

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

英 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☒無主張優先權
1998,12,18 9828020.9

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

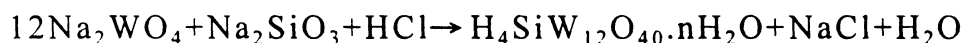
五、發明說明(1)

本發明係有關於純化一異聚酸之方法，而特別是純化一矽鎢酸的一方法。

已熟知基本上沒有外來陽離子的異聚酸(此後用“游離的異聚酸”)是有價值的化合物，它們能用作有機反應的酸觸媒，諸如較低脂族羧酸與烯烴生成對應酯的加成反應。一個這類方法述於我們的EP-A-0757027中，它敘述了使用游離的異聚酸作為如上述的，在一加成反應中製造脂族酯，諸如乙酸乙酯之觸媒。異聚酸之合成方法也已熟知。例如，這類方法由North, E O述於“Organic Synthesis”卷1，129頁(1978)，由HS Booth編輯，Robert E Krelger出版公司Huntington, New York出版，和由Tatsuhiko H等人在Kogyo Kagaku Zasshi, 72(9), 1945-48(1969)中之敘述。

製備異聚酸的已知方法通常包括三階段，即：

- a. 一反應階段，其中形成了鎢矽酸，藉將鹽酸加至鎢酸鈉和矽酸鈉的迴流水溶液中。中和和水解後反應結果生成一鹽溶液，含一鎢矽酸Keggin結構單元。整體反應可總結如下：



- b. 一產品回收及純化的階段，其中從(a)的經冷卻之產品溶液藉使用一有機溶劑的至少一個液／液萃取步驟來純化。溶劑是它能生成一溶劑／異聚酸錯合物，它在酸化的鹽水溶液中是極不溶解的。結果的溶劑／錯合物相使污染的無機鹽能脫離鹽溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

c.一產品再生階段，其中異聚酸的一水溶液從步驟(b)製得的溶劑／錯合物相中再生。此再生的達成是藉在所生成的有機／錯合物相中加入水以取代溶劑。藉蒸餾，從混合物中除去有機溶劑。有機溶劑以溶劑／水共沸物可方便地除去。冷卻時，此共沸物可能形成二相混合物。二相中較重的是水相，它可以再循環入鍋爐中。較輕的相是有機相，它可收回並再使用。可以調整加入和除去的水量，使產生20-80%w/w的異聚酸之水溶液。

然後可使用最終的異聚酸之濃水溶液來浸漬一無機載體。

上述已知的合成方法中提到使用二乙醚、甲乙酮和乙酸乙酯是純化產物的可能溶劑。我們發現所有這些原料皆有本質上的缺點。例如，二乙醚的高揮發性及低自動著火點；甲乙酮可能產生顏色，由於有利地與溶劑酮之醛醇型酸觸媒反應；而酯，諸如乙酸乙酯，在合成的異聚酸和在其中出現的任何中和之酸存在下，有發生水解的傾向。

現發現了若在純化階段能使用一適宜的溶劑，能減少這些缺點。

依照本發明的第一方面，提供純化一異聚酸之方法，它包括：

使包括(i)異聚酸和(ii)鹽雜質的一水溶液經過以一有機溶劑的至少一個液／液萃取步驟，

特徵在於有機溶劑包括有至少5個碳原子之二烴基醚。

(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)

換言之，有二個烴基單位的二烴基醚，其醚的氧原子之任何一邊各有一個烴基，其總碳原子數至少為5。

液／液萃取步驟使異聚酸與有機溶劑在原位形成一錯合物。如此使得萃取物分成二個或多個相，包括除其它相外，有一重質的有機相，它通常沈降於或趨向分液漏斗的底部。此相包括了溶解的異聚酸錯合物。

較佳地，回收重質有機相。它可以與水混合形成一稀水溶液混合物的分離層，從它可以隔離出基本上不含有機雜質的濃度為20-80%的異聚酸溶液。

開始的異聚酸水溶液之製備可藉將(i)一種或多種鹼或鹼土金屬鹽的水溶液，選自鎢酸鹽和鉬酸鹽，和(ii)一鹼或鹼土金屬的矽酸鹽或一鹼或鹼土金屬的磷酸鹽作用。較佳地，此反應在迴流下進行。如此發生的作用產生一不純的水溶液，包括所選擇的鹽之異聚酸和在原處生成的或用作反應物的任何其它鹽。然後，過濾此溶液，冷卻，並經本發明第一方面的液／液萃取步驟。

