

公告本

修正  
85年4月1日  
補充

申請日期	83.12.21
案號	83111978
類別	B01J 23/46

中文說明書修正頁(85年4月)

A4

C4

312630

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	以銥為主成份溶液之製法及使用該溶液作為催化劑之用途
	英文	"PROCESS FOR THE PREPARATION OF AN IRIDIUM-BASED SOLUTION AND THE USE OF THE SOLUTION AS CATALYST"
二、發明 創作人	姓名	多明尼魁·諾貝爾
	國籍	法國
	住、居所	法國佛泰尼斯聖馬丁市艾里巧迪路132號
三、申請人	姓名 (名稱)	法商隆寶蘭化學公司
	國籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國考比沃市保羅杜默路25號
	代表 姓名	貝翠斯·泰瑟-賀曼

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

312630

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權  
 法 1993.12.29 93 15825

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明係有關一種以銨為主成份溶液之製法及其作為催化劑之使用。

在很多反應之型式中銨係熟知之催化劑，舉例言之，製造之目的尤其在於羧酸或羧酸酐，係於醇、醚或羧酸酯型之化合物的羧化反應中使用以銨作為主成分之催化劑系。於烯烴之加氫醛化反應中乃應用銨作為催化劑以得到醛亦已為人所知。而且，藉甲酸甲酯之同分異構化、或在木煤氣反應中可使用此催化劑產生醋酸。

藉羧基化作用產生羧酸之更特定例子，乃美國專利 US 3,772,380 所使用之催化劑系，其係以可溶或不可溶於反應媒體中之形式存在，而以銨為主成分，其中之一配位為鹵素且在共價鹵化物上（如鹵化烷）。該銨可直接以一包含鹵素之化合物形式或以一由包含該銨及鹵素之最終化合物的先驅物所構成之兩分離化合物形式而被導入反應混合物中。

然而，以工業規模實施此方法仍存在諸多缺點，誠如此專利所述般，又，更特別的是催化劑係在均勻相中實施。

首先，此專利述及催化劑之先驅物以固態形式直接導入反應媒體中，此不等於工業上的施行且係實施困難的原因所在。第1，有關固態化合物轉化成催化活性化合物造成在初始階段產率不佳且副產物的生成常增加；第2，有關溶解於反應媒體中之活性化合物的轉化無法被監控。例如，該轉化之完成不很明顯，若尚未完成，則不會導致活性下降且不是催化劑損失之原因。

## 五、發明說明(2)

更且，在所述之先驅物中發現化合物含有雜質成分，該雜質成分具有污染反應媒體之危險性或干擾反應行為。

值得注意的是，在此專利中，係於其後所使用催化劑之反應條件下進行轉化成活性化合物，亦即在非常嚴苛的條件下，因溫度及壓力很高。

因此，本發明之其中一目的係提供一種可直接使用來作為催化劑之以鉍為主成分的溶液，其可用在工業規模上，且不具有上述之缺點，無論是有關該溶液的製備或其使用。

因此，本發明可得到一種以鉍為主成分之溶液，其係在無須特別使用高壓及高溫之溫和條件下以簡單的方法實施。是故，轉化發生所需之設備乃習知設備即可，且比能夠抗高壓之設備更便宜。

而且，本發明可製備一不包含雜質成分之以鉍為主成分溶液而可使用於其後之反應中。

本發明之另一目的在於得到一濃縮的鉍溶液，此從工業角度而言乃一特別值得的優點，因其可降低一用來製備該溶液之設備大小，或降低生產活動之數目，以得到可溶解鉍化合物之預定量。

最後，本發明之目的係關於以鉍為主成分溶液之製備，當其使用來作為催化劑時具有直接活性，亦即不須初始階段。

本發明所得之此等目的及其他，係以液相使羰基化之鉍化合物在溶劑存在下、總壓 1-5 bar、且在不高於上述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明( 3 )

