

修正
本89年7月6日
補充

公告本

申請日期	87 年 1 月 9 日
案 號	87100255
類 別	C07C 47/00

A4
C4

467890

(以上各欄由本局填註)

民國 89 年 7 月修正

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	在包含銨及磺化三芳磷作為催化劑的含水相存在下製備醛類之方法
	英 文	Process for preparing aldehydes in the presence of an aqueous phase comprising rhodium and sulfonated triarylphosphines as catalyst
二、發明 創作人	姓 名	(1) 珊卓·鮑丹諾維克 Bogdanovic, Sandra (2) 卡爾·佛明 Frohning, Carl-Dieter (3) 赫爾瑪·巴赫曼 Bahrmann, Helmut
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國法蘭克福·武夫剛街三十五號 WolfgangstraBe 35, 60322 Frankfurt, Germany (2) 德國威東雷尼史翠路50號 RegnitstraBe 50, 46485 Wesel, Germany (3) 德國漢明肯·羅斯街四十八號 RohstraBe 48, D-46499 Hamminkeln, Germany
	三、申請人	
	姓 名 (名稱)	(1) 賽倫斯股份有限公司 Celanese GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國法蘭克福露吉爾利十四號 Lurgiallee 14, 60439 Frankfurt am Main, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 喬欽·庫格 Kruger, Joachim 艾克哈·恩克瑞 Unkrig, Ekkehard

467890

(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:
德國 1997 年 1 月 13 日 19700804.6

, ☐有 ☐無主張優先權
☒有主張優先權

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()

一種在包含銻及磺化三芳膦作為催化劑的水相之存在下製備醛類之方法。

本發明提供一種在超大氣壓中於包含銻及磺化三芳膦作為催化劑的水相之存在下使具有6至16個碳原子的烯烴化合物與氫和一氧化碳反應以製備醛類的方法。

已知可藉烯烴與一氧化碳及氫之反應而製備醛類及醇類。此反應係被氫—金屬羰所催化，較佳被周期表族V I I I之金屬者。除了工業上廣用當作催化劑金屬的鈷外，銻已經愈增加重要性。與鈷對照下，銻容許反應在低壓進行；此外，亦較利於形成直鏈正醛類，而僅附帶程度地形成異醛類。最後，使用銻催化劑時比使用鈷催化劑時明顯地減少發生烯烴被氫化成飽和烴類。

在已被引用於工業的製法中，所用的銻催化劑係為改質的氫—銻羰形式，其含有附加的配位子，若適當的話可使用過量。已經發現三級膦或亞磷酸鹽係特別適用作配位子。它們的使用可以將反應壓力減少至低於30 MPa。

然而，此製法中反應產品的分離以及均勻溶解於反應產品中的催化劑之回收會有問題。通常，反應產品係由反應混合物中蒸餾出。然而實務上，由於所形成的醛類及醇類之熱敏感性，此方法僅可用於低級烯烴之醛化，即是分子內具有高至約5個碳原子的烯烴。

長鏈烯烴或含有官能基的烯烴化合物之醛化會形成高沸點產品，而藉蒸餾不能使這些與均勻溶解的銻錯合物催化劑分離。所蒸餾的材料之熱應力導致可觀損失所要的產

五、發明說明()

品（因為稠油形成）及催化劑（因為銻錯合物的分解）。

藉使用水溶性催化劑來避免以加熱方式分離催化劑。該催化劑例如敘述於 D E - C 2 6 2 7 3 5 4 中。此處利用磺化三芳磷作為錯合物的成分而達成銻錯合物的溶解度。在此方法變體中，在醛化反應後藉分離水相和有機相而簡單地完成由反應產品中分離出催化劑，即是不需要蒸餾而因此不需要額外的熱處理步驟。此程序的又一特徵在於由熱烯烴中以高選擇性形成正醛類，而僅以非常附帶程度地形成異醛類。除了上述磺化三芳磷外，亦使用羧化三芳磷當作水溶性銻錯合物的成分。

已經發現水溶性催化劑可用於低級烯烴之醛化，尤其是乙烯及丙烯。然而若使用高級烯烴如己烯、辛烯或癸烯，則反應速率明顯地降低。當使用具有六個或較多個碳原子的烯烴時，工業規模的反應常常是不再如所期望的經濟。

在藉水溶性催化劑使高級烯烴醛化中，為了增加反應對正醛類的轉化率及／或選擇性，已經推薦添加兩親試劑（D E 3 1 3 5 1 2 7 A 1）或增溶劑（D E 3 4 1 2 3 3 5 A 1）。

依照 D E 3 1 3 5 1 2 7 A 1 及 D E 3 4 1 2 3 3 5，使用具有長鏈烷基的四級銻會獲得非常高轉化率，但是以聚乙二醇為主的非離子性物質會導致相當低的轉化率。

由 D E 3 1 3 5 1 2 7 的表 7 中可知，沒有添

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 §)

加兩親試劑藉銻及單磺化三苯膦

($3 - Ph_2PC_6H_4SO_3Na$) 將 1 - 十二烯醛化會導致 56 % 的轉化率 (實例 77) , 但是添加 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2OH$ (= "Brij 35") 會導致將轉化率減少至 37 % (實例 78) 。

依照 DE 34 12 335 (表 4) , 沒有添加增溶劑藉銻及三鈉三 (間磺苯基) 膦將己烯醛化會導致 36 % 的轉化率 (實例 10) , 但是添加 2.5 % 的三乙二醇 (實例 14) 或 5 % 的聚乙二醇 200 (實例 11) 分別給予 43.5 % 或 43 % 的轉化率。添加增溶劑的結果沒有使轉化率明顯增加, 而將增溶劑的量由 2.5 % 增加到 5 % 亦不會增加轉化率。另一方面, 添加 2.5 % 的三甲基十六基溴化銻會達成非常高的轉化率, 即 86 % 。

然而, 使用四級銻鹽當作兩親試劑或增溶劑並非沒有問題, 因這些化合物之差的生物可降解性。因此, 廢水中存在的四級銻鹽會導致廢水處理的困難。

兩親試劑及增溶劑之功能係幫助獨立相之間的質量傳遞而幫助水性催化劑相與有機相之互溶性。水性催化劑相與有機相之互溶性的增加意味有機相在水相中的溶解度增加以及水相在有機相中的溶解度增加。這樣子, 增加兩親試劑及增溶劑的用量可以將銻及水溶性膦帶入有機相中及在相分離後由有機相帶離開。

再者, 可預期的是增加水性催化劑相及有機相的互溶性, 則相分離所需要的分層將不再發生足夠的程度, 全然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 4)

是因為形成乳化液或溶液的結果。當增加兩親試劑及增溶劑的添加量時，尤其可預期對應地增加互溶性。

增加銻、水溶性磷及兩親試劑經由有機相的排放係如同減少相的不互溶性，而不宜的，因為銻、水溶性磷及兩親試劑或增溶劑應仍留在水性催化劑相中且良好的不互溶性係在醛化結束後分離有機相及水相所必需的先決條件。

鑒於上述考量，有需要一種避免上述缺點的方法，且除此之外，可在工業上簡單地實施。

此目的係由一種製備醛類的方法所達成。其包括使具有 6 至 16 個碳原子的烯性未飽和化合物與氫及一氧化碳在 20 至 170 °C 及 1 至 300 巴於包含銻及磺化三芳磷當作催化劑及 1 至 35 重量 % 的式 (1)

$R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物之水相存在下反應，式 (1) 中 R 係氫、具有 1 至 4 個碳原子的直鏈或分枝烷基或具有 1 至 4 個碳原子的羥烷基， R^1 係氫或甲基，尤其是氫，而 n 係 3 至 50 之整數。

鑒於上述 DE 34 12 335 (表 4，實例 10、14 及 11) 及 DE 31 35 127 (表 7，實例 77 及 78) 的發現，不預期添加上述量的式 (1) $R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物會導致轉化率明顯地增加，且同時就正醛類的形成而言會導致高的選擇性。

亦令人驚異地的是添加相當量至非常大量的式 (1) 化合物不會導致有機相銻及磺化三芳磷之量明顯地增加而因此增加催化劑經由有機相的排放。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 6)

此外，不預期儘管添加相當大量的式 (1) 化合物，有機相與水性催化劑相的不互溶性係高到足以確保有機相與水性催化劑相之分離。令人驚異地，不會形成難以分離的乳化液或均勻相或不能分離的溶液。

包含催化劑及式 (1) $R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物的水相之製備可依相當簡單的方式將水溶性銻鹽、磺化三芳膦及式 (1) 化合物溶於水中。適合的銻鹽是 (不要求完整性)：硫酸銻 (III)、硝酸銻 (III)、羧酸銻 (III) 如醋酸銻、丙酸銻、丁酸銻及 2-乙基己酸銻。

水相可直接用於醛化中或於反應條件下事先預形成觸媒及然後以預形成形式使用。

所用的烯烴化合物可為具有 6 至 16 個碳原子的脂族烯烴或環脂族烯烴，尤其是具有 6 至 10 個碳原子者，較佳具有 6 至 12 個碳原子的脂族 α -烯烴或環脂族烯烴，尤其是具有 6 至 10 個碳原子者。

烯烴化合物可含有一個或多個碳-碳雙鍵。碳-碳雙鍵可在末端或內部位置。較佳為烯烴化合物具有末端的碳-碳雙鍵。

α -烯烴化合物 (具有末端碳-碳雙鍵) 係烯類、烯酸烷酯、烷酸烯酯、烯基烷基醚及烯醇。

不要求完整性，可提及的 α -烯烴化合物為 1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯、2-乙基-1-己烯、苯乙烯、3-苯基-1-丙

