 110°C lämpötilaa ylläpidettiin myös liuoksen yläpuolella metanolin ja reaktiossa tuotetun veden poistamiseksi. Reaktiota seurattiin poistamalla reaktioseoksesta 3 ml näytteitä joka 30 minuutti, liuottamalla se 10 ml metanolia ja sitten titraamalla jäljelle jäänyt happo standardisoidulla natriumhydroksidi-liuoksella. Muodostuneen dimetyylieetterin määrä mitattiin vangitsemalla kaasu 2-butoksietanoliin ja mittaamalla dimetyylieetteri kaasukromatografisesti, ja vahvistettiin mittaamalla reaktiosta vapautuneen kaasun tilavuus ja käyttämällä ideaali kaasulakia tuotettujen

dimetyylieetterimoolien lukumäärän laskennassa. Kaasukromatografiatulokset näistä esteröintireaktioista on esitetty alla olevassa taulukossa II.

Taulukko II. Tulokset lauriinihapon esteröinnistä

Katalyytti	Aika 99.5% konversioon, min	Tuotettu dimetyylieetteri 99.5% konversiossa, g
A	180	3.80
B	165	3.40
C	160	1.80
D	156	1.00

Esimerkki 4

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön prosessia sovellettuna monoetyylimaleaatin esteröintiin metanolilla.

Kiintopetireaktoriin, joka sisältää 57 ml vahvasti hapanta kationinvaihto hartsikatalyyttiä taulukosta I, syötettiin jatkuvasti seosta, joka sisältää 38.89% metanolia, 59.58% monometyylimaleaattia, 0.99% dimetyylimaleaattia ja 0.32% vettä. Reaktio toistettiin jokaiselle katalyytille, ja reaktiossa tuotetun dimetyylimaleaatin ja dimetyylieetterin määrät mitattiin. Näiden reaktioiden tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa III.

Taulukko III

Katalyytti	Lämpötila	LHSV, HRS-1	Tuote Konv.%	Dimetyylieetteri tuotteessa p-%
A	60°C	0.25	99.20	0.21
D	60°C	0.25	99.20	0.06

Esimerkki 5

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön prosessia sovellettuna lauriinihapon esteröintiin n-butanolilla.

Erotuspulloihin sisältäen 70 g sulatettua lauriinihappoa lisättiin 7 g erissä esikuivattua vahvasti hapanta kationinvaihtohartsikatalyyttiä taulukosta I, seulottuna 590-840 µm kokoon. Pullon sisältö kuumennettiin 110°C ja kyseistä lämpötilaa ylläpidettiin sillä aikaa kun n-butanolia lisättiin 0.4 ml erissä minuutissa. 110°C lämpötilaa ylläpidettiin myös liuoksen yläpuolella reaktiossa muodostuneen butanolin ja veden poistamiseksi. Reaktion edistymistä seurattiin poistamalla 3 ml näytteitä reaktioseoksesta, joka 60 minuutti, liuottamalla se 10 ml butanoliin ja titraamalla liuos jäännöshapon osalta käyttäen standardisoitua nestemäistä natriumhydroksidiliuosta. Tuotetun dibutyylieetterin määrä määriteltiin mittaamalla sekä dibutyylieetterisisältö reaktiopullossa ja tisleen dibutyylieetterin sisältö kaasukromatografilla. Lauriinihapon konversio ja dibutyylieetterin määrä on esitetty alla olevassa taulukossa V.

Taulukko IV

Katalyytti	Aika min	Lauriinihappo konversio %	Dibutyylieetteri tuotettu (ppm)
A	180	97.82	260
D	180	97.90	180

Esimerkki 6

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön prosessia sovellettuna stearііnihapon esteröintiin n-butanolilla.

Esimerkki 5 menetelmää seurattiin korvaamalla lauriinihappo 70 g sulatetulla stearііnihapolla. Lämpötila mihin pullon

sisältö ja nesteen yläpuolinen höyry kuumennettiin oli 120°C. Stearinihappokonversio ja tuotetun dibutyylieetterin määrä on esitetty alla olevassa taulukossa V.

Taulukko V

Katalyytti	Aika min	Stearinihappo konversio %	Dibutyylieetteri tuotettu (ppm)
A	180	98.80	410
D	180	99.43	220

Esimerkki 7

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön prosessia sovellettuna akryylihapon esteröintiä butanolilla käyttäen jatkuvasyöttöistä, sekoitettava tankkireaktoria, joka on varustettu kiinteällä katalyyttipetillä.