溶劑 (其可使反應物相接觸) 之沸點下與氫碘酸或此酸之先驅物相接觸。

而且, 本發明之目的係以銨為主成分溶液之使用 (作為催化劑), 其可藉由使用此種方法而得到。

又, 藉由如下之詳細說明及實施例可使本發明之其他優點及特徵更明確。

如上所述, 該方法係包括使用一含銨及至少一羰基型配位之錯合物 (即以銨為主成分之化合物), 舉例言之,  $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$ 。

因此, 使該以銨為主成分之化合物與氫碘酸、此酸之先驅物或其混合物相接觸。

作為可釋放氫碘酸之先驅物, 舉例言之為碘或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基碘化物。

所使用之氫碘酸可為溶液的形式或氣體的形式。

依本發明之較佳實施例, 所使用之氫碘酸為溶液的形式, 更特別的是水溶液的形式。雖然該酸之任何程度的稀釋均可適用於該方法之實施, 但, 較佳係具有酸含量 40-70% 之間。

依本發明所涉及之方法中氫碘酸之量在廣範圍內變化。

更特別係氫碘酸之酸的莫耳數相對於銨的莫耳數在 1-20 之間。

此兩種化合物係在溶劑的存在下相接觸。

只要為可溶解氫碘酸或其先驅物及所得到之以銨為主成分的化合物均可使用。但, 更特別之溶劑係選自水; 含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

$C_1-C_{10}$ 之飽和、不飽和、線性、分枝或環狀的羧酸；含  
 $C_2-C_{20}$ 之飽和、不飽和、飽和、線性、分枝或環狀羧酸的  
酯類；或，含 $C_2-C_{20}$ 之線性、分枝或環狀烷烯或烷炔類；  
此等化合物可單獨或混合使用。

溶劑之選擇較佳係決定於所得到溶液之其後應用，因此，  
舉例如若欲製備醋酸可選擇醋酸及／或醋酸甲酯；欲產  
生己二酸可使用己二酸、3-戊烯酸及／或相當的酯，或丁  
二烯。

在一十分令人驚歎及有利的方法中，據發現當以鉍為主  
成分之化合物與氫碘酸及／或一先驅物相接觸時，在非常  
溫和溫度及壓力條件下會轉化為一可溶解且具催化活性之  
化合物。

實際上，依本發明之方法係於總壓1-10 bar下實施。

依本發明之較佳實施例，總壓為1-5 bar。依本發明之  
更佳實施例，總壓為1-3 bar。

再者，該反應係在上述之壓力條件下且溫度不高於溶劑  
之沸點下實施完成。

實施本發明方法之氣氛並無限制，此乃表示對於已知的  
行為不但具有某種優點而且為一完全不能期望的現象。

事實上，根據發現轉化成為可溶解的鉍化合物可在空氣下  
實施。此乃熟悉此技藝者完全不明確者，另一方面，該鉍  
化合物在如此之條件下可轉化為可溶解的化合物，此外，  
所得到之化合物很安定。此處重申已知方法只限於在一氧  
化碳高分壓下實施，且在其製備後立即使用此種溶液，若

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

非同時。

在論述中之氣氛亦可為一氧化碳氣氛，但壓力並不能與一般所使用者相比。

而且，本發明之方法可於稀有氣體如氫氣或氮氣、在氮氣或氫氣下實施。

在上述氣體之混合物的條件下亦可實施本發明。

在轉化發生下之氣氛的選擇係以所製備溶液之其後的使用為佳，實際上，大部分之反應可使用上述之溶液作為催化劑，且須要控制氣氛，因此，對於羰基化反應，該氣體為一氧化碳，而且通常是用在加氫醛化反應。