五、發明說明 6)

烯、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、3-環己烯-1-丁烯、己-1-烯-4-醇、辛-1-烯-4-醇、醋酸3-丁烯酯、丙酸烯丙酯、烯丙基丁酸酯、4-乙烯環己烯、7-辛烯酸正丙酯、7-辛烯酸、5-己烯醯胺、1-甲氧基-2,7-辛二烯及3-甲氧基-1,7-辛二烯。

更適合的烯烴化合物之例子是二異丁烯、三丙烯、octol或dimersol(丁烯之二聚合產品)、四丙烯、環己烯、二環戊二烯、丙烯性、環狀或雙環萜烯如月桂油烯、萆烯及萃烯。

爲了本發明之目的，磺化三芳磷係含有一個或二個磷原子的磷，其每個磷原子具有三個芳基，其中芳基係相同或不同且各係苯基、萘基、聯苯基、苯萘基或聯萘基，尤其是苯基、聯苯基或聯萘基，而芳基係直接或經由 $-(CH_2)_x-$ 基連接至磷原子，其中 x 係1至4之整數，尤其是1至2，較佳1，且其含有至少三個 $-(SO_3)M$ 基，其中 M 係相同或不同且各係 H 、鹼金屬離子、銨離子、四級銨離子、1/2鹼土金屬離子或1/2鋅離子，尤其是鹼金屬離子、銨離子或四級銨離子，較佳爲鹼金屬離子。 $-SO_3M$ 基通常當作取代基位於芳基上及給予三芳磷必需的水溶性。

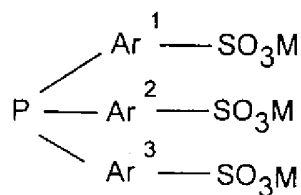
作爲含有一個磷原子的磺化三芳磷，較佳爲使用式(2)化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

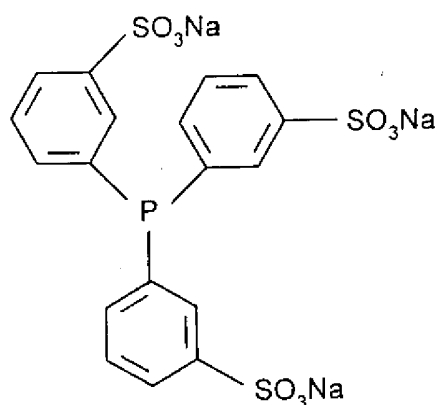
五、發明說明()



其中 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 係相同或不同且各係苯基或萘基，尤其是苯基，而 M 係相同或不同，尤其是相同，且各係鹼金屬離子、銨離子、四級銨離子或 1 / 2 鹼土金屬離子或 1 / 2 鋅離子，尤其是鹼金屬離子、銨離子或四級銨離子，較佳為鹼金屬離子，特佳為鈉離子。

三鈉三（間磺苯基）磷係特別適合當作磺化三芳磷。此三（間磺苯基）磷的三鈉鹽含有一些量的單磺化及二磺化之化合物及少量的對應之磷氧化物，由於它係由三苯磷之磺化所製備。

三鈉三（間磺苯基）磷係對應於下式：



該含有二個磷原子的磺化三芳磷例如可含有一基

$-(\text{CH}_2)_x - \text{Ar} - \text{Ar} - (\text{CH}_2)_x -$ ，其中 x 係 1

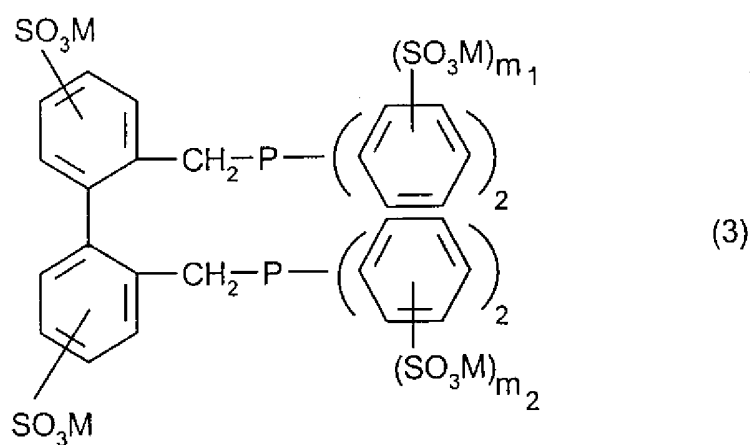
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 §)

至 4 之整數，尤其是 1 至 2，較佳 1， $A_r - A_r$ 係聯苯基或聯萘基， $-(CH_2)_x-$ 基係經由一鍵，在各案例中位於連接二芳基的芳基-芳基鍵 $A_r - A_r$ 之鄰位，且係經由另一鍵連接至磷原子，該磷原子在各案例中更帶有二個相同或不同的芳基，尤其是苯基。這些含有二個磷原子的三芳基磷係具有至少三個 $-SO_3M$ 基，尤其是 4 至 8 個 $-SO_3M$ 基，其中 M 係如上定義。 $-SO_3M$ 通常位於基 $-(CH_2)_x - A_r - A_r - (CH_2)_x -$ 的芳基上及另外兩個連接至磷原子的芳基上。

該含有二個磷原子的磺化三芳磷之例子是（不要求完整性）由下式（3）及（4）所代表：



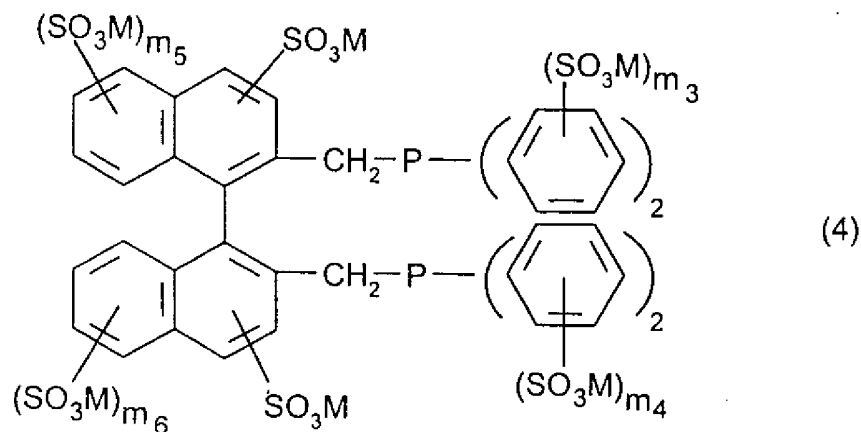
（3）中， m_1 及 m_2 各自獨立係 0 或 1，式（3）化合物含有三至六個 $-SO_3M$ 基。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

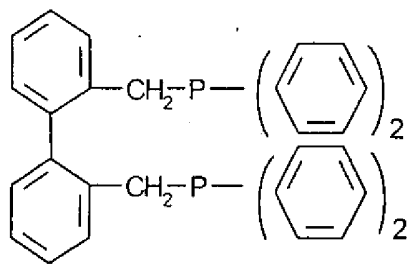
訂

五、發明說明 ()

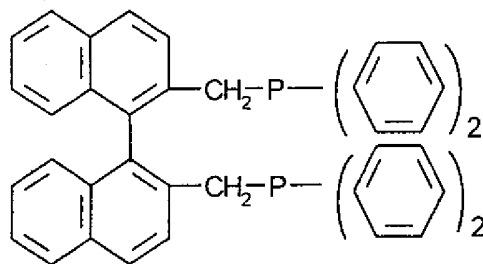


(4) 中， m_3 、 m_4 、 m_5 及 m_6 各自獨立係0或1，式(4)化合物含有四至八個 $-SO_3M$ 基。

因為化合物(3)及(4)係由對應的不含 $-SO_3M$ 基之式(3a)及(4a)之磷的磺化所製備得，



(3a)



(4a)

它們通常以含有不同數目的 $-SO_3M$ 基之混合物或化合物形式所獲得。因此，具有例如三個 $-SO_3M$ 基的式(3)或(4)化合物亦含有僅具二個 $-SO_3M$ 基的化合物以及具四或五個 $-SO_3M$ 基的化合物。具有例如五個 $-SO_3M$ 基的式(3)或(4)化合物通常亦含有僅具三或四個 $-SO_3M$ 基的化合物以及具六或七個 $-SO_3M$ 基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

的化合物。

式(3)化合物具有最大值為六個 $-SO_3M$ 基，式(4)化合物具有最大值為八個 $-SO_3M$ 基。

為此緣故，通常使用具有不同數目的 $-SO_3M$ 基之式(3)或(4)之混合物或化合物。

上述磺化三芳磷由於它們的磺酸根基而具有在水中的溶解性，其足以進行此本發明方法。

包含銻及式(2)化合物當作催化劑及式(1)化合物的水相之通常用量係每莫耳烯烴化合物有 2×10^{-6} 至 5×10^{-2} 莫耳，尤其是 5×10^{-5} 至 5×10^{-2} 莫耳，較佳 1×10^{-4} 至 1×10^{-3} 莫耳的銻。

銻的用量係視要被醛化的烯烴化合物之類型而定。雖然較低的催化劑濃度係可行的，但是在某些情況中可證明它們係不特別適合的，因為反應速率可能太低而因此不足夠經濟的。催化劑濃度可高至 1×10^{-1} 每莫耳烯烴化合物，但是比較高的銻濃度無給予特別利益。

包含銻及式(2)磺化三芳磷當作催化劑及式(1) $R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物的水相通常係以相對於烯烴化合物10:1至1:10的體積比使用，尤其是5:1至1:5，較佳2:1至1:2。