較佳地，在水溶液中的異聚酸是一矽鎢酸。

依照本發明的第二方面，提供合成基本上不含外來陽離子的異聚酸之一方法，該方法包括：

- a. 將(i)一種或多種鹼或鹼土金屬鹽的水溶液，選自一鎢酸鹽和一鉬酸鹽，在迴流下，與(ii)一鹼或一鹼土金屬矽酸鹽或一鹼或一鹼土金屬磷酸鹽，在一酸存在下生成一不純的水溶液，包括所選擇的鹽之異聚酸和在原處生成的或用作反應物的任何其它鹽；

(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)

- b.過濾並冷却含異聚酸之不純水溶液；
- c.純化從(b)的經冷却的不純水溶液，藉用一有機溶劑作至少一次液／液萃取，使異聚酸與有機溶劑在原處生成一錯合物，並使萃取物分離成二個或多個相，包括除其它相外的一重質有機相，它包括異聚酸的溶解的錯合物，而重質的有機相是在水相以下；
- d.回收從(c)的重質有機相，並將它與水澈底混合形成一稀水溶混合物的分離層，和
- e.從稀水溶混合物回收基本上無有機雜質的異聚酸之20-80%w/w濃水溶液，

其中在步驟(c)的液／液萃取步驟中所用的有機溶劑包括有至少5個碳原子的二烴基醚。

較佳地，用於步驟(c)的液／液萃取步驟中之有機溶劑是有至少5個碳原子的二烴基醚。

二烴基醚可以有5-20個碳原子，而較佳地有5-10個碳原子。二烴基醚可以是至少一個烴基是一分枝的鏈烷基。較佳地，分枝的鏈烷基是叔-丁基或戊基。在醚中至少一個烴基是甲基、乙基或丙基。較佳地，此烴基是一甲基或乙基，而最佳的，它是甲基。使用的醚在其氧之二邊有不同烴基是有利的。例如，醚氧的一邊可以是一甲基，在另一邊是一丁基或戊基。

所使用的醚應該是基本上與水不混溶的。換言之，醚應是基本上不溶於水的，而水也應基本上不溶於該醚的。當醚與HPA錯合時，也應該與水不混溶，為了能以萃取

(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)

物中除去任何鹽。

適用的醚通常其沸點高於40°C，較佳是在40°C和60°C之間，更佳是在50°C和60°C之間，例如，在55和56°C之間。在某些應用中，沸點高於90°C的醚也可能適用。

適用的醚包括丙基丁基醚(例，丙基叔丁基醚)、乙基丙基醚、二丙基醚(例，二正丙基醚(bp88-90°C)和二異丙基醚)，丁基乙二醇醚、二丁基醚(例，二異丁基醚、二叔丁基醚、二正丁基醚)、甲基丁基醚(例，甲基正丁基醚[bp70-71°C]、甲基仲丁基醚[bp75°C]、甲基叔丁基醚[bp55-56°C])、甲基戊基醚(例4-叔戊基甲基醚[bp85-86°C]、丁基乙基醚(例正丁基乙基醚[bp91-92°C]，叔丁基乙基醚(bp72-73°C))和丙基丁基醚。這些之中，甲基叔戊基醚，和更特別是甲基叔丁基醚(此後用“MTBE”)是較佳的。用這些醚作溶劑之優點是它們能減少在任何流出液中總有機物含量，因它們的低水溶解度。

步驟a)之前是先製備有至少一種鹼或鹼土金屬的鎢酸鹽或鉬酸鹽的水溶液。可用脫礦物質水來製備這類溶液以減少最終異聚酸中被外來離子之污染。較佳的是製備鉬酸鈉或鎢酸鈉的溶液。

然後，將至少一種鹼或鹼土金屬的鎢酸鹽或鉬酸鹽之水溶液與一鹼金屬或一鹼土金屬矽酸鹽或磷酸鹽迴流(步驟a)。所用的矽酸鹽或磷酸鹽可以是一固體或一水溶液。較佳地，用一矽酸鹽。

進行的反應產生一混合物，包括所擇鹽的混合異聚酸

(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)

