

申請日期	90.6.12
案 號	P0114140
類 別	Co/B 13/co



574134

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用以直接合成過氧化氫之觸媒及方法
	英 文	Catalyst and process for the direct synthesis of hydrogen peroxide
二、發明 創作人	姓 名	1. 裘瑟培帕帕拉托(Giuseppe PAPARATTO) 2. 林諾達羅西歐(Rino D'ALOISIO) 3. 吉歐達諾德艾貝托(Giordano DE ALBERTI)
	國 籍	4. 羅伯度布桑尼(Roberto BUZZONI) 1. 義大利 2.- 4. 皆屬義大利
三、申請人	住、居所	1. 義大利米蘭席尼塞羅巴撒摩法撒利 7 號 2. 義大利諾瓦拉羅門汀諾街 25/E 號 3. 義大利貝斯納堤拉勾布萊恩索尼 4 號 4. 義大利托林諾聖茅洛托林尼斯四月二十五日街 72/A 號
	姓 名 (名稱)	1. 伊尼公司 (Eni S.p.A.) 2. 伊尼奇公司 (Enichem S.p.A.)
代 表 人 姓 名	國 籍	1. 義大利 2. 義大利
	住、居所 (事務所)	1. 義大利羅馬皮爾札爾依馬特泰 1 號 2. 義大利米蘭聖度納托皮薩波瑞尼 1 號
代 表 人 姓 名		1. 馬可熱那利(Marco GENNARI) 2. 馬可熱那利(Marco GENNARI)

裝

訂

線

(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
 義大利 2000年06月1日 MI 2000A 001219 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)

本發明乃有關雙金屬觸媒及利用本觸媒由氫及氧直接合成“過氧化氫”(H₂O₂)之方法。

過氧化氫乃工業上重要的化合物，廣用為織物及紙工業的漂白劑，環保領域之殺蟲劑及用於化學工業之氧化操作。

此等操作例如是利用矽酸鈦石為觸媒，使烯烴進行環氧化(歐洲專利-100,119號)，羰基化合物之銨肟化(美國專利 4,794,198號)，氮變成羥胺之氧化(美國專利 5,320,819號)及芳族烴之羥基化(美國專利 4,369,783號)。

工業上已知用錯合物兩步驟法製造 H₂O₂ 水溶液。在此製程中，先使不和水相溶之有機介質中的蔥醌(如丁基蔥醌或乙基蔥醌)進行氫化，然後用空氣氧化而得 H₂O₂，接著以水相萃取之。

此法太昂貴，因為複雜之製造設備投資額太高，例如必須分離及排放氧化所產生之副產物，而且蔥醌溶液再應用之前必須純製及再整合。

為克服此等缺點，科學家們已提出各種方法以便由 H₂ 及 O₂ 直接合成過氧化氫。此等製程通常是利用貴金屬，尤其是呈鹽或負載之金屬之形式的鉑族金屬或其混合物做為觸媒系統。

例如美國專利 4,772,458 號及 4,832,938 號記載在氫離子及溴離子之存在下，利用負載於碳上的鈀及 / 或鉑做為觸媒，以合成 H₂O₂ 水溶液之製程。欲得高濃度之

五、發明說明(2)

H_2O_2 ，通常必須用 2.5 至 10 克 / 升之酸。

利用大量的酸會使反應介質中觸媒之活性相(金屬)溶解，造成觸媒及所製之過氧化氫不穩定而有嚴重的困擾。

此外，在此等條件下，由於酸含量太高，故所得之 H_2O_2 溶液不易使用。此等製程亦在危險的條件下進行，因為 H_2 之濃度佔反應混合物之 5% 以上(甚或 17% 或以上)，那是位於 H_2/O_2 混合物之爆炸範圍內。

歐洲專利申請案 EP-492,064 號記載由氫及氧合成過氧化氫之方法，包含採用負載在鹵化樹脂(尤指溴化苯乙烯 / 二乙烯苯樹脂)上之鈀做為觸媒。

此反應係在選自硫酸，磷酸或硝酸之酸存在下，於水中進行。但依本製程，只能獲得濃度約 0.58% 之 H_2O_2 溶液。

歐洲專利申請案 EP-504,741 號記載由氫和氧合成 H_2O_2 之方法，乃利用負載於選自鉬、鋯或鎢之氧化物的酸或過量酸攜體上之鈀或鉑為觸媒。依該法所得之過氧化氫濃度不大於 1%。