所用銻及磺化三芳磷之莫耳比為1:5至1:2000。

若使用含有一個磷原子的磺化三芳磷，例如式(2)化合物，銻及磺化三芳磷係通常以1:10至1:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(1)

1000的莫耳比使用，尤其是1：50至1：200，較佳1：80至1：120。

若使用含有二個磷原子的磺化三芳磷（例如式（3）或式（4）化合物），銻及磺化三芳磷係通常以1：5至1：100的莫耳比使用，尤其是1：5至1：50，較佳1：8至1：15。

水相含有20至2000 ppm的銻。若使用含有一個磷原子的磺化三芳磷，例如式（2）化合物，則在大部分案例中使用一含有100至1000 ppm，尤其200至500 ppm，較佳300至400 ppm的銻之水相。

若使用含有二個磷原子的磺化三芳磷，例如式（3）及／或（4）化合物，則在大部分案例中使用一含有20至500 ppm，尤其30至150 ppm，較佳40至100 ppm的銻之水相。

要被反應的烯烴之類型可到某一程度亦影響式（1） $R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物的用量。

若所用的烯烴化合物在各案例中為具有6至8個碳原子的脂族 α -烯烴或環脂族烯烴，則已頻常發現於含有10至50重量%，尤其20至40重量%的式（1）化合物之水相存在下係適合進行反應。

若所用的烯烴化合物在各案例中為具有9至12個碳原子的脂族 α -烯烴或環脂族烯烴，則已頻常發現於含有30至70重量%，尤其50至60重量%的式（1）化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

五、發明說明(2)

合物之水相存在下係適合進行反應。

若所用的烯烴化合物為戊烯，則已經常發現於含有 5 至 35 重量%，尤其 8 至 30 重量%的式(1)化合物之水相存在下適當地進行反應。

關於此點，為了完整性可提及式(1)

$R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物，其中 R 係氫、具有 1 至 4 個碳原子的鏈或分枝烷基或具有 1 至 4 個碳原子的羥烷基，尤其是氫、具有 1 至 2 個碳原子的烷基或具有 1 至 3 個碳原子的羥烷基，較佳為氫、甲基、羥甲基或羥丙基，及 R^1 係氫或甲基，尤其是氫，係為溶於水中足量的物質。

可留意此點的是式(1)化合物中 R^1 為氫者係令人特別感興趣的。

不要求任何完整性，可提及的式(1)化

$R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物係式

$H(OCH_2CH_2)_nOH$ 之聚乙二醇，具有平均分子量約 200 (PEG 200)、400 (PEG 400)、600 (PEG 600) 或 1000 (PEG 1000)，或式 $CH_3(OCH_2CH_2)_nOH$ 化合物，具有平均分子量約 350 (M 350)、500 (M 500) 或 750 (M 750)，或式 $CH_3CHOHCH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ 化合物，具有平均分子量約 300 (300 PR)、450 (450 PR)、600 (600 PR) 或 1000

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

(1000 PR)，尤其是具有平均分子量約400 (PEG 400) 及600 (PEG 600) 的聚乙二醇，具有平均分子量為500 (M 500) 的式 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物，或具有平均分子量為450 (450 PR) 及600 (600 PR) 的式 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2(\text{OCH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ 化合物。

爲了本發明之目的，PEG 200 係式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 聚乙二醇之混合物，其中 n 係 3 至 6 之整數，PEG 400 係式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 聚乙二醇之混合物，其中 n 係 7 至 10 之整數，PEG 600 係式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 聚乙二醇之混合物，其中 n 係 11 至 16 之整數，及 PEG 1000 係式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 聚乙二醇之混合物，其中 n 係 15 至 30 之整數。這些混合物在各案例中可指定爲對應的平均分子量約200 (PEG 200)、約400 (PEG 400)、約600 (PEG 600) 或約1000 (PEG 1000)。

爲了本發明之目的，M 350 係式 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物之混合物，其中 n 係 5 至 9 之整數，M 500 係式 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物之混合物，其中 n 係 9 至 13 之整數，及 M 750 係式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物之混合物，其中 n 係 12 至 20 之整數。這些混合物在各案例中可指定為對應的平均分子量約 350 (M 350)、約 500 (M 500) 或約 750 (M 750)。

為了本發明之目的，300 PR 係式

$\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物之混合物，其中 R 係 β -羥丙基 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2-$ 及 n 係 6 至 9 之整數，450 PR 係式 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物之混合物，其中 R 係 β -羥丙基 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2-$ 及 n 係 8 至 14 之整數，600 PR 係式

$\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物之混合物，其中 R 係 β -羥丙基 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2-$ 及 n 係 12 至 20 之整數，及 1000 PR 係式 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物之混合物，其中 R 係 β -羥丙基 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2-$ 及 n 係 18 至 26 之整數。這些混合物在各案例中可指定為對應的平均分子量約 300 (300 PR)、約 450 (450 PR)、約 600 (600 PR) 或約 1000 (1000 PR)。

在許多案例中已經發現可用式

$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 聚乙二醇當作式 (1) 化合物，其中 n 係 3 至 50 之整數，尤其是 4 至 30，較佳 5 至 20，特佳 6 至 12。

亦已經發現可用式 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物 (單醚) 當作式 (1) 化合物，其中 R 係甲基或 β -羥丙

五、發明說明(5)

基而 n 係 3 至 50 之整數，尤其是 4 至 30，較佳 5 至 20。

亦可以使用式 (1) 化合物的任何混合物，即是聚乙二醇、聚乙二醇醚（單醚）及聚乙二醇二醚。

反應係於氫及一氧化碳之存在下進行。氫對一氧化碳的莫耳比係選自寬廣的範圍，而其通常是 1 : 10 至 10 : 1，尤其是 5 : 1 至 1 : 5，較佳 2 : 1 至 1 : 2，特佳 1.2 : 1 至 1 : 1.2。若所用的氫與一氧化碳之莫耳比為 1 : 1 或約 1 : 1，則方法係特別簡單的。

在許多案例中，在溫度 50 至 150℃，尤其 100 至 140℃，係足以進行反應。

在許多案例中，已發現可用 100 至 200 巴，尤其是 20 至 150 巴，較佳 30 至 80 巴之壓力來進行反應。

反應期間，必須確保良好混合有機相、水相及一氧化碳／氫。達成此，例如可將有機相及水相強烈攪拌及／或泵循環。有機相通常包括烯烴化合物、所製得的醛類以及少量的水相，而水相通常包括銻、磺化三芳膦、式(1)化合物、水及少量的有機相。

關於此點，可留意的事實是，反應條件，尤其是銻濃度、壓力及溫度亦依所要醛化的烯烴化合物之類型而定。比較反應性的烯烴化合物需要低的銻濃度、低壓及低溫。對照下，相當少反應性的烯烴化合物需要較高的銻濃度、較高的壓力及較高的溫度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

若使用 α - 烯烴化合物則可特別成功地進行方法。然而，其它含內碳 - 碳雙鍵的烯烴化合物亦可具有良好的反應結果。

反應完成後，減壓以去除醛化混合物的一氧化碳及氫，而若適當的話在冷卻後，藉相分離由包含催化劑及式 (1) 化合物的水相中分離出反應產品。

包含催化劑及式 (1) 化合物的水相可回到本發明的作業中，及處理含有反應產品的有機相，例如藉分餾蒸餾。

可以連續或逐批地進行方法。

以下實例用以說明本發明而非用作限制。

實驗部分：

1. 1 - 己烯之醛化

實例 1 a) (實例 1 b) 的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

I 催化劑相之製備及預形成

將 60 毫克 (0.233 毫莫耳) 醋酸銻 (III) 溶於 39 毫升三鈉三 (間磺苯基) 膦 (Na-TPTS) 的 0.6 M 水溶液 (相當於銻對配位子的 1:100 之莫耳比) 及 21 毫升脫氣蒸餾水中，及於氮氣流下引入 200 毫升鋼製高壓釜中。於 25 巴的合成氣壓 ($\text{CO} / \text{H}_2 = 1 / 1$) 下在 125 °C 加熱此催化劑溶液 3 小時並攪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

拌，溶液成為黃色。

I I 醛化

經由一上流 200 鋼製高壓釜使用稍微超壓於 30 巴的反應壓力及 125℃ 將 30 毫升 (240 毫莫耳) 1-已烯加到 I 的預形成催化劑溶液中。烯烴對銻的比例係 1039:1。啟動磁攪拌器以開始醛化反應。在 3 小時的反應期間，溫度保持在 125℃ 及藉手動添加合成氣將反應壓力保持恒定於 ±2 巴的壓力帶中。在經過 3 小時後，停止攪拌及加熱，將高壓釜冷卻到 40 至 50℃，及在分液漏斗中使上層產品相與催化劑相分離。將產品相及催化劑相秤重。藉氣相層析術及 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 光譜來測量產品相的組成，及由組成物中測量醛化產品的產率及正庚醛對異庚醛的比例。在吸收樣品後，使用石墨爐原子吸收光譜藉元素分析來測量有機相的銻含量。醛化產品的產率係 31.2%，而 n (正) / i s o (異) 比例係 98:2。有機相含有 < 0.05 ppm 的 Rh。(表 1 中的實例 1a))

實例 1 b)

I 催化劑相之製備及預形成

將 60 毫克 (0.233 毫莫耳) 醋酸銻 (III) 溶於 39 毫升三鈉三 (間磺苯基) 膦 (Na-TPTS) 的 0.6 M 水溶液中，及於攪拌下添加 21 毫升脫氣聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

乙二醇 400 ((P E G 400) (發熱!))。於氮氣流下將此催化劑相引入 200 毫升鋼製高壓釜中且於 25 巴的合成氣壓 ($C O / H_2 = 1 / 1$) 下在 125 °C 加熱 3 小時並攪拌。