之不純溶液，它可能在開始時產生的部分酸化的異聚酸之鹽(例， H_2Na_2 -異聚酸)或完全酸化的異聚酸(H_4 -異聚酸)。然後將此結果的溶液過濾、冷卻、並較佳地，酸化。

步驟a)的作用之進行是在一酸出現中，它中和了反應混合物。相信異聚酸單位之組合是在此中和步驟中。中和步驟中適用的酸包括礦物酸，諸如鹽酸。

較佳地，酸經過迴流之液流引入步驟(a)的反應混合物內。酸的加入經控制以防止化合物，諸如鎢酸沈澱。

更佳地，向反應加入鹽酸是以二階段進行。首先，如上述，在步驟(a)中是為中和和反應混合物，而第二，迴流反應混合物在步驟(c)的液／液萃取之前。此第二步酸化作用可在步驟(a)的混合物冷卻和過濾時進行，但較佳是在冷卻和過濾步驟之後進行。第二加酸階段的目的是(i)為確定反應物鹽已適切地水解；(ii)將在反應混合物中出現的異聚酸轉化成 H_4 形式，和(iii)防止水溶液游離。因異聚酸在溶液中游離有助於其在水中的溶解，藉加入一酸來酸化溶液，且特別是一強礦物酸，壓抑了異聚酸游離的傾向。這不僅降低其水的溶解度，也使它在溶劑萃取中更易於萃取。

然後，酸化的、冷卻的和過濾的溶液經過至少一次液／液萃取步驟(步驟c)。較佳地，採用許多這類萃取步驟。用一有機溶劑來進行液／液萃取，它與異聚酸在原處錯合。必須注意並非所有溶劑都能生成這樣的錯合物，例如環己烷不能與異聚酸生成這樣的錯合物。

(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)

然後液／液萃取能分離成二個或多個相。異聚酸之錯合物溶於萃取的有機溶劑並生成一溶液，它以重質有機相分離出來。

在本發明的某些具體例中，萃取液分成三相：上層有機相，它主要包括溶劑和痕量的異聚酸，中層水相，它主要包括水和所用的或在合成反應中生成的一些酸和鹽，最後，下層重質有機相，它含有主要欲得之異聚酸錯合物。這類體系的液／液萃取特性是不平常的，當組份混合在一起時，其中異聚酸和萃取溶劑在下層重質有機相中生成一錯合物。

萃取效決定於在萃取物中各相分離的程度。特別是，包括有機溶劑和異聚酸的錯合物之有機相開始時可能呈霧狀，由於陷入的鹽／反應物無機化合物的水相和在反應中在原處生成的任何鹽。使用例如除霧處理可以除去這類霧。適用的除霧處理包括離心和過濾法。

包括異聚酸錯合物的溶液可從其它相中分離。較佳地，此溶液與水共混，在共混步驟步前最好先脫礦質和／或脫離子。以在管柱上共沸蒸餾可以從結果的共混物中適當地除去有機溶劑。較佳的有機溶劑能形成可傾澤的混合物，它使界面分離成下水層和上層有機相。水層可返回蒸餾管柱中或當除去管柱頭時除去。用來製備共混物的水量可在蒸餾以前調整；相似地，蒸餾後留下的水量也能調整來產生異聚的溶液是20-80%w/w竹該異聚酸。

製備游離異聚酸的水溶液之另一方法是在真空中蒸餾

(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)

有機相以除去溶劑，然後在水中吸收殘留物。然而在真空乾燥時應加留心，因在真空中的延長加熱，甚至在溫和情況下(例，100℃，16小時，0.01mmHg)能導至因生成副產物而損失了一些異聚酸。

本文和整篇說明書中所用術語“異聚酸”意指包括游離酸。可以使用異聚酸來製備酯化反應觸媒和烯烴加成反應觸媒。當用於這些用途中，異聚酸可用其游離酸和／或其部分鹽。依照本發明的異聚酸之合成使這類鹽的純度得到控制。