因此，立刻使用該其後反應所需要之氣體，有利於實施本發明之反應。

本發明可得到濃縮的可溶解鉍溶液，因其含量達3%鉍，更且，重要的是如此之溶液很安定，即使在如此之濃度，而毋須貯存於特定氣氛下，諸如一氧化碳或如氮之鈍氣。

使反應物相接觸之正確操作可依熟悉此技術者所已知的任何方法實施。

因此，可將以鉍為主成分之化合物導入氫碘酸或此酸之先驅物，已知其可逆向導入實施，或同時使該兩種反應物相接觸。

再者，此兩者之其中之一及／或另一化合物可直接或分別以一種或多種上述溶劑之混合物的形式相接觸。

該製法是在除了空氣以外之氣體下實施時，這可於該等反應物相接觸之操作前或期間安裝。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

另一面對之可能性，乃適於立即使用以鉍為主成分之溶液，實施使該等反應物在空氣下相接觸之操作，然後，將所得到之溶液導入反應媒體前，藉由適於其後反應（以該溶液作為催化劑）之氣氛排除空氣以取代之。

習知係以攪拌來實施使該等反應物相接觸之操作。

應注意的是依本發明之方法可溶解所有存在之鉍。但，若所有之鉍本能轉變成可溶解的化合物恐會有其他特定的問題。事實上，在大部分之工業製程中，主要之目的並非得到最高可能的產率，而是找出生產力（利益率）及產率之折衷案。

因此，操作之期間並非關鍵，且，熟悉此技術者可根據偏好選擇製法之利益性或鉍化合物之最大溶解性，經由此指示，操作時間可在約10分鐘至20小時之間。

如先前所述及的，本發明之另一目的係有關使用該以鉍為主成分溶液作為催化劑。

依本發明之製法所得到之溶液可利於使用在反應中以作為均相催化劑。

而且，應用習知方法可使用來製備固態催化劑（擔持或未擔持）。

因此，在適於使用該催化劑之反應的擔體存在下，可能必須乾燥所得到之溶液，以獲得以鉍為主成分之粒子。更且，在上述每一階段（乾燥、含浸）後依需要接著加熱／燒結的期間，可含浸該擔體。

然而，依本發明較佳實施例，可使用該溶液作為催化劑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線



## 五、發明說明(7)

，或部分催化劑系，以實施均相反應。

依本發明所得到之該溶液可直接與反應混合物接觸，或預先處理以完全與該反應媒體相容。預先處理乃特別意指調整該溶液之某些化合物的含量，或加入該溶液中未發現的成分於該溶液中而完成該溶液之組成，或改變溶液之氣氛。

該溶液更特別地可被使用於實施羰基化作用、加氫醛化或同分異構化反應。

根據較佳之實施例，以液相且在一氧化碳的存在下利用本溶液實施羰基化反應，以得到羧酸及／或羧酸酐。應注意的是，此型之反應已為人熟知，且已揭示於許多專利及期刊中。因此，下述之反應條件僅為一般容量，不能視為用來限制本案。

使用於此型反應之反應物係選自飽和或不飽和、線性、分枝或環狀碳氫化合物。舉例言之， $C_2-C_{10}$ 烯類或炔類、 $C_1-C_{10}$ 醇類、該醇之鹵化衍生物、 $C_2-C_{20}$ 醚、 $C_3-C_{10}$ 羧酸、包含至少一個不飽和、 $C_2-C_{20}$ 、羧酸之酯以及該酯之鹵化衍生物。

習知催化劑系一方面包含以銨為主成分溶液，一方面包含較佳係選自如碘化甲烷之碘化衍生物的鹵化促進劑。

通常，該製法係包括在催化劑系及一氧化碳的存在下、 $50-300^\circ\text{C}$ 之溫度且總壓 $5-200\text{ bar}$ 下使上述之一種反應物進行反應。

通常該反應係在溶劑的存在下實施，而該溶劑更特別係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

選自使用於反應中之產物及／或反應物。

端視該反應之目的在於得到羧酸(或對等的酯)或羧酸酯，而在無水或非無水條件下實施該反應。因此，第1種情形，該反應媒條一般包含水，而此不可能是在酸酐生成物的情形下。

依本發明之催化劑溶液的較佳應用包括實施醇之羧基化作用、或對等的鹵化衍生物之羧基化作用，以形成羧酸。

在最後的情形，較佳係實施該反應時並於反應媒體中維持水含量、鹵化促進劑含量和醇含量於0以上至10%之間，又維持酯含量、對等之醇含量和所形成的羧酸含量於2至40%之間，其餘包括所形成之該酸。