I I 醛化

使用類似於實例 1 a) 之方法，將 30 毫升 (240 毫升) 的 1 - 己烯加到 I 的預形成催化劑溶液內。使用類似於實例 1 a) 之方法在 125 °C 於 30 巴合成氣下進行醛化。藉氣相層析術及 $^1H - NMR$ 光譜來測量產品相的組成，及由組成物測量轉化率及選擇性。醛化產品的產率係 82.6 %，而 n / i s o 比例係 96 : 4。有機相含有 < 0.5 p p m 的 R h (表 1 中的實例 1 b))。

實例 1 c) (實例 1 d) 的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

重複實例 1 a)，例外的是醛化反應中採用 50 巴的反應壓力。3 小時反應後，如上述分離出及分析產品相。醛化產品的產率係 39.2 %，而 n / i s o 比例係 97 : 3。有機相含有 < 0.03 p p m 的 R h (表 1 中的實例 1 c))

實例 1 d)

重複實例 1 b) 之程序，即催化劑相由 60 毫克醋酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)

銻 (I I I)、39 毫升三鈉三 (間磺苯基) 膦 (N a - T P P T S) 的 0 . 6 M 水溶液及 21 毫升脫氣聚乙二醇 400 ((P E G 400) 所構成。預形成條件係相等的。但是，醛化反應中採用 50 巴的反應壓力。3 小時反應後，如上述分離及分析產品相。醛化產品的產率係 94 . 7 %，而 n / i s o 比例係 89 : 11。有機相含有 0 . 08 p p m 的 R h (表 1 中的實例 1 d))

實例 1 e) (實例 1 f) 的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

重複實例 1 a)，例外的是醛化反應中採用 80 巴的反應壓力。3 小時反應後，如上述分離出及分析產品相。醛化產品的產率係 36 . 2 %，而 n / i s o 比例係 96 : 4。有機相含有 < 0 . 5 p p m 的 R h (表 1 中的實例 1 e))

實例 1 f)

重複實例 1 b) 之程序，即催化劑相由 60 毫克醋酸銻 (I I I)、39 毫升三鈉三 (間磺苯基) 膦 (N a - T P P T S) 的 0 . 6 M 水溶液及 21 毫升脫氣聚乙二醇 400 (P E G 400) 所構成而在上述條件下預形成。但是，醛化反應中採用 80 巴的反應壓力。3 小時反應後，如上述分離出及分析產品相。醛化產品的產率係 93 . 5 %，而 n / i s o 比例係 79 : 21。有機相含

五、發明說明(20)

有 0.39 ppm 的 Rh (表 1 中的實例 1 f))

實例 1 g) 至 1 p)

以類似方法來進行 1-己烷的兩相醛化之更進一步的實例 1 g) - 1 p)。將表 1 中所示的聚乙二醇 200、400 或 600 (PEG 200、PEG 400 或 PEG 600) 或烷基乙氧化物 (Genapol T 250: 含有 26 個乙氧單元的聚乙二醇十四基醚) 量加到 60 毫克醋酸銻 (III) 在 39 毫升三鈉三(間磺苯基)膦 (Na-TPPTS) 的 0.6 M 水溶液之溶液中, 用脫氣蒸餾水使溶液總體積成為 60 毫升, 及以類似於實例 1 a) 方法預形成, 如實例 1 a) 所述添加 30 毫升 1-己烯後, 於表 1 中所示的反應壓力下進行醛化反應。反應條件、醛化產品的產率及其它分析資料以及有機相的銻含量係摘錄於表 1 中。

實例 1 p) (實例 1 g)、1 n) 及 1 o) 的比較實驗, 沒有添加聚乙二醇)

於實例 1 p) 中, 使用 Genapol T 250®

$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{26}OH$ 、一含有 26 個乙氧基單元的乙氧化醇及一具有 12 個碳原子的烷基鏈當作添加劑以代替聚乙二醇 200、400 或 600, 及以尋常方式將預形成催化劑溶液。在添加 30 毫升 (240 毫莫耳) 1-己烯後, 如實例 1 c) 中所述進行醛化。當反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 21)

完成後，獲得暗褐色溶液，而此不會（如 D E 3 1 3 5 1 2 7 所已經預期者）分離成有機相及極性催化劑相。冷卻給予淡黃色黏滯反應物料，其中即使 2 4 小時後也沒有形成產品相。不能藉氣相層析術分析反應產品。根據合成氣的消耗，轉化率經計算約 4 5 %。（如實例 1 p）證明具有相當長烷基鏈的乙氧化醇，如市場上當作非離子界面活性劑用者，係不適用於兩相醛化之進行。實例 1 a）至 1 p）的反應條件及分析資料係摘錄於下表中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (22)

表 1 : 1 - 己烯之醛化

恒定條件：T = 125 °C，240 毫莫耳的烯烴，催化劑

相的總體積 = 60 毫升

所用的醋酸銻 (I I I) 之重量 = 60 毫克；

Na - T P P T S / Rh 比例 = 100 / 1；

烯烴 / Rh 比例 = 1039 / 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

實例	1-己烯 [毫莫耳]	添加劑			壓力 [巴]	反應時 間[分鐘]	產率 [%]	n/iso ²	Rh[ppm] ³
		類型	量 [毫升]	重量%					
1a)	240				30	180	31.2	98:2	<0.05
1b)	240	PEG 400	21	35	30	180	82.6	94:6	<0.5
1c)	240				50	180	39.2	97:3	n.d.
1d)	240	PEG 400	21	35	50	180	94.7	89:11	0.08
1e)	240				80	180	36.2	96:4	<0.5
1f)	240	PEG 400	21	35	80	180	93.5	79:31	0.39
1g)	240	PEG 400	9	16	50	180	70.9	95:5	0.05
1h)	240	PEG 400	12	21	50	180	80.0	93:7	0.19
1j)	240	PEG 400	15	26	50	180	91.2	93:7	1.4
1l)	240	PEG 400	18	30	50	180	92.3	91:9	0.44
1m)	240	PEG 400	21	35	50	180	94.2	91:9	0.29
1n)	240	PEG 400	9	16	50	180	79.5	95:5	0.1
1o)	240	PEG 400	9	16	50	180	78.1	94:6	0.3
1p)	240	PEG 400	9	16	50	180	n.d.	n.d.	n.d. ⁸
1q)	240	PEG 1000 ⁹	9	16	50	180	77.8	95:5	0.4

中華民國 88. 8. 11

五、發明說明 (23)

- ¹ 基於催化劑相的添加劑之重量 %
- ² 正庚醛對 2 - 甲基己醛 (異庚醛) 的比例
- ³ 有機相的銻含量
- ⁴ $PEG 200 = H(OCH_2CH_2)_nOH$;
N = 5 至 7 ;
- ⁵ $PEG 400 = H(OCH_2CH_2)_nOH$;
n = 7 至 10 ;
- ⁶ $PEG 600 = H(OCH_2CH_2)_nOH$;
n = 11 至 16
- ⁷ $Genapol T250 = C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$;
n = 26
- ⁸ 沒有發生相分離
- n . d . = 未測量或，於實例 1 p) 中，未可測量得
- ⁹ $PEG 1000 = H(OCH_2CH_2)_nOH$; n = 15 至 30

2 . 1 - 辛烯之醛化

實例 2 a)(實例 2 b)的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

I 催化劑相之製備及預形成

將 60 毫克 (0 . 233 毫莫耳) 醋酸銻 (III)
溶於 39 毫升三鈉三 (間磺苯基) 膦 (Na - TPPTS
) 的 0 . 6 M 水溶液 (相當於銻對配位子的 1 : 100 之
莫耳比) 及 21 毫升脫氣蒸餾水中，及於氮氣流下引入
200 毫升鋼製高壓釜中。於 25 巴的合成氣壓 (CO /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

五、發明說明 24)

$H_2 = 1 / 1$) 下在 $125^\circ C$ 加熱此催化劑溶液 3 小時並攪拌，溶液成為黃色。

I I 醛化

經由一上流 200 鋼製高壓釜使用稍微超壓於 30 巴的反應壓力及 $125^\circ C$ 將 37.7 毫升 (240 毫莫耳) 的 1-辛烯加到 I 的預形成催化劑溶液中。烯烴對銨的比例如前係 1039 : 1。啟動磁攪拌器以開始醛化反應。反應期間保持溫度在 $125^\circ C$ 及藉手動添加合成氣將反應壓力保持恒定於 ± 2 巴的壓力帶中。3 小時後，停止攪拌器及加熱，將高壓釜冷卻到 40 至 $50^\circ C$ ，在 30 至 60 分鐘的沈降時間後，於分液漏斗中藉相分離而使上層產品相與催化劑相分離。將產品相及催化劑相秤重。藉氣相層析術及 ^1H-NMR 光譜來測量產品相的組成；及由組成物測量轉化程度及選擇性。在吸收樣品後，使用石墨爐原子吸收光譜藉元素分析來測量有機相的銨含量。醛化產品的產率係 9.1%，而 n (正) / i s o (異) 比例係 98 : 2。有機相含有 < 0.05 ppm 的 Rh。(表 2 中的實例 2 a))

實例 2 b)

I 催化劑相之製備及預形成

將 60 毫克 (0.233 毫莫耳) 醋酸銨 (I I I) 溶於 39 毫升三鈉三 (間磺苯基) 膦 (Na - T P P T S

五、發明說明 25)