美國專利 5,320,921 號記載由氫及氧合成 H_2O_2 之方法，係採用負載於不溶於水雜多酸上之鈀或鉑為觸媒。此反應係在溴離子存在下(濃度為 0.5 毫莫耳 / 升的溴化鈉)，於水中進行。所得 H_2O_2 之濃度為約 1.1%。

於是此等文獻上已知的製程之特色是低產率及低反應選擇率，所得之 H_2O_2 溶液太稀薄而不適合經濟之工業化操作。

五、發明說明(3)

本案申請者之意大利專利申請案 MI 98-A-01843 號提出利用在磺化活性炭上共負載鈮及 / 或鉑所得的觸媒，直接合成過氧化氫之方法。

如今我們發現依序並交互地分散觸媒中諸金屬成分前身於攜體上所得之雙金屬觸媒可使氫及氧反應，並可克服前述已知技藝之缺點。此項製法亦可按製程的要求及原料的取得性(如低成本的氫氣)調整觸媒的活性及選擇性，過氧化氫之濃度及氫之消耗量。

具體而言，利用此等觸媒有下列好處：

(i)可在反應介質中使用極少量的鹵化物($<10^{-4}$ 莫耳 / 升)及自由酸($H^+ < 10^{-2}$ 莫耳 / 升)。其好處是觸媒系統及所得 H_2O_2 溶液均安定，而能在氧化反應中直接使用前述溶液。只有痕量的鹵化物及酸度並不妨害直接在前述反應中之應用，因在下游製程中引入鹽或酸之可能性已最小化。

(ii)可製得合適濃度(通常為 2% 至 10% 重量)之過氧化氫溶液，以便直接及經地用於氧化製程。

(iii)可在高度安全之條件下進行反應。事實上，在氫之體積濃度 4% 以下操作，完全在惰性 H_2/O_2 混合物之爆炸範圍外。

於是，本發明乃有關依序及交互地分散觸媒中單一金屬成分之前身於攜體上而得之雙金屬觸媒，亦有關在本觸媒存在下，於含鹵化促進劑及酸促進劑之溶劑介質中，使氫和氧直接反應而合成過氧化氫之製程。

五、發明說明(4)

具體而言，用於本發明目的之觸媒的製法如下：

(a)製備觸媒系統中單一金屬成分的前身之溶液或懸浮液；

(b)使(a)所得溶液或懸浮液分散在攜體上；

(c)在一次分散操作及另次分散操作之間，以金屬之還原劑處理觸媒，並在 120-140°C 乾燥之。

在製備該觸媒時，步驟(b)及(c)可重覆一次或數次。

觸媒之金屬成分選自鉑族，較佳為鈀和鉑。

在此等觸媒中，鈀之用量通常為 0.01 至 5%重量，而鉑之用量為 0.01 至 1%重量，而鉑及鈀之原子比為 0.1/99.9 至 50/50。

較佳為鈀之用量為 0.4 至 2%重量，而鉑之用量為 0.05 至 0.5%重量，而鉑及鈀之原子比為 1/99 至 30/70。

活性成分分散在攜體之方法包含由其鹽或可溶錯合物(選自醋酸鹽，氫鹵酸鹽及硝酸鹽)之溶液進行沈澱，涵浸或吸收。

觸媒成分還原成金屬狀態之操作可利用熱處理及/或用例如氫、甲酸鈉，檸檬酸鈉之還原劑的化學處理，依技藝上熟知的製法進行之。

惰性攜體可為活性炭，二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁，沸石及技藝上熟知之其他物質。

可用於本發明目的之活性炭具有低灰分含量，表面積至少 100 米²/克，特別是表面積大於 300 米²/克者。

意大利專利申請案 MI 98-A-01843 號所述之磺化活性

五、發明說明(5)