具體而非限制本發明之實施例則陳述如下。

### 實施例

#### 實施例 1

本實施例係說明依本發明之製法，同時並使用醋酸作為溶劑。

將下列導入玻璃圓底燒杯中。

- \* 10克之  $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$
- \* 50克之氫碘酸於水中形成57%之溶液
- \* 290克之醋酸

加熱所得到之混合物並在空氣下攪拌、迴流( $\approx 120^\circ\text{C}$ )。

反應時間為4小時。

(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)

可得到一均相溶液。

溶於液相中之鉍以原子吸收光譜定量，觀察到所導入之鉍乃100%溶於溶液中。

在空氣中貯存所得到之溶液數個月而未觀察到沈澱。

### 實施例 2

此實施例係說明本發明之製法，同時並使用3-戊烯酸作為溶劑。

將下列導入玻璃圓底燒杯中。

\* 0.5 克之  $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$  ；

\* 1 克之氫碘酸溶於水中成為57%之水溶液。

\* 38.8克之3-戊烯酸

加熱所得到之混合物並於空氣下攪拌、迴流 ( $\approx 150^\circ\text{C}$ )。

反應時間為2.5小時。

可得到均相溶液。

溶於液相中之鉍以原子吸收光譜定量，觀察到所導入之鉍乃100%溶於溶液中。

在空氣中貯存所得到之溶液數個月而未觀察到沈澱。

### 比較例 3

本實施例係在不使用氫碘酸下實施。

將下列導入玻璃燒杯內。

\* 0.11克之  $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$  ；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(10)

\* 7.2 克之碘化甲烷；

\* 20 克之甲醇；

\* 49.5 克之醋酸。

加熱所得到之混合物並於空氣下攪拌、迴流 ( $\approx 120^{\circ}\text{C}$ )。

反應時間為 4 小時。

可得到懸濁液，過濾懸濁液，溶解於液相中之鉍以原子吸收光譜定量，觀察到只有 15% 之鉍溶於溶液中。

## 實施例 4

本實施例之目的係得自實施例 1 之催化劑溶液的應用，即甲醇羰基化作用成為醋酸。

將下列導入 Hastelloy<sup>®</sup> B2 壓力鍋 (Haynes)：

\* 得自實施例 1 之溶液 2.9 克；

\* 2.16 克之水；

\* 0.5 克之甲醇；

\* 8.6 克之醋酸甲酯；

\* 2.5 克之碘化甲烷；

\* 54.6 克之醋酸；

\* 5 bar 之一氧化碳加壓於壓力鍋。

提昇溫度至  $190^{\circ}\text{C}$ ，然後，一旦達到所需之溫度，藉由一氧化碳建立 30 bar 之總壓。

在此等條件下，以測量一氧化碳之消耗速率得知甲醇之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(11)

羧基化作用速率為 4.2 mol/h.l.。未觀察到反應物初始階段之存在(立刻完成上述之速率)。

### 實施例 5

本發明之目的係得到實施例 2 之催化劑溶液的應用，即 3-戊烯酸之羧基化作用成為己二酸。

將下列導入玻璃燒杯中。

- \* 得自實施例 2 之溶液 0.85 克；
- \* 0.87 克之水；
- \* 9.4 克之 3-戊烯酸。

將燒杯置於一以一氧化碳 5 bar 加壓之 Hastelloy<sup>®</sup> B2 壓力鍋(Haynes)中。

將溫度提昇至 185℃，然後，一旦達到所需之溫度，以一氧化碳建立 20 bar 之總壓。

在此等條件下，藉由測量一氧化碳之消耗速率得到 3-戊烯酸之羧基化作用速率為 8 mol/h.l.。未觀察到反應初始階段之存在(立刻完成上述之速率)。

### 比較例 6

本實施例係說明 3-戊烯酸之羧基化反應所得到之催化劑的使用及製法。

將下列導入玻璃燒杯中。

- \* 10.8 克之  $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$ ；
- \* 21.4 毫克之氫碘酸溶於水中成為 57% 之溶液；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(12)