典型地，異聚酸或它對應鹽的陰離子部分包括2-18個連接氧的多價金屬原子，它們被稱為周邊的原子。這類周邊的原子以一對稱狀態包圍一個或多個中心原子。周邊原子通常是一個或多個鉬、鎢、釩、鈮、鉭和其它金屬。中心原子通常是矽或磷，但也能包括從元素周期表第I-VIII族中許多原子中任何一種。這些包括，例如，正銅離子；二價鈹、鋅、鈷或鎳離子；二價硼、鋁、鎵、鐵、鈾、砷、銻、磷、鉍、鉻或銻；四個矽、鍺、錫、鈦、鋳、釩、硫、碲、錳、鎳、鉑、鈷、鈳、鈾離子和其它稀土離子；五價的磷、砷、釩、銻離子；六價的碲離子；和七價的碘離子。這類異聚酸也稱作“聚氧陰離子”、“聚氧金屬鹽”或“金屬氧化物簇”。一些熟知的陰離子之結構被命名為在此領域中最初的研究者，如稱作Keggin、Wells-Dawson和Anderson-Evans-Perloff結構。

異聚酸常有高分子量，例如範圍從700-8500並包括二

(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)

聚的錯合物。它們在極性溶劑中，諸如水或其它加氧的溶劑，有相當高的溶解度，特別如果它們是游離酸和某些鹽的情況中，藉選擇適當的相對離子，它們的溶解度可加以控制。在本發明中能合成的異聚酸之特定例包括：

12-鎢磷酸	-	$H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$
12-鉬磷酸	-	$H_3[PMo_{12}O_{40}].xH_2O$
12-鎢矽酸	-	$H_3[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$
12-鉬矽酸	-	$H_3[SiMo_{12}O_{40}].xH_2O$

本發明特別適用於合成並純化矽鎢酸。

本發明純化或合成的異聚酸能被浸漬入一載體中。將異聚酸溶解在蒸餾水中，然後將載體加至所形成的水溶液中就可達成。適當地使載體留在酸溶液中浸泡數小時之久，間中以手工攪拌，那段時間後，可恰當地用一布氏漏斗過濾以除去任何過量的酸。

然後將如此形成的濕觸媒適當地置入升溫的烘箱中數小時使之乾燥，該段時間後，使之在一乾燥器中冷卻至室溫。觸媒也能適當地用一加熱的氣流，諸如氮或空氣來乾燥。觸媒之負載量(克/升)之測定是從乾燥後觸媒之重量減去載體的重量。

或者，載體可以用初期溼潤技術來浸漬觸媒，並用加熱的氣流，例氮或空氣來乾燥。

然後此負載的觸媒(以重量測定)能用在諸如，例烯釋水合生成醇或脂族單羧酸加成至烯烴生成對應酯的過程中。用於製造酯的加成反應用所用的異聚酸沈積/浸漬在載體上的量，適宜的範圍從10至60%重量，較佳從20至50%重量，更佳從20-35%重量(對應於負載之範圍約100-215克

(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)

／升)，基於異聚酸和載體的總重量。

參考以下諸例來進一步闡述本發明。

例

為闡明關鍵的方法特性、重要因素和相關的時間，實驗室規模的合成詳述於下。基於鎢，實驗室實驗的整體產率為 > 95%。必須注意鎢矽酸的分子量為 2878，或若得到的是一水合物，則是 2986。

所有所使用的試劑皆購自 Aldrich：

矽酸鈉溶液 - 水玻璃 -	目錄編號	33,844-3
鎢酸鈉水合物	- 目錄編號	22,333-6
鹽酸-37%w/w	- 目錄編號	25,814-8
水-HPLC級	- 目錄編號	27,073-3
甲基叔丁基醚(MTBE)	- 目錄編號	17,978-7

可用矽酸鈉固體代替矽酸鈉溶液。可用高品質脫離子水代替 HPLC 水。只有 PTFE 和玻璃可以接觸試劑和反應產品。發現鎢矽酸與金屬接觸，諸如不銹鋼，結果生成深藍色產品。儀器使用前用鹽酸清潔。

A. 裝配下列儀器：一電加熱的 3 升有凸緣之燒瓶，裝上一高效率葉輪型頂部聚四氟乙烯 (PTFE) 攪拌器、Liebig 冷凝管、和一滴液漏斗。在這些操作中不需排除空氣。

燒瓶中加料：

500 克鎢酸鈉

37.5 克矽酸鈉溶液

1000 毫升水

反應混合物加熱至迴流，加熱期間，鎢酸鈉完全溶解

(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)