炭亦適用於此目的。

攜體可呈粉末、微粒或顆粒之形狀。

在負載單一金屬前身之前，活性炭可先做處理，例如以蒸餾水洗，或以酸、鹼或稀氧化劑處理，例如用醋酸，氫氟酸，碳酸鈉及過氧化氫處理。

詳而言之，我們發現先使鈀，然後鉑分散於攜體上所得之觸媒較具活性，而先使鉑，然後鈀分散於攜體上所得之觸媒則較具選擇性。

本發明之觸媒特別有利於在溶液中，於鹵化促進劑及酸促進劑之存在下，由氫及氧直接合成過氧化氫。

觸媒之用量乃催化用量，通常是每升反應介質中含於觸媒中之全部金屬莫耳數有 10^{-6} 至 10^{-2} 莫耳，較佳為 10^{-4} 至 10^{-3} 莫耳。

反應溶劑包含水、 C_{1-3} 醇或其混合物。

在 C_{1-3} 醇中，依本發明之目的較佳為甲醇。在此混合物中，甲醇和水之重量比為 50/50 至 99.9/0.1，較佳為 90/10 至 99/1。

酸促進劑可為在液態反應介質中能產生氫離子(H^+)之任何物質，通常選自無機酸，如硫酸、磷酸，或選自有機酸，如磺酸。較佳為硫酸和磷酸。酸之濃度通常為每仟克溶液佔 20 至 1000 毫克，較佳為 50 至 500 毫克。

鹵化促進劑可為在液態反應介質中能產生鹵離子之任何物質。此等物質通常選自氫溴酸及其可溶於反應介質之鹽，如溴化鈉，溴化鉀，溴酸鈉或溴酸鉀。特佳為氫

五、發明說明(6)

溴酸、溴化鈉及溴化鉀。

鹵化促進劑之濃度通常為每仟克溶液中有 0.1 至 50 毫克，較佳為 1 至 10 毫克。

過氧化氫之製造乃在觸媒及促進劑存在下，有用或不用例如氮、氦或氬之惰氣，於反應介質中，使氧及氫反應而得之。

在進料中 H_2/O_2 之莫耳比為 1/2 至 1/100，較佳為 1/3 至 1/15，而且接觸液態反應介質之氣相中的氫氣濃度可方便地保持低於 4.5% 莫耳，其乃在 H_2/O_2 /惰氣混合物之爆炸範圍之外。

依本發明之實施例，反應時可利用空氣代替純氧。

反應之典型溫度範圍為 -5% 至 90°C，較佳為 2 至 50°C，而全壓力是大於大氣壓，較佳為 50 至 300 大氣壓。

本發明製程可依分分批方式進行，較佳為採用選自文獻上已知技藝之適合此目的的反應器依連續的方式進行反應。

依前述的條件可安全地製得過氧化氫，其產率係每升反應介質每小時可得 30 至 200 克的 H_2O_2 (以 100% H_2O_2 計)，對所消耗的氫氣而言，形成過氧化氫之莫耳選擇率為 60 至 90%。如此所得之過氧化氫溶液不必經昂貴的中間加工(如除酸及除溶劑之操作)而可直接用於需用 H_2O_2 之氧化製程。

本發明之方法能使反應劑高轉化率及高選擇率地轉變成 H_2O_2 ，且所得之 H_2O_2 溶液沒有酸性或只含痕量之

五、發明說明(7)

酸及 / 或鹽。

茲以非限制本發明範圍之實例對本發明做更詳盡的說明。

實例 1

觸媒之製備

(a)在裝有 90 毫升脫礦質水及 0.28 克碳酸鈉之 0.5 升玻璃燒瓶中加入 8 克粉末狀之活性炭(得自馬太松)。在室溫(20~25°C)攪拌懸浮液 10 分鐘。