\* 0.8 克之水；

\* 10.1克之3-戊烯酸。

將燒杯置於一以5 bar之一氧化碳加壓的Hastelloy<sup>®</sup>  
B2壓力鍋(Haynes)中。

將溫度提昇至185℃，然後，一旦達到所需之溫度，以一  
氧化碳建立20 bar之總壓。

在此等條件下，觀察到30分鐘之初始階段，然後藉由測  
量一氧化碳之消耗速率，測得羰基化作用之速率為4.4  
mol/h.l.。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

85/4/1  
補充 45  
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 以銱為主成份溶液之製法及使用該溶液作為催化劑之用途)

本發明之課題係一種以銱為主成分溶液之製備方法，其特徵在於，於液相中令羰基化之銱化合物在溶劑存在下、總壓為1到5巴、且溫度不超過可使該等反應物相接觸條件下上述溶劑之沸點下與氫碘酸或此酸之先驅物相接觸。

其亦有關可依此方法所得溶液作為催化劑之用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： "PROCESS FOR THE PREPARATION OF AN IRIDIUM-BASED SOLUTION AND THE USE OF THE SOLUTION AS CATALYST")

The subject of the present invention is a process for the preparation of an iridium-based solution, characterized in that a carbonylated iridium compound is brought into contact, in the liquid phase, with hydriodic acid or a precursor of such an acid, in the presence of a solvent, under a total pressure of between 1 and 5 bar and at a temperature not greater than the boiling temperature of the abovementioned solvent under the conditions under which the reactants are brought into contact.

It likewise relates to the use of the solution capable of being obtained by this process as catalyst.

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

公告本

修正  
85年4月

1. 一種製備以銻為主成份溶液之方法，其特徵在於，于液相中大氣中令羰基化之銻化合物在溶劑存在下、總壓為1-10巴、且溫度不超過可使該等反應物相接觸條件下上述溶劑之沸點下與相對銻之莫耳數在1至20間莫耳數之氫碘酸或此酸之先驅物相接觸。
2. 根據前述申請專利範圍第1項之方法，其中該反應物係於總壓為1-5巴下相接觸。
3. 根據前述申請專利範圍第2項之方法，其中總壓力為1至3巴間。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中所用氫碘酸之莫耳數相對銻之莫耳數介於1到20間。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中所用溶劑係選自水，含有1到10個碳原子之飽和、不飽和、線性、環狀或分枝的羧酸，含2到20個碳原子之飽和、不飽和、線性、環狀或分枝羧酸的酯類、含2到20個碳原子之線性、環狀或分枝的烯類或炔類，或其等之混合物。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在稀有氣體，諸如氫氣或氦氣下，亦或在氮或氬下，單獨使用此等氣體或混合物，使該等反應物相接觸。
7. 一種銻為主成份之溶液，其係依申請專利範圍第1項之方法所製得，供使用為催化劑。
8. 根據申請專利範圍第7項之銻為主成份之溶液，其作為催化劑，供進行如下化合物之羰基化反應，即：線性、環狀或分枝之 $C_2-C_{10}$ 烯類或炔類，飽和或不飽和、線性、環狀或分枝之 $C_1-C_{10}$ 醇類，該醇類之鹵化衍生物，飽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



## 六、申請專利範圍

和或不飽和、線性、環狀或分枝之 $C_2-C_{20}$ 醚類、包含至少一個不飽和度之線性、環狀或分枝 $C_3-C_{10}$ 羧酸，飽和或不飽和、線性、環狀或分枝 $C_2-C_{20}$ 羧酸之酯，以及該酯之鹵化衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