Jatkuvasyöttöiseen, sekoitettavaan tankkireaktoriin sisältäen 82 g kyseisen keksinnön katalyyttiä 90°C lämpötilassa, syötettiin n-butanolin ja jääkylmää akryylihappoa, jolla suhteissa, jotka on esitetty allaolevassa taulukossa VI, kuten "BuOH:AA suhde", n-butanolin suhde akryylihappoon. Reaktion edistyessä esteröinnissä tuotettu vesi poistettiin jatkuvasti tislauksella. Akryylihapon konversion prosenttiosuutena akryylihaposta konvertoituneena butyyliakrylaatiksi, ja dibutyylieetterin tuotantomäärä määriteltiin kaasukromatograafisesti, ja selektiivisyydet laskettiin dibutyylieetterin osina laskettuna tuotetun butyyliakrylaatin miljoonasosia kohti; nämä on esitetty alla olevassa taulukossa VI.

Taulukko VI

Katalyytti	BUOH:AA suhde	Syötetty määrä (ml/h)	Akryylihappo konversio %	Selektiivisyys (ppm DBE)
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

Esimerkki 8

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön prosessia sovellettuna metyyliakrylaatin transesteröintiä n-butanolilla n-butyylimetakrylaatin muodostamiseksi. Tämä reaktio on esitetty reaktiomekanismilla:



jossa R-OH on n-butanol.

Transesteröintireaktiossa käytetty laitteisto oli jatkuvatoiminen silmukkareaktori, joka toimi avoinjärjestelmä -periaatteella, mikä tarkoittaa, että reaktion aikana tuotettu metanoli poistetaan jatkuvasti metanoli-metyylimetakrylaattiazeotrooppina. Tämä reaktori käsittää kuumennettavan, sekoitettavan, 250 ml pyöreäpohjaisen pullon varustettuna lämpötilansäätimellä, suihkuputkella kiinnitettynä 92% typpikaasulähteeseen, kuivatusputkella kiinnitettynä

pullonpohjaan, ja tislainpäällä. Kuivausputki oli järjestetty syöttämään pumppua, joka kierrätti reaktioseosta pullosta reaktiokolonnin kautta, joka sisältää katalyyttihartsia ja takaisin pulloon 200 ml annoksin minuutissa. Tislainpää sisälsi säätimen, joka salli jatkuvan automaattisen reaktioseoksen yläpuolisen azeotrooppihöyryjen annoksittaisen poiston. Reaktiokolonni sisälsi 67 g testattua katalyyttihartsia, ja pidettiin 100°C. N-butanolin ja metyylimetakrylaatin seosta, 0.83:1 alkoholi:esteri moolisuhteessa, syötettiin jatkuvasti reaktioseoksen kiertoradalle, reaktiokolonnin päästä 2 ml:n määrä minuutissa. Kyseisen keksinnön katalyytti tuotti n-butanoli 40.3% konversioprosenttiosuuden, perustuen syöttöasteeseen, ja butyylimetakrylaatin muodostumisasteen 2.3 millimoolista n-butyylimetakrylaattia katalyyttigrammaa kohti tunnissa.

Esimerkki 9

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön prosessia sovellettuna eräajo n-butyyliasetaatin transesteröintiin n-heksanolilla n-heksyyliasetaatin muodostamiseksi.

Sekoitusreaktoriin varustettuna sähköliitännällä ja kokoojalukolla lisättiin 12 g katalyyttihartsin helmiä (katalyytti F), jotka olivat olleet kuivatuksessa 12 tuntia alipaineessa 100°C. Tähän lisättiin 110 g n-heksanolia (puhtausaste 99.9%) ja reaktioseos kuumennettiin 80°C. Siinä lämpötilassa 25 g n-butyyliasetaattia (puhtaus 99%) lisättiin ja seosta kuumennettiin 120°C ja pidettiin siinä lämpötilassa kaksi tuntia sallien transesteröinnin jatkuminen. Reaktion aikana kehittynyt butanoli kerättiin kokoojalukkoon. Kahden tunnin reaktiojakson päättyessä reaktioseos jäähdytettiin ympäröivään lämpötilaan ja suodatettiin katalyyttihelmien poistamiseksi. Reagoitunut seos analysoitiin kaasukromatografisesti, ja tulokset on näytetty alla olevassa taulukossa VII.

Taulukko VII

Katalyytti	Butyyliaset. konversio%	Dibutyyli-eetteri% tuotteessa	Diheksyyli-eetteri% tuotteessa
A	87	3.11	2.97
F	86	1.79	0.59

Kuten voidaan nähdä taulukosta VII, katalyyttihartsi, joka on käyttökelpoinen kyseisen keksinnön prosessissa (F), on yllättävän ylivoimainen verrattuna täydellisesti sulfonoituihin katalyyttihartseihin, tukehduttaen eetterin muodostuksen, sillä aikaa kun ekvivalentti määrä esteriä tuotetaan.