) 的 0.6 M 水溶液中，及於攪拌下添加 21 毫升脫氣聚乙二醇 400 ((P E G 400) (發熱!))。於氮氣流下將此催化劑相引入 200 毫升鋼製高壓釜中且於 25 巴的合成氣壓 ($\text{CO} / \text{H}_2 = 1 / 1$) 下在 125 °C 加熱 3 小時並攪拌。

I I 醛化

使用類似於實例 2 a) 之方法，在 30 巴及 125 °C 將 37.7 毫升 (240 毫升) 的 1-辛烯加到 I 的預形成催化劑溶液內。使用類似於實例 2 a) 之方法進行醛化反應。3 小時後，停止攪拌器及加熱，將高壓釜冷卻到 40 至 50 °C，在 30 至 60 分鐘的沈降時間後，於分液漏斗中藉相分離而使上層產品相與催化劑相分離。將產品相及催化劑相秤重及如上述分析產品相的組成。醛化產品 (正-及異-壬醛，及微量的壬醇及壬酸) 的產率係 58.9 %，而正壬醛對 2-甲基辛醛的比例係 92 : 8。有機相含有 < 0.5 ppm 的 Rh。(表 2 中的實例 2 b))

實例 2 c) (實例 2 d 的比較實驗，沒有添加式 (1) 化合物)

重複實例 2 a) 之程序，但是醛化反應中採用 50 巴的反應壓力。在 3 小時的反應時間後，如上述分離出及分析產品相。醛化產品的產率係 7.6 %，而 n / i s o 比

五、發明說明(26)

例係 95 : 5。有機相含有 $< 0.03 \text{ ppm}$ 的 Rh。(表 2 中的實例 2 c))

實例 2 d)

重複實例 2 b) 之程序，但是醛化反應中採用 50 巴的反應壓力。在 3 小時的反應時間後，如上述分離出及分析產品相。醛化產品的產率係 78.9%，而 n / i s o 比例係 90 : 10。有機相含有 0.2 ppm 的 Rh。(表 2 中的實例 2 d))

實例 2 e) (實例 2 f 的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

重複實例 2 a) 之程序，即是催化劑相之組成及預形成條件係相等的。但是醛化反應中採用 80 巴的反應壓力。在 3 小時的反應時間後，如上述分離出及分析產品相。醛化產品的產率係 7.9%，而 n / i s o 比例係 95 : 5。有機相含有 $< 0.5 \text{ ppm}$ 的 Rh。(表 2 中的實例 2 e))

實例 2 f)

重複實例 2 b) 之程序，即催化劑相由 60 毫克醋酸鉍 (I I I)、39 毫升三鈉三(間磺苯基)膦 (Na - T P P T S) 的 0.6 M 水溶液及 21 毫升脫氣聚乙二醇 400 所構成。預形成條件係相等的。但是，醛化反應中採用 80 巴的反應壓力。在 3 小時的反應時間後，如上述

五、發明說明(27)

分離出及分析產品相。醛化產品的產率係 76.2%，而 $n/i/s/o$ 比例係 85:15。有機相含有 0.04 ppm 的 Rh (表 2 中的實例 2 f))

實例 2 g) 至 s)

以類似方法來進行 1-辛烯 (亦見表 2) 的兩相醛化之更進一步的實例 2 g) 至 2 s)。將表 2 中所示的聚乙二醇 400、三乙二醇、乙氧化醇 (M 350, 450 PR) 或 Brij 35®

($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2OH$) 量加到 60 毫克醋酸鉍 (III) 在 39 毫升三鈉三(間磺苯基)膦 (Na-TPPTS) 的 0.6 M 水溶液之溶液中。若催化劑溶液的體積少於 60 毫升，則用脫氣蒸餾水使溶液總體積成為 60 毫升。用類似於實例 2 a) 方法來預形成催化劑溶液。在添加 37.7 毫升的 1-辛烯後，於所示的反應壓力下進行醛化反應。醛化產品的產率及有機相的鉍含量係摘錄於表 2 中。

實例 2 l)

(類似於 DE 31 35 127 的實例 78 之比較實驗，但是使用 Na-TPPTS 代替 三苯膦單磺酸鈉 ($3-Ph_2PC_6H_5SO_3Na$) (Na-TPPMS) 及使用 1-辛烯代替 1-十二烯。

以類似於 DE 31 35 127 的實例 78) 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

方法來進行實例 21)，即是使用相同比例的起始物質，但是用 1-辛烯當作烯烴。在包含 46 毫克醋酸銻 (III)、1.04 克 Brij 35® ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2OH$)，相當於添加劑對銻的 5:1 比例，0.87 毫升的 0.6 M 三鈉三(間磺苯基)膦 (Na-TPPTS) 溶液，相當於 TPPTS 對銻的 3:1 比例，及 60 毫升的緩衝溶液 $pH = 10$ ($KHCO_3 - KOH$) 的催化劑相之預形成後，將 21.2 毫升 (135 毫莫耳) 的 1-辛烯依尋常方式引入及在 50 巴的反應壓力進行醛化。將反應物料冷卻至 25°C 給予褐色、強烈發泡、混濁反應溶液，其不再分離成兩相，即使延長靜置後。用 20 毫升戊烷萃取所有帶黃色的反應物料可分離有機相部分。藉氣相層析分析所測得的轉化程度係 22.8% (表 2 中的實例 21))

實例 2m) (用 Brij 35® 代替 PEG 400 的比較實驗)

重複實例 21)，但是現在使催化劑溶液包含 46 毫克醋酸銻 (III)、30.0 克 Brij 35® 及 29 毫升的 0.6 M 三鈉三(間磺苯基)膦 (Na-TPPTS) 溶液，相當於 TPPTS 對銻的 100:1 之比例，及預形成。隨後，將 21.2 毫升 (135 毫莫耳) 的 1-辛烯依尋常方式引入及在 50 巴的反應壓力進行醛化。冷卻後，此醛化批料給予檸檬黃色糊，其無展現相分離。用戊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(29)

烷萃取係不成功的。(表2中的實例2m)

實例2l)及2m)顯示Brig 35®與TPPTS之組合係不適用於兩相醛化，因為在醛化反應之後原始的水相與有機相不會發生相分離。

實例2k)

重複實例2m)，但是用相同量的PEG 400代替30.0克Brij 35®。與2m)對照之下，相分離發生在此醛化批料之情形中。在分離出有機相之後，藉氣相層析術測量醛化產品的產率。其是90.2%。n/i s o比例是82:18。(表2中的實例2k))。

實例2p)用混合的式 $\text{CH}_3[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)]_5\text{OH}$ (Hoechst的商品名稱M41/40, MW約1000)之比較實驗

重複實例2b)，但是用相同量的式 $\text{CH}_3[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)]_5\text{OH}$ (Hoechst AG的商品；稱為M41/40, 分子量約1000克/莫耳)。在分離出有機相後，藉氣相層析術測量醛化產品的產率。其是23.0%。n/i s o比例是82:8。(表2中的實例2p))。實例2p)證明具有20%聚丙二醇比率的混合二醇之結果比純聚乙醇差。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(80)

表 2：1-辛烯之醛化

恒定條件：T = 125 °C，催化劑相的總體積 = 60 毫

升，烯烴 / Rh 比例如所示，1-烯烴的量如所示：

TPPTS / Rh 比例如示：

Rh (III) a C₃ 量所示

實例	1-辛烯	Rh	辛烯:	P:Rh	添加劑			壓力	t	產率	n/iSo ²	Rh[ppm] ¹
	[毫莫耳]	[毫莫耳]	Rh		類型	量[毫升]	重量%	[巴]	[分鐘]	[%]		
2a)	240	0.233	1039	100:1	—	—	—	30	180	9.1	98:2	<0.05
2b)	240	0.233	1039	100:1	PEG400	21ml	35	30	180	58.9	92:8	<0.5
2c)	240	0.233	1039	100:1	—	—	—	50	180	7.6	95:5	n.d.
2d)	240	0.233	1039	100:1	PEG400	21ml	35	50	180	78.9	90:10	0.2
2e)	240	0.233	1039	100:1	—	—	—	80	180	7.9	95:5	<0.5
2f)	240	0.233	1039	100:1	PEG400	21ml	35	80	180	62.9	83:17	0.11
2g)	240	0.233	1039	100:1	PEG400	30ml	44	30	180	87.5	82:18	n.d.
2h)	240	0.233	1039	100:1	PEG400	39ml	50	30	180	80.7	87:13	0.06
2j)	240	0.116	1039	100:1	PEG400	30ml	61	50	180	88.8	79:21	n.d.
2k)	240	0.174	710	100:1	PEG400	30g	44	50	180	90.2	82:18	0.74
2l)	240	0.174	710	3:1	Brij 35 ⁴	1.04g	1.6	50	180	22.8	77:23	n.d.
2m)	240	0.174	710	100:1	Brij 35 ⁴	30.0g	40	50	180	n.d.	n.d.	n.d.
2n)	240	0.233	1039	100:1	M350 ⁵	21ml	34	30	180	59.2	91:9	n.d.
2o)	240	0.233	1039	100:1	M350 ⁵	21ml	34	50	180	63.1	89:11	n.d.
2p)	240	0.233	1039	100:1	M41/40 ⁶	21ml	33	50	180	23.0	92:8	n.d.
2q)	240	0.233	1039	100:1	450PR ⁷	21ml	34	50	180	69.0	88:12	n.d.
2r)	240	0.233	1039	100:1	TriEG ⁸	21ml	35	50	180	58.9	89:11	n.d.
2s)	240	0.233	1039	100:1	TriBG ⁹	3.3g	5	50	180	11.0	95:5	n.d.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 §1)