接著滴入 0.101 克 H_2PtCl_6 (含 8%重量鉑)/10 毫升水之溶液。

在室溫保持懸浮液 10 分鐘，然後在水溶中加熱至 90°C。然後加入 0.76 克甲酸鈉 / 10 毫升水溶液，並在 90°C 繼續攪拌 2 小時。

冷卻至室溫，過濾懸浮液，以蒸餾水洗，直到氯化鈉消除，並在 120°C 爐中乾燥 2 小時。

(b)使如此所得的炭再懸浮於 0.4 克 Na_2CO_3 / 90 毫升水之溶液中，然後依(a)所述之步驟處理，但以 0.8 克 Na_2PdCl_4 (含 10% Pd)溶液代替 H_2PtCl_6 溶液。

在 120°C 乾燥後，得含 1%Pd 及 0.1%Pt 於活性炭上之觸媒。

實例 2

仿實例 1，但變換 Pt-Pd 沈積之順序。

在步驟(a)中採用 Na_2PdCl_4 溶液，而在步驟(b)中採用 H_2PtCl_6 溶液，用量相同。如此得含 0.1%Pt 及 1%Pd

五、發明說明(8)

於活性炭上之觸媒。

實例 3(比較例)

共沈積觸媒之製備

在裝有 0.28 克 Na_2CO_3 / 90 毫升，脫礦質水之 0.5 升玻璃燒瓶中加入 8 克粉末狀活性炭(得自馬太松，Ceca 2S/E)。

在室溫(20~25°C)攪拌所得懸浮液 10 分鐘。

接著攪拌滴入 0.101 克 H_2PtCl_6 (8%重量 Pt)及 0.80 克 Na_2PdCl_4 (10%Pd)/ 10 毫升水之溶液。

在室溫保持懸浮液 10 分鐘，然後在水溶液中加熱至 90°C 10 分鐘。然後加入 760 毫克甲酸鈉/ 10 毫升水之溶液，又在 90°C 攪拌 2 小時。

冷卻至室溫後，過濾懸浮液，以蒸餾水洗回收之活性炭，直到氯化物消除，並在 120°C 爐中乾燥 2 小時。

如此在活性炭上共沈積 Pd 及 Pt 而得含 1%Pd 及 0.1%Pt 之觸媒。

實例 4(比較例)

仿實例 3，但在製備時只用 Pd 鹽。

如此得含 1%Pd/ 活性炭之觸媒。

實例 5(比較例)

仿實例 3，但在製備時只用 Pt 鹽。

得含 1%Pt/ 活性炭觸媒。

實例 6

H_2O_2 之合成

五、發明說明(9)

採用微小型試驗工廠，包含裝有溫控系統，磁力攪拌器及反應時之壓力控制系統之壓熱釜(Hastelloy C)，可連續取出含有反應混合物之液相，可供反應於其中發生之溶劑混合液之進料系統，以及控制調節氣體進料之一系列儀器。不斷地分析進料及反應器出口之氫及氧即可偵測反應之趨勢。

轉換氫之選擇率乃分析由反應排出物中 H_2O_2 之濃度及離開反應器之 H_2 計算之。以高錳酸鉀滴定可測出 H_2O_2 濃度。

在反應器中加入 0.6 克例 1 所製觸媒及 200 克甲醇：水(95/5 重量比)溶液(其中含 6 ppm HBr 及 300 ppm H_2SO_4)。

利用含 3.6% H_2 ，10% O_2 及 86.4% N_2 之氣體混合物加壓反應器至 100 巴，不攪拌。然後開始啟動攪拌器至 800 轉/分鐘，同時連續飼入 700 標準升之相同氣體混合物(以維持壓力)及 300 克/小時組成如前之甲醇：水溶液。反應器內部溫度保持在 $6^\circ C$ 。結果列於表 1。

表 1

反應時間(小時)	H_2O_2 (%重量)	莫耳選擇率 H_2O_2 %
5	4.7	83
10	4.6	84
20	4.6	84
50	4.5	86

實例 7

五、發明說明(10)