得一透明溶液。發現加熱至迴流是合成得以成功的必要條件，未如此操作結果當加入鹽酸(20分鐘內加入300毫升)時生成鎢酸的亮黃色沈澱。即使在反應混合物迴流時(ca 105°C)，必須控制加入鹽酸的速度以防止在加入點有鎢酸的沈澱。當如此加入時，反應混合物稍呈霧狀和淺黃色，由於生成矽石的沈澱。然後將混合物冷卻，用一3號孔度玻璃Buckner型漏斗過濾，並將濾液倒回燒瓶內。估計淺黃色沈澱為10克。現在幾乎無色的透明溶液再加熱至迴流，然後在10分鐘內再加入200毫升鹽酸。使現在為淺黃色的混合物冷卻至室溫，得一水溶液(2131.5克)。不再觀察到沈澱。

B. 在一1升分液漏斗中裝入321.7克(255毫升)從以上階段(A)得到的水溶液，143毫升MTBE。搖動混合物2分鐘，使之沈降成三層。開始時迅速沈降成層，但注意到在上層和水層之界面形成錯合物滴，約3分鐘，這些滴落至最底層。10分鐘後獲得以下的層

有機頂層50毫升，58.4克(鎢矽酸含量<1克)

中間層320毫升，321.7克

重質底層60毫升，89.2克(鎢矽酸含量54.2克)

從這些萃取物之產率表示鎢矽酸的回收率>95%(基於鎢)是可達成的。有機頂層可以再使用來取代MTBE在其它的首次反應混合物萃聚中。

無色的重質底層之外觀在10分鐘後變為微霧狀，它的黏度相似於乙二醇，其鈉含量為>300ppm。延長靜置(16

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

小時)，霧狀消失，在此透明產物中的鈉含量為 $<10\text{ppm}$ 。
。從重質底層的鹽脫離效率決定了最終產品之純度和是否需要一次或多次反萃取。

當需要一反萃取時，可以如下進行：發現需要在任何淡水中再加入鹽酸來壓抑游離作用，因而壓抑鎢矽酸在水中的溶解度。

向一1升分液漏斗加入

185毫升，299.3克產品(從正萃取的鎢碼酸：MTBE錯合物，估計171.9克鎢矽酸)

210毫升，245.5克3N鹽酸

搖動(2分鐘)混合物變為不清，靜置時並不清楚分離成相(水層仍然混濁)。

發現需再加入25毫升MTBE使分離發生，假設為取代失於水相的MTBE。

頂層45毫升

中間層235毫升(頂層+中間層303.8克)

重質底層140毫升，256.5克

乾燥重質底層，回收的鎢矽酸估計為98%。注意到反萃取產物之黏度和密度較高，例，開始的試樣密度 $=1.39$ ，反萃取材料密度 $=1.83$ 。後續的反萃取繼續增加黏度和密度的此趨勢導至產物之密度約為2.5，黏度相似於甘油。

發現在20分鐘沈降時間內的一次或二次反萃取之規模是足以除去所有痕量的鹽水，雖然以附加的萃取能有進一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (13)

步驟的改良。

從表1的結果可說明這點，它是獲自20分鐘的沉降時間。

表 1

萃 取	鈉 ppm	氯化物 ppm	鎢 ppm
第一次萃取	325	< 190	761000
反萃取1	16	< 52	771000
反萃取2	8.2	< 79	767000
反萃取3	7.5	< 63	761000

錯合物層從水層之澄清影響此萃取的效率。此澄清／除霧能藉助於諸如使用除霧器或離心之技術。

D1 本試驗闡明加入鹽酸的方法對異聚酸合成有怎樣的
效果

由North, E O在“有機合成”，卷1，129頁(編輯HS Booth, Robert E Krlger出版公司，Huntington, New York, 1978)所述的方法，以所報告的量之半重覆了異聚酸觸媒之合成。按文獻中所述來裝組儀器。只允許PTFE和Pyrex R與試劑接觸。在空氣中進行反應。對North方法的一種變化中，在加入鹽酸之前並沒有使反應混合物迴流。以下有敘述，而在迴流溫度中加入鹽酸之效果述於D2。

一3升三頸燒瓶裝配一玻璃溫度計套管、等壓力滴液漏斗，PTFE攪拌桿和葉，和一冷凝管。向燒瓶中加入二水合鎢酸鈉(500克)、矽酸鈉(37.5克)和水(1升)。攪拌混合物，在滴液漏斗中裝入37%(w/w)鹽酸水溶液(300毫升)。開啟加熱並在90分鐘內滴加入鹽酸，其間使混合物有0溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