¹ 基於催化劑相的添加劑之重量 %

² 正壬醛對 2 - 甲基辛醛的比例

³ 有機相的銻含量

⁴ 含有約 2 3 個環氧單元

$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$ 的聚氧乙烯月桂基醚 ;

在二實驗中，沒有發生相分離

⁵ $M350 = CH_3(OCH_2CH_2)_nOH$;

$n = 5 \text{ to } 9$,

⁶ $M41/40 = CH_3[(OCH_2CH_2)_4$

$(OCH_2CHCH_3)]_nOH$;

$n = 5 \text{ to } 5$;

⁷ $450PR = CH_3CHOHCH_2$

$(OCH_2CH_2)_nOH$;

$n = 8 \text{ to } 14$;

⁹ $TriEG = \text{三乙二醇}H(OCH_2CH_2)_3OH$;

$n.d = \text{未測量或，於實例 2 l) 及 2 m) 中未可測量得}$

3 . 1 - 辛烯之兩相醛化的系列實例

實例 3 a) 至 3 i) (水性催化劑相的再使用)

以 1 - 辛烯之兩相醛化進行一系列的實驗，其中催化劑相總共使用八次，以便證明可再使用催化劑相而不損害催化活性。使用類似於實例 2 f) 之方法進行第一實例。在 3 小時的醛化時間後，將高壓釜冷卻至 50 °C，及藉一

五、發明說明 \$2)

浸入醛化產品內及末端在相界上的上升管，使用稍微超壓將上層有機相由高壓釜移送到一接收器高壓釜內。實例 3 b) 至 3 i) 各使用先前實例的催化劑相來進行，各案例中將 37.7 毫升 1 - 辛烯依尋常方式加到催化劑相中，如上述進行醛化反應及分離出有機相。

反應條件、所達成的產率、n / i s o 比例及有機相的鉻含量係摘錄於表 3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 §3)

表 3 : 1 - 辛烯之醛化，重複使用催化劑相

恒定條件：T 125 °C，240 毫莫耳的烯烴，

配位子：T P P T S，催化劑相的總體積 = 60 毫升，

所用的醋酸銻 (I I I) 之重量 = 60 毫克；

T P P T S / R h 比例 = 100 / 1；

烯烴 / R h 比例 = 1039 / 1

實例	1-辛烯	Rh	添加劑			壓力 [巴]	t [分鐘]	產率 [%]	n/iSo ²	Rh[ppm] ³
	[毫莫耳]		類型	量[毫升]	重量% ¹					
3a)	240	0.233	PEG400	21	35	80	180	65.74	85:15	<0.03
3b)	240	0.233	PEG400	21	35	80	180	63.3	86:14	0.08
3c)	240	0.233	PEG400	21	35	80	180	61.3	86:14	0.07
3e)	240	0.233	PEG400	21	35	80	180	63.0	86:14	0.05
3f)	240	0.233	PEG400	21	35	80	180	69.5	85:15	0.04
3g)	240	0.233	PEG400	21	35	80	180	61.5	86:14	0.04
3h)	240	0.233	PEG400	21	35	80	180	76.2	85:15	0.04
3I)	240	0.233	PEG400	21	35	80	180	54.1	89:11	0.04

¹ 基於催化劑相的添加劑之重量 %

² 正壬醛對 2 - 甲基辛醛 (異壬醛) 的比例

³ 有機相的銻含量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 §4)

4 . 4 - 乙 烯 環 己 烯 之 醛 化

實例 4 a) (實例 4 b) 至 4 c) 的 比 較 實 驗 , 沒 有 添 加 聚 乙 二 醇)

I 催 化 劑 相 之 製 備 及 預 形 成

使用類似於實例 1 a) 之方法來製備及預形成催化劑相。

I I 醛 化

如上述將 31 . 3 毫升 (240 毫莫耳) 4 - 乙 烯 環 己 烯 加 到 預 形 成 的 催 化 劑 溶 液 中 , 及 於 80 巴 反 應 壓 力 和 125 °C 進 行 醛 化 反 應 。 相 分 離 後 , 依 尋 常 方 式 分 析 產 品 相 。 醛 化 產 品 的 產 率 係 60 . 8 % , 而 n / i s o 比 例 係 97 : 3 。 有 機 相 含 有 0 . 03 p p m 的 R h 。 (表 4 中 的 實 例 4 a))

實 例 4 b)

催 化 劑 相 由 60 毫 克 醋 酸 鉍 (I I I) 、 39 毫 升 的 0 . 6 M 三 鈉 三 (間 磺 苯 基) 膦 (N a - T P P T S) 溶 液 、 11 毫 升 脫 氣 聚 乙 二 醇 400 及 10 毫 升 脫 氣 水 所 製 成 且 如 上 述 預 形 成 。 如 上 述 , 將 31 . 3 毫 升 (240 毫 莫 耳) 4 - 乙 烯 環 己 烯 加 到 預 形 成 的 催 化 劑 溶 液 中 , 及 於 80 巴 反 應 壓 力 和 125 °C 進 行 醛 化 反 應 。 僅 150 分 鐘 後 完 成 反 應 。 相 分 離 後 , 分 析 產 品 相 。 醛 化 產 品 的 產 率 係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 §5)

96.7%，而 *n* / *i* *s* *o* 比例係 94 : 6。有機相含有 0.19 ppm 的 Rh。（表 4 中的實例 4 b））

實例 4 c)

催化劑相由 60 毫克醋酸銻（III）、39 毫升的 0.6 M 三鈉三（間磺苯基）膦（Na-TPTS）溶液、5 毫升脫氣聚乙二醇 400 及 16 毫升脫氣水所製成且如上述預形成。如上述，將 31.3 毫升（240 毫莫耳）4-乙烯環己烯加到預形成的催化劑溶液中，及於 80 巴反應壓力和 125 °C 進行醛化反應。僅 2.5 小時後完成反應，如常完成相分離及分析產品相。醛化產品的產率係 92.3%，而 *n* / *i* *s* *o* 比例係 95 : 5。有機相含有 0.15 ppm 的 Rh。（表 4 中的實例 4 c））

實例 4 d)

重複實例 4 c），例外的是醛化反應中採用 50 巴的壓力及增加反應時間至 3 小時。醛化產品的產率係 87.6%，而 *n* / *i* *s* *o* 比例係 97 : 3。有機相含有 0.03 ppm 的 Rh。（表 4 中的實例 4 d））

實例 4 e)

用類似於實例 4 a 之方法製成及預形成催化劑相。如上述，將 31.3 毫升（240 毫莫耳）4-乙烯環己烯加到預形成的催化劑溶液中，及於 50 巴反應壓力和

五、發明說明 \$6)

125℃進行醛化反應。直到已經過500分鐘，醛化反應仍未完成，如常完成相分離及分析產品相。醛化產品的產率係82.5%，而n/i s o比例係98:2。有機相含有0.04ppm的Rh。(表4中的實例4e)。

實例4f)

用類似於實例4c)之方法製成及預形成催化劑相。如上述，將31.3毫升(240毫莫耳)4-乙烯環己烯加到預形成的催化劑溶液中，及於50巴反應壓力和125℃進行醛化反應。4小時後完成反應，如常完成相分離及分析產品相。醛化產品的產率係95.8%，而n/i s o比例係97:3。有機相含有<0.03ppm的Rh。(表4中的實例4f))。實例4a)至4f)的反應條件及分析資料係摘錄於以下表4中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(37)

表4：4-乙炔環己烯之醛化

恒定條件：T = 125℃，240毫莫耳的烯烴，所用的醋酸銨(III)之重量 = 60毫克；

TPPTS/Rh比例 = 100/1；

烯烴/Rh比例 = 1039:1

實例	1-烯烴 [毫升耳]	Rh Cat. [毫莫耳]	烯烴: Rh	添加劑			P [巴]	t [分鐘]	產率 [%]	n/iSo ²	Rh[ppm] ¹
				類型	[毫升]	重量% ¹					
4a)	31.3	0.233	1039	—	—	—	80	180	60.8	97:3	0.03
4b)	31.3	0.233	1039	PEG400	11	19	80	120	96.7	94:6	0.19
4c)	31.3	0.233	1039	PEG400	5	9	80	150	92.3	95:5	0.15
4d)	31.3	0.233	1039	PEG400	5	9	50	180	87.6	97:3	0.03
4e)	31.3	0.233	1039	—	—	—	50	492	82.5	98:2	0.04
4f)	31.3	0.233	1039	PEG400	5	9	50	240	95.8	97:3	<0.03

¹基於催化劑相的添加劑之重量%

²3-(環己烯基)丙醛對分枝醛類的比例

³有機相的銨含量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 §8)

5 . 1 - 癸烯之醛化

實例 5 a) (實例 5 b) 的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

I 催化劑相之製備及預形成

將 60 毫克 (0 . 233 毫莫耳) 醋酸銻 (I I I) 溶於 39 毫升三鈉三 (間磺苯基) 膦 (N a - T P P T S) 的 0 . 6 M 水溶液 (相當於銻對配位子的 1 : 100 之莫耳比) 及 21 毫升脫氣蒸餾水中，及於氮氣流下引入 200 毫升鋼製高壓釜中。於 25 巴合成氣壓 (C O / H₂ = 1 / 1) 下在 125 °C 加熱此催化劑溶液 3 小時並攪拌，溶液變成強烈黃色。