Esimerkki 10

Tämä esimerkki esittää kyseisen keksinnön prosessia sovellettuna suoraan metakryylihapon esteröintiin n-butanolilla käyttäen jatkuvasilmukkaista, avoimen järjestelmän reaktoria, joka on esitetty esimerkissä 7. Esimerkissä 7 esitetty menetelmä toistettiin käyttäen n-butanolin ja metakryylihapon seosta, 1.2:1 alkoholi:happo moolisuhteessa, ja 134 g katalyyttihartsia reaktiokolonnissa. Jäännösolosuhteet ja tulokset on osoitettu alla olevassa taulukossa VIII.

Taulukko VIII

Katal.	Lämp. °C	Virtausas. ml/min	BuMA muod. mmol/g/h	DBE% muod. mmol/g/h	MAA% konv. steady state
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

Tämä esimerkki osoittaa yllättävän selektiivisyyden kyseiselle prosessille butyylimetakrylaatin muodostumisessa ennen dibutyylieetterin muodostumisessa. Tämä selektiivisyys on parempi suuruusjärjestyksessä kyseiselle prosessille käytettäessä hartsia F kuin tunnetulle prosessille käytettäessä täysin sulfonoitua hartsia B.

Esimerkki 11

Tämä esimerkki esittää eräajomenetelmää kyseisen keksinnön mukaiselle metakryylihapon esteröinnille n-butanolilla.

Käyttäen vastaavaa laitteistoa kuin esimerkissä 3, reaktiopullo panostettiin 152 g jäätävällä metakryylihapolla, 157 g n-butanolia ja 67.3 g katalyyttihelmiä. Reaktioseos kuumennettiin alustavasti 85°C, ja lämpötilan annettiin nousta maksimiin 95°C reaktion aikana. Reaktio toistettiin kolmesti kyseisen keksinnön katalyytillä F, ja katalyytillä C, täydellisesti sulfonoidulla tunnetulla katalyytillä. Tämän esimerkin tulokset on esitetty allaolevassa taulukossa IX.

Taulukko IX

Katalyytti	Reaktioaika h	Metakryylihappo% konversio	DBE% tuotettu
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

Jälleen nämä tulokset osoittavat, että reaktio on yllättävän selektiivinen esterituotannolle ennen dibutyylieetteriä, verrattuna täydellisesti sulfonoituihin hartseihin.

Nämä esimerkit osoittavat selvästi, että kun pintasulfo-

noitu kationinvaihtohartsi otetaan käyttöön kyseisen keksinnön esteröintiprosessiin, selvä väheneminen on havaittavissa eetterin määrässä, joka tuotetaan reaktiossa.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä esterien valmistamiseksi matalalla eetteripitoisuudella, joka käsittää orgaanisen hapon, orgaanisen happoanhydridin tai esterin yhdistämisen alkoholilla lämpötilassa ainakin noin 60°C ristikytkettyjen, vinyyliaromaattisten polymeerihelmien läsnäollessa, jotka ovat pintafunktionaalisoidut vahvasti happamilla funktionaaliryhmillä kationinvaihtokapasiteettiin 0.1:stä noin 2.5 meq/g.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että:

(a) orgaaninen happo on yhdistetty alkoholin kanssa hapon esteröimiseksi; tai

(b) orgaaninen esteri on yhdistetty alkoholin kanssa esterin transesteröimiseksi.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationinvaihtokapasiteetti on 0.1:stä 2.0 meq/g.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että helmet ovat geelipolymeerihelmiä tai makrohuokoisia polymeerihelmiä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesi, jota tuotetaan reaktiossa, poistetaan jatkuvasti prosessin aikana.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on noin 60°C:sta noin 130°C.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi ja happo, anhydridi tai esteri ovat läsnä moolisuhteessa alkoholi:happo,

alkoholi:anhydridi tai alkoholi:esteri 0.5:1 :sta noin 20:1 :een.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi sisältää yhdestä kahteenkymmeneen hiiliatomia.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen happo sisältää kahdesta kahteenkymmeneen hiiliatomia.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

(a) esterillä on happokomponentti, joka sisältää kahdesta kahteenkymmeneen hiiliatomia; ja/tai

(b) esterillä on alkoholikomponentti, joka sisältää yhdestä kahteenkymmeneen hiiliatomia.

11. Ristikytketyn, vinyyliaromaattisten polymeerihelmien käyttö, jotka ovat pintafunktionaalisoituneita vahvasti happamalla funktionaaliryhmillä kationinvaihtokapasiteetiltaan 0.1:stä noin 2.5 meq/g, esterien tuotannossa matalapitoisilla eettereillä yhdistämällä orgaanisen hapon, anhydridin tai esterin kanssa alkoholilla lämpötilassa vähintään noin 60°C ristikytketyn, vinyyliaromaattisen polymeerihelmien kanssa.

12. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 10 mukaisella menetelmällä milloin tahansa tuotetut esterit.