和的迴流。在加入酸時立即可觀察到由白色轉為黃色的沈澱，然後在高至80℃時混合物變黏稠，以後黏度下降，而沈澱變為檸檬綠色。發現固體是鎢酸。這些觀察與North的文獻並不一致，North報告了有些微矽酸沈澱。結果決定再另加入200毫升37%w/w的鹽酸水溶液來再溶解沈澱，在再加酸之前已測得混合物之pH是酸性的。進一步迴流混合物不能再溶解沈澱。

D2 認為在D1中加入鹽酸(HCl水溶液)之方法是形成沈澱的原因。Tatsuhiko, H等人在Kogyo Kagaku Zasshi, 72(9), 1945-48(1969)的文章敘述了加入在溫度中進行。實驗上，混合物之溫度在100-106℃中測量，106℃是反應器內容物的溫度，其時得到一穩定的迴流。另外，試劑的預平衡也能視為是可能的有關因素。為此，重覆實驗D1，對實驗步驟作如下改變(依照本發明)。這次，鎢酸鈉、矽酸鈉和水的混合物加熱至迴流，在溫度中加入鹽酸之前，保持混合物迴流2小時。

溶液漸漸變混。完成持續30分鐘的加酸後，在關掉加熱前使反應混合物再維持迴流1小時。使混合物在無攪拌中冷卻過夜，其間發生了更多的沈澱，當傾瀉和過濾混合物時可以注意到。以水洗可容易除去此沈澱。可獲得約10克淺黃色臘狀固體，濾液是透明，幾乎無色。將此過濾的溶液放回儀器中，在攪拌中再加入200毫升37%w/w的鹽酸水溶液，其時溫度上升約5℃。冷卻清晰的溶液並用於後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (15)

續的正露液／液萃取實驗。

產率 = 2131.5 克水溶液。

E. 異聚酸合成之可重覆性：

循以上成功的實驗 D2，以報告的足量進行 D2 的步驟來製造用作純化研究的原料，並檢視合成的可重覆性。即，用以上實驗量之二倍，即，所用加料的總量是鎢酸鈉 (1000 克)、矽酸鈉 (75 克)、HCl 水溶液 (1000 毫克，37%w/w 水溶液)。注意到當開始加入 HCl 水溶液時，在酸和溶液接觸點出現黃色沈澱，在繼續加入酸時此沈澱會再溶解。認為適可能是最終產物中所見到淺色的來源。注意到過濾除去矽石沈澱時也除去溶液的大部分顏色。第二次加入相似濃度的鹽酸時又另發生淺黃色。

MTBE 萃取後計算之產率：

$54.2/321.7 \times 4111.9 = 692.77$ 克異聚酸，在以上 E 中總產量。
異聚酸的式量 (FW) = 2878.94 克／莫爾，無水合水 (或 2986 克／莫爾有 6H₂O 水合)

鎢酸鈉的式量 (FW) = 329.86 克／莫爾

考慮每分子有 12 個鎢原子的異聚酸 D，結果產物之產率為：

$692.77/2878 \times 12 = 2.88$ 莫爾 (或 2.78 莫爾，有水合水)

$1000/329.86 = 30.3$ 莫爾

產率 $2.88/3.03 = 95\%$ (或 92%，有水合水)

F. 聚異酸之改良合成

在 D2 和 E 的上述合成中，使我們找出如何改良我們的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

設備和合成方法，例如進行預平衡或經迴流液流引入鹽酸作為與反應混合物接觸點處降低鹽酸濃度的方法，因而減少最終異聚酸溶液之顏色。

一5升圓底燒瓶裝配一PTFE機械攪拌器、一雙冷凝管，它裝有能引入冷凝液流內的一1升分液漏斗，一玻璃溫度計套管、一熱電耦、溫度控制器和一電加熱器。

燒瓶內裝入鎢酸鈉(998.9克)並溶入水中。然後加入矽酸鈉(75.5克)。攪拌混合物並加熱至迴流2小時，為能生成異聚酸結構單位。分液漏斗中裝入HCl水溶液(37%w/w)(約600毫升)然後將酸沿冷凝液流滴加入，為能使它稀釋並減少黃色沈澱之外觀。起初加酸的速度控制在1滴／2秒，加入200毫升酸後，增加至2滴／秒(約20毫升／分鐘)。滴加過程中，混合物變白並混濁由於生成二氧化矽。若引入太快，於凝液流酸太多，在接觸點會生成異色沈澱。