I I 醛化

經由一上流 200 鋼製高壓釜使用稍微超壓於 30 巴的反應壓力及 125 °C 將 45 . 5 毫升 (240 毫莫耳) 的 1 - 癸烯加到預形成的催化劑溶液中。烯烴對銻的比例係 1039 : 1。類似於先前實例在 30 巴合成氣壓進行醛化反應。3 小時後，停止攪拌器及加熱，將高壓釜冷卻到 40 至 50 °C，及在分液漏斗中藉相分離而使上層產品相與催化劑相分離。將產品相及催化劑相秤重。如上述分析產品相的組成。醛化產品的產率係 1 . 9 %，而 n / i s o 比例係 100 : 0。有機相含有 < 0 . 03 p p m 的 R h。(表 5 中的實例 5 a))

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

結

五、發明說明 (9)

實例 5 b)

用類似於實例 1 b) 之方法製成及預形成催化劑相。如上述，將 95.5 毫升 (240 毫莫耳) 1-癸烯加到預形成的催化劑溶液中，及於 30 巴反應壓力和 125 °C 進行醛化反應。相分離後，分析產品相。

醛化產品的產率係 19.1%，而 n / i s o 比例係 93 : 7。有機相含有 < 0.03 ppm 的 Rh。(表 5 中的實例 5 b))

實例 5 c) (實例 5 d) 的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

重複實例 5 a) 之程序，例外的是醛化反應中採用 80 巴的反應壓力。3 小時的反應時間後，如上述分離出及分析產品相。醛化產品的產率係 2.7%，而 n / i s o 比例係 94 : 6。有機相含有 < 0.03 ppm 的 Rh。(表 5 中的實例 5 c))

實例 5 d)

重複實例 5 b) 之程序，例外的是醛化反應中採用 80 巴的反應壓力。3 小時的反應時間後，如上述分離出及分析產品相。醛化產品的產率係 43.0%，而 n / i s o 比例係 87 : 13。有機相含有 0.26 ppm 的 Rh。(表 5 中的實例 5 d))。

實例 5 a) 至 5 d) 的反應條件及分析資料係摘錄於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 40)

以下表 5 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

表 5 : 1 - 癸烯之醛化

恒定條件 : $T = 125^{\circ}\text{C}$, 240 毫莫耳的烯烴 ,

所用的醋酸鉍 (I I I) 之重量 = 60 毫克 ;

T P P T S / R h 比例 = 100 / 1 ;

烯烴 / R h 比例 = 1039 : 1

實例	1-癸烯 [毫莫耳]	Rh cat [毫莫耳]	烯烴: Rh	添加劑			壓力 [巴]	t [分鐘]	產率 [%]	n/iSo ²	Rh[ppm] ³
				類型	添加劑 [毫升]	添加劑 重量% ¹					
5a)	240	0.233	1039	—	—	—	30	180	1.9	100:0	<0.03
5b)	240	0.233	1039	PEG400	21	35	30	180	19.1	93:7	<0.03
5c)	240	0.233	1039	—	—	—	80	180	2.7	94:6	<0.03
5d)	240	0.233	1039	PEG400	21	35	80	180	43	87:13	0.26

¹基於催化劑相的添加劑之重量%²正十一醛對 2 - 甲基癸醛 (異癸醛) 的比例³有機相的鉍含量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(42)

6. 1-十二烯之醛化

實例 6 a) (實例 6 b) 的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

用類似於實例 1 a) 之方法製成及預形成催化劑相。如上述，將 53.3 毫升 (240 毫莫耳) 1-十二烯加到預形成的催化劑溶液中，及於 30 巴反應壓力和 125 °C 進行醛化反應 3 小時。相分離後，分析產品相。醛化產品的產率係 0%。有機相含有 < 0.03 ppm 的 Rh。(表 6 中的實例 6 a))

實例 6 b)

以類似於實例 1 b) 之方式製成催化劑及如上述預形成。如上述，將 53.3 毫升 (240 毫莫耳) 1-十二烯加到預形成的催化劑溶液中，及於 30 巴反應壓力和 125 °C 進行醛化反應 3 小時。相分離後，分析產品相。醛化產品的產率係 9.2%，而 n/i s o 比例為 87:13。有機相含有 < 0.5 ppm 的 Rh。(表 6 中的實例 6 b))

實例 6 c) (實例 6 d) 的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

以類似於實例 1 a) 之方法製備及預形成催化劑相。如上述，將 53.3 毫升 (240 毫莫耳) 1-十二烯加到預形成的催化劑溶液中，及於 30 巴反應壓力和 125

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

五、發明說明 43)

℃ 進行醛化反應 3 小時。相分離後，分析產品相。醛化產品的產率係 $< 1\%$ 。由於低的產率，所以不能測量 n/i 比例。有機相含有 $< 0.5 \text{ ppm}$ 的 Rh 。(表 6 中的實例 6 c))

實例 6 d)

以類似於實例 1 b) 之方式製成催化劑相及如上述預形成。如上述，將 53.3 毫升 (240 毫莫耳) 1-十二烯加到預形成的催化劑溶液中，及於 30 巴反應壓力和 125℃ 進行醛化反應 3 小時。相分離後，分析產品相。

醛化產品的產率係 13.0%，而 n/i 比例係 75:25。有機相含有 0.03 ppm 的 Rh 。(表 6 中的實例 6 d))

實例 6 e)

催化劑相由 60 毫克醋酸鉍 (III)、21 毫升的 0.6 M 三鈉三 (間磺苯基) 膦 (Na-TPTS) 水溶液及 39 毫升 PEG 400 所製成及經預形成。此處，TPTS 對鉍的比例係 54:1。於 80 巴反應壓力和 125℃ 進行醛化反應 3 小時。相分離後，分析產品相。醛化產品的產率係 76.4%，而 n/i 比例係 72:28。有機相含有 0.52 ppm 的 Rh 。(表 6 中的實例 6 e))

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 44)

實例 6 f)

催化劑相由 60 毫克醋酸銻 (I I I)、15.5 毫升的 0.6 M 三鈉三 (間磺苯基) 膦 (N a - T P P T S) (9.32 毫莫耳) 水溶液及 40 毫升 P E G 400 所製成及經預形成。此處，T P P T S 對銻的比例係 40 : 1。於 50 巴反應壓力和 125 °C 進行醛化反應 3 小時。相分離後，分析產品相。醛化產品的產率係 59.0 %，而 n / i s o 比例係 76 : 24。有機相含有 0.08 p p m 的 R h。(表 6 中的實例 6 f)。

實例 6 a) 至 6 f) 的反應條件及分析資料係摘錄於以下表 6 中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

終

五、發明說明(45)

表6：1-十二烯之醛化

恒定條件：T = 125°C，240毫莫耳的烯烴，

所用的醋酸鉍(III)之重量60毫克；TPPTS/Rh比例如所示；

烯烴/Rh比例：

實例	1-癸烯 [毫莫耳]	Rh cat [毫莫耳]	添加劑			P:Rh	P [巴]	t [分鐘]	產率 [%]	n/iso ²	Rh[ppm] ³
			類型	量[毫升]	重量% ¹						
6a)	240	0.233	—	—	—	100:1	30	180	0	n.d.	<0.05
6b)	240	0.233	PEG400	21	35	100:1	30	180	9.2	87.13	<0.5
6c)	240	0.233	—	—	—	100:1	80	180	<1	n.d.	<0.5
6d)	240	0.233	PEG400	21	35	100:1	80	180	13	75.25	0.03
6e)	240	0.233	PEG400	39	63	54:1	80	180	76.4	72.28	0.52
6f)	240	0.233	PEG400	40	70	40:1	50	180	59	76.24	0.08

¹基於催化劑相的添加劑之重量%

²正十三醛對2-甲基十二醛(異十三醛)的比例

³有機相的鉍含量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

四、中文發明摘要 (發明之名稱：在包含銨及磺化三芳膦作為催化劑的)
含水相存在下製備醛類之方法

本發明提供一種製備醛類之方法，其係藉使具有 6 至 16 個碳原子的烯性未飽和化合物與氫及一氧化碳在 20 至 170 °C 及 1 至 300 巴於包含銨及磺化三芳膦作為催化劑及 10 至 70 重量 % 的式 (1)

$R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物之水相存在下反應，其中 R 係氫、具有 1 至 4 個碳原子的直鏈或分枝烷基或具有 1 至 4 個碳原子的羥烷基， R^1 係氫或甲基，而 n 係 3 至 50 之整數。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Process for preparing aldehydes in the presence of an aqueous phase comprising rhodium and sulfonated triarylphosphines as catalyst

The present invention relates to a process for preparing aldehydes by reacting an olefinically unsaturated compound having from 6 to 16 carbon atoms with hydrogen and carbon monoxide at from 20 to 170°C and from 1 to 300 bar in the presence of an aqueous phase comprising rhodium and sulfonated triarylphosphines as catalyst and from 10 to 70% by weight of a compound of the formula (1) $R(OCH_2CH_2)_nOR^1$, where R is hydrogen, a straight-chain or branched alkyl radical having from 1 to 4 carbon atoms or a hydroxyalkyl radical having from 1 to 4 carbon atoms, R^1 is hydrogen or a methyl radical and n is an integer from 3 to 50.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

中華民國 88 年 3 月 11 日
核准 88.3.11

六、申請專利範圍

附件一 (A) :

第 87100255 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 3 月修正

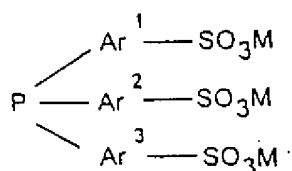
1. 一種製備醛類之方法，其包括使具有 6 至 16 個碳原子的烯性未飽和化合物與氫及一氧化碳在 20 至 170℃ 及 1 至 300 巴於包含銻及磺化三芳磷當作催化劑及 10 至 70 重量% 的式 (1)