重覆實例 6，但利用實例 2 所製之觸媒。

結果列於表 2 中。

表 2

反應時間(小時)	H ₂ O ₂ (%重量)	莫耳選擇率 H ₂ O ₂ %
5	6.5	70
10	6.6	71
20	6.4	71
50	6.6	72

實例 8

重覆實例 6，但採用實例 2 所製之觸媒，其載體為意大利專利 MI 98-A-01843 號例 1 所製之磺化炭。

結果列於表 3。

表 3

反應時間(小時)	H ₂ O ₂ (%重量)	莫耳選擇率 H ₂ O ₂ %
5	6.2	73
10	6.4	74
20	6.5	73
30	6.3	75
50	6.6	76
100	6.5	75

實例 9(比較例)

重覆例 6，但採用例 3 所製之觸媒。結果列於表 4 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(11)

表 4

反應時間(小時)	H ₂ O ₂ (%重量)	莫耳選擇率 H ₂ O ₂ %
5	4.8	75
10	4.9	76
20	4.7	77
50	4.6	77

實例 10(比較例)

重覆實例 6，但採用實例 4 所製之觸媒。

結果列於表 5 中。

表 5

反應時間(小時)	H ₂ O ₂ (%重量)	莫耳選擇率 H ₂ O ₂ %
5	0.9	35
10	0.8	37

實例 11(比較例)

重覆實例 6，但採用實例 5 所製之觸媒。

結果列於表 6 中。

表 6

反應時間(小時)	H ₂ O ₂ (%重量)	莫耳選擇率 H ₂ O ₂ %
5	1.7	22
10	1.5	25

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

四、中文發明摘要(發明之名稱：用以直接合成過氧化氫之觸媒及方法)

一種雙金屬觸媒係依序且交互地使觸媒之單一金屬成分前身分散於載體上而得；在本觸媒之存在下，於含鹵化促進劑及酸促進劑之溶劑介質中可直接由氫及氧合成過氧化氫。

英文發明摘要(發明之名稱：Catalyst and process for the direct synthesis of hydrogen peroxide)

A description follows of a bimetallic catalyst, obtained by dispersing in sequence and alternating the precursors of the single metal components of the catalyst on a carrier, and a process for the synthesis of hydrogen peroxide by the direct reaction of hydrogen with oxygen, in a solvent medium containing a halogenated promoter and an acid promoter, in the presence of said catalyst.



六、申請專利範圍

1. 一種合成過氧化氫之方法，其特徵為：在含有鹵化促進劑及酸促進劑之溶劑介質中，使氫和氧直接反應觸媒乃在載體上依序及交互負載觸媒中之單一金屬成分而得之雙金屬觸媒。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中觸媒之金屬成分選自鉑族金屬。
3. 如申請專利範圍第 2 項之製法，其中金屬為鈀及鉑。
4. 如申請專利範圍第 3 項之製法，其中觸媒含的鈀量為 0.01 至 5% 重量，而鉑量為 0.01 至 1% 重量，而鉑 / 鈀之原子比為 0.1/99.9 至 50/50。
5. 如申請專利範圍第 4 項之製法，其中觸媒含的鈀量為 0.4 至 2% 重量，而鉑量為 0.05 至 0.5% 重量，而鉑 / 鈀之原子比為 1/99 至 30/70。
6. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中載體選自活性炭，以磺基官能化之活性炭，二氧化矽，氧化鋁，二氧化矽-氧化鋁及沸石。
7. 如申請專利範圍第 6 項之製法，其中載體乃表面積至少 100 米²/克之低灰分活性炭。
8. 如申請專利範圍第 7 項之製法，其中活性炭之表面積大於 300 米²/克。
9. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中雙金屬觸媒選自：
 - (a) 製備觸媒系統中單一金屬成分前身之溶液或懸浮液；

六、申請專利範圍

- (b)使(a)所得溶液或懸浮液接序分散於載體上；
- (c)在一分散液和其他分散液之間以金屬還原劑處理觸媒，並在 120-140°C 乾燥。
10. 如申請專利範圍第 9 項之製法，其中步驟(b)及(c)可重覆一次或數次。
11. 如申請專利範圍第 9 項之製法，其中金屬之前身乃其鹽或可溶性錯合物，選自醋酸鹽，氫鹵酸鹽及硝酸鹽。
12. 如申請專利範圍第 9 項之製法，其中觸媒系統之單一金屬成分前身分散於載體上之方法是沈澱，涵浸或吸附。
13. 如申請專利範圍第 9 項之製法，其中金屬的還原反應是利用加熱及 / 或用例如氫，甲酸鈉或檸檬酸鈉之化學處理。
14. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中反應介質是選自水，C₁₋₃ 醇或其混合物。
15. 如申請專利範圍第 14 項之製法，其中醇為甲醇。
16. 如申請專利範圍第 14 項之製法，其中反應介質為醇：水依 50：50 至 99.9：0.1 重量比之混合物。
17. 如申請專利範圍第 16 項之製法，其中醇：水之重量比為 90：10 至 99：1。
18. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中鹵化促進劑乃選自能在液態反應介質中能產生鹵離子之物質。
19. 如申請專利範圍第 18 項之製法，其中鹵化促進劑乃

六、申請專利範圍

- 選自能產生溴離子之化合物，如氫溴酸及其可溶於反應介質之鹽，如鹼金屬溴化物，溴酸鈉或溴化鉍。
20. 如申請專利範圍第 19 項之製法，其中化合物乃氫溴酸，溴化鈉或溴化鉀。
21. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中鹵化促進劑之濃度是每公斤的溶液有 0.1 至 50 毫克。
22. 如申請專利範圍第 21 項之製法，其中鹵化促進劑之濃度為每公斤的溶液有 1 至 10 毫克。
23. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中酸促進劑選自能在反應介質中產生氫離子(H^+)之物質。
24. 如申請專利範圍第 23 項之製法，其中酸促進劑乃選自例如硫酸、磷酸、硝酸之無機酸或例如磺酸之有機酸。
25. 如申請專利範圍第 24 項之製法，其中酸促進劑為硫酸或磷酸。
26. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中酸促進劑之濃度為每公斤溶液有 20 至 1000 毫克。
27. 如申請專利範圍第 26 項之製法，其中酸促進劑之濃度為每公斤溶液有 50 至 500 毫克。
28. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中觸媒之用量為每升反應介質有 10^{-6} 至 10^{-2} 莫耳之全部觸媒金屬。
29. 如申請專利範圍第 28 項之製法，其中觸媒之用量為每升反應介質有 10^{-4} 至 10^{-3} 莫耳之全部觸媒金屬。
30. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中反應係在 $-5^{\circ}C$

六、申請專利範圍

至 90°C 之溫度進行。

31. 如申請專利範圍第 30 項之製法，其中反應係在 2°C 至 50°C 之溫度進行。
32. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中反應係在大於大氣壓之全壓力下進行。
33. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中反應係為 50 至 300 氣壓。
34. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中在進料中氫對氧之莫耳比為 1：2 至 1：100。
35. 如申請專利範圍第 34 項之製法，其中在進料中氫對氧之莫耳比為 1：3 至 1：15。
36. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中反應係在選自氮-氫及氫之惰氣存在下進行。
37. 如申請專利範圍第 36 項之製法，其中惰氣是氮氣。
38. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中和液態反應介質接觸之氣相中的氫氣濃度保持在低於 4.5% 莫耳。
39. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中以空氣為氧源進行反應。
40. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中反應係依批式或連續式之方式進行。
41. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中過氧化氫溶液直接用於烯烴、芳族烴、氮及羰基化合物之氧化製程，該製程中以矽酸鈦石為觸媒。
42. 一種用於製造過氧化氫之雙金屬觸媒，其乃依序且

六、申請專利範圍

交互地在載體上分散著單一金屬觸媒成分之前身而得，方法包含：

(a)製備觸媒系統之單一金屬成分的前身之溶液或懸浮液；

(b)使(a)所得溶液或懸浮液依序分散在載體上；

(c)在兩次分散操作之間，以金屬還原劑處理觸媒，並在 120-140°C 乾燥。

43. 如申請專利範圍第 42 項之觸媒，其中步驟(b)及(c)可重覆一次或數次。

44. 如申請專利範圍第 42 項之觸媒，其中觸媒之金屬成分選自鉑族金屬。

45. 如申請專利範圍第 43 項之觸媒，其中金屬為鈀及鉑。