$R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物之存在下反應，式 (1) 中 R 係氫、具有 1 至 4 個碳原子的直鏈或分枝烷基或具有 1 至 4 個碳原子的羥烷基， R^1 係氫或甲基，而 n 係 3 至 30 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的烯性未飽和化合物係 $C_6 - C_{16}$ 脂族烯烴或 5 至 6 圓環烯烴。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的烯性未飽和化合物係具有 6 至 12 個碳原子的脂族或環脂族 α -烯烴。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的磺化三芳磷係式 (2) 化合物



其中 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 係相同或不同且各係苯基或萘基，而 M 係相同或不同且各係鹼金屬離子。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的磺化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

六、申請專利範圍

三芳磷係磺化三苯磷。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所用的磺化三芳磷係三鈉三（間磺苯基）磷。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中水相的用量係相當於每莫耳烯烴化合物有 2×10^{-6} 至 5×10^{-2} 莫耳。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所用的銻與式(2)磺化三芳磷之莫耳比係 1 : 10 至 1 : 1000。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所用的銻與式(2)磺化三芳磷之莫耳比係 1 : 50 至 1 : 200。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中當使用式(2)磺化三芳磷時，水相含有 100 至 1000 ppm 的銻。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中當使用式(2)磺化三芳磷時，水相含有 200 至 500 ppm 的銻。

12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中當使用式(2)磺化三芳磷時，水相含有 300 至 400 ppm 的銻。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中一具有 6 至 8 個碳原子的脂族 α -烯烴或環脂族烯烴係於含有 10 至 50 重量%的式(1)化合物之水相存在下反應。

14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中一具有 6 至 8 個碳原子的脂族 α -烯烴或環脂族烯烴係於含有 20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

32

六、申請專利範圍

至 40 重量% 的式 (1) 化合物之水相存在下反應。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中一具有 9 至 12 個碳原子的脂族 α -烯烴或環脂族烯烴係於含有 30 至 70 重量% 的式 (1) 化合物之水相存在下反應。

16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中一具有 9 至 12 個碳原子的脂族 α -烯烴或環脂族烯烴係於含有 50 至 60 重量% 的式 (1) 化合物之水相存在下反應。

17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的式 (1) 化合物係一種式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的聚乙二醇，其中 n 係 3 至 30 之整數。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的式 (1) 化合物係一種式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的聚乙二醇，其中 n 係 4 至 30 之整數。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的式 (1) 化合物係一種式 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物，其中 R 係甲基或 β -羥丙基及 n 係 3 至 30 之整數。

20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的式 (1) 化合物係一種式 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 化合物，其中 R 係甲基或 β -羥丙基及 n 係 4 至 30 之整數。

21. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應係在 50 至 150 $^{\circ}\text{C}$ 進行。

22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應係在 100 至 140 $^{\circ}\text{C}$ 進行。

23. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應係在

(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

20 至 150 巴進行。

24. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中反應係在 30 至 80 巴進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

修正
本89年7月6日
補充

公告本

申請日期	87 年 1 月 9 日
案 號	87100255
類 別	C07C 47/00

A4
C4

467890

(以上各欄由本局填註)

民國 89 年 7 月修正

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	在包含銨及磺化三芳磷作為催化劑的含水相存在下製備醛類之方法
	英 文	Process for preparing aldehydes in the presence of an aqueous phase comprising rhodium and sulfonated triarylphosphines as catalyst
二、發明 創作人	姓 名	(1) 珊卓·鮑丹諾維克 Bogdanovic, Sandra (2) 卡爾·佛明 Frohning, Carl-Dieter (3) 赫爾瑪·巴赫曼 Bahrmann, Helmut
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國法蘭克福·武夫剛街三十五號 WolfgangstraBe 35, 60322 Frankfurt, Germany (2) 德國威東雷尼史翠路50號 RegnitstraBe 50, 46485 Wesel, Germany (3) 德國漢明肯·羅斯街四十八號 RohstraBe 48, D-46499 Hamminkeln, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 賽倫斯股份有限公司 Celanese GmbH
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 賽倫斯股份有限公司 Celanese GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國法蘭克福露吉爾利十四號 Lurgiallee 14, 60439 Frankfurt am Main, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 喬欽·庫格 Kruger, Joachim 艾克哈·恩克瑞 Unkrig, Ekkehard

五、發明說明 (22)

表 1 : 1 - 己烯之醛化

恒定條件：T = 125 °C，240 毫莫耳的烯烴，催化劑

相的總體積 = 60 毫升

所用的醋酸鉍 (I I I) 之重量 = 60 毫克；

Na - T P P T S / Rh 比例 = 100 / 1；

烯烴 / Rh 比例 = 1039 / 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

實例	1-己烯 [毫莫耳]	添加劑			壓力 [巴]	反應時 間[分鐘]	產率 [%]	n/iso ²	Rh[ppm] ³
		類型	量	重量%					
			[毫升]						
1a)	240				30	180	31.2	98:2	<0.05
1b)	240	PEG 400	21	35	30	180	82.6	94:6	<0.5
1c)	240				50	180	39.2	97:3	n.d.
1d)	240	PEG 400	21	35	50	180	94.7	89:11	0.08
1e)	240				80	180	36.2	96:4	<0.5
1f)	240	PEG 400	21	35	80	180	93.5	79:31	0.39
1g)	240	PEG 400	9	16	50	180	70.9	95:5	0.05
1h)	240	PEG 400	12	21	50	180	80.0	93:7	0.19
1j)	240	PEG 400	15	26	50	180	91.2	93:7	1.4
1l)	240	PEG 400	18	30	50	180	92.3	91:9	0.44
1m)	240	PEG 400	21	35	50	180	94.2	91:9	0.29
1n)	240	PEG 400	9	16	50	180	79.5	95:5	0.1
1o)	240	PEG 400	9	16	50	180	78.1	94:6	0.3
1p)	240	PEG 400	9	16	50	180	n.d.	n.d.	n.d. ⁸
1q)	240	PEG 1000 ⁹	9	16	50	180	77.8	95:5	0.4

中華民國 88 年 8 月 11 日

五、發明說明 (23)

¹ 基於催化劑相的添加劑之重量 %

² 正庚醛對 2 - 甲基己醛 (異庚醛) 的比例

³ 有機相的銻含量

⁴ $\text{PEG 200} = \text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$;

$n = 5$ 至 7 ;

⁵ $\text{PEG 400} = \text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$;

$n = 7$ 至 10 ;

⁶ $\text{PEG 600} = \text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$;

$n = 11$ 至 16

⁷ $\text{Genapol T250} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$;

$n = 26$

⁸ 沒有發生相分離

$n . d . =$ 未測量或，於實例 1 p) 中，未可測量得

⁹ $\text{PEG 1000} = \text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}; n = 15$ 至 30

2 . 1 - 辛烯之醛化

實例 2 a)(實例 2 b)的比較實驗，沒有添加聚乙二醇)

I 催化劑相之製備及預形成

將 60 毫克 (0 . 233 毫莫耳) 醋酸銻 (I I I) 溶於 39 毫升三鈉三 (間磺苯基) 膦 (Na - TPPTS) 的 0 . 6 M 水溶液 (相當於銻對配位子的 1 : 100 之莫耳比) 及 21 毫升脫氣蒸餾水中，及於氮氣流下引入 200 毫升鋼製高壓釜中。於 25 巴的合成氣壓 (CO /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

表 5 : 1 - 癸烯之醛化

恒定條件 : $T = 125^{\circ}\text{C}$, 240 毫莫耳的烯烴 ,

所用的醋酸鉍 (I I I) 之重量 = 60 毫克 ;

T P P T S / R h 比例 = 100 / 1 ;

烯烴 / R h 比例 = 1039 : 1

實例	1-癸烯 [毫莫耳]	Rh cat [毫莫耳]	烯烴: Rh	添加劑			壓力 [巴]	t [分鐘]	產率 [%]	n/iSo ²	Rh[ppm] ³
				類型	添加劑 [毫升]	添加劑 重量% ¹					
5a)	240	0.233	1039	—	—	—	30	180	1.9	100:0	<0.03
5b)	240	0.233	1039	PEG400	21	35	30	180	19.1	93:7	<0.03
5c)	240	0.233	1039	—	—	—	80	180	2.7	94:6	<0.03
5d)	240	0.233	1039	PEG400	21	35	80	180	43	87:13	0.26

¹基於催化劑相的添加劑之重量%²正十一醛對 2 - 甲基癸醛 (異癸醛) 的比例³有機相的鉍含量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

附件一 (A) : 第 87100255 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 3 月修正

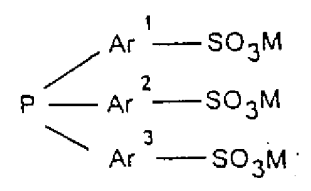
1. 一種製備醛類之方法，其包括使具有 6 至 16 個碳原子的烯性未飽和化合物與氫及一氧化碳在 20 至 170℃ 及 1 至 300 巴於包含銻及磺化三芳磷當作催化劑及 10 至 70 重量% 的式 (1)

$R(OCH_2CH_2)_nOR^1$ 化合物之存在下反應，式 (1) 中 R 係氫、具有 1 至 4 個碳原子的直鏈或分枝烷基或具有 1 至 4 個碳原子的羥烷基， R^1 係氫或甲基，而 n 係 3 至 30 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的烯性未飽和化合物係 $C_6 - C_{16}$ 脂族烯烴或 5 至 6 圓環烯烴。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的烯性未飽和化合物係具有 6 至 12 個碳原子的脂族或環脂族 α -烯烴。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的磺化三芳磷係式 (2) 化合物



其中 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 係相同或不同且各係苯基或萘基，而 M 係相同或不同且各係鹼金屬離子。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的磺化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

經濟部中央標準局員工消費合作社印製