然後再維持混合物迴流45分鐘，在不攪拌下使之冷卻過夜。在真空中過濾混合物除去過量的矽石，洗淨燒瓶並再裝配儀器。濾液返回燒瓶。藉過濾收集到13.3克固體。

透明無色的濾液再使之迴流，在冷凝液流(30ml/min)中加入另外的400ml HCl水溶液(37%w/w)。在與溶液接觸點處不出現黃色沈澱，但在整體反應混合物中出現黃色的微濁。

再保持混合物迴流一小時，使之冷卻過夜。最後溶液的過濾從其中除去顏色和濁度。最後收集了4089.7克溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (17)

。

MTBE萃取後計算的產率：

$23.1/142 \times 4089.7 = 665.3$ 克異聚酸，在上述F的總產物中
異聚酸之FW = 2878.94 克 / 莫爾 (或 2986 克 / 莫爾有 $6H_2O$
水合)

鎢酸鈉的FW = 329.86 克 / 莫爾

考慮每分子有12W原子的異聚酸，結果產物之產率為：

$665.3/2878 \times 12 = 2.77$ 莫爾 (或 2.67 莫爾有機合水)

$1000/329.86 = 3.03$ 莫爾

產率 = $2.77/3.03 = 91\%$ (或 88% 有水合水)

G. 從反應E所得未經液體萃取的產品之純化研究

以上North所報告的方法，異聚酸之純化是用二乙醚 (DEE) 作液 / 液萃取來回收從反應混合物其中的異聚酸之錯合物。此回收原料藉結晶作用和 / 或反萃取來進一步純化。用其它溶劑作這類分離也已有報告，例乙酸乙酯和甲乙酮 (MEK)。這二種原料的自動著火溫度皆比DEE的高，所以在大量製造中增加安全性。

我們現在報告使用一新萃取劑甲基叔丁基醚 (MTBE) 作為安全取代DEE。純化程序以對這些溶劑作比較評估為目標。

萃取劑 / 溶劑之選擇

進行本工作為決定萃取的最佳溶劑。將有機溶劑加至例E所製備的異聚酸溶液中來進行萃取，傾滲出含異聚酸之下層重質有機相，然後從此相除去溶劑。藉使用一旋轉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

蒸發器來完成此步。乾燥異聚酸並提供作分析來測定產物之純度。藉測量回收的異聚酸之重量及在產物中出現的雜質之程度對萃取的成功性作評估。各萃取劑／溶劑試驗的結果列於下：

環己烷(非依照本發明)

發現異聚酸不溶於環己烷，結果此溶劑是不適用的。

甲乙酮(2-丁酮)(非依照本發明)

加入甲乙酮(MEK)溶劑，出現二相，下層有機相和上層水溶相。從有機相回收的異聚酸固體是黃色的。這似乎是因MEK溶劑進行一酸觸媒的醛醇縮合反應而產生的淺黃色(反應副產物)，顏色隨時間加深和在加熱階段(在一旋轉蒸發器中)中出現，也出現在回收的酮中。從此點的結論是MEK不適於作萃取劑／溶劑。

二乙醚(DEE)(非依照本發明)

因DEE的高可燃性和低自動著火溫度，必須小心。

裝料：從例E的試樣：250毫升(316.1克)

二乙醚：250毫升(從密度，為177克)

在搖盪中開始緩慢加入DEE，可見到一下層重質的異聚酸／DEE相與上層水相分離。再加入DEE導至形成一第三相，在水相之上的頂層DEE相。頂層DEE相對不溶解重質異聚酸／DEE相，如下所示：

搖動混合物5分鐘，使之沈降30秒。出現三相：

頂層 主要是乙醚-200毫升(149克)

中間層 水相-140毫升(258.2克)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (19)

底層 異聚酸錯合物-50毫升(85克)

底層相的外觀稍呈乳狀。收集底層相並以旋轉蒸發。回收了75.1克白色微結晶固體。頂層相蒸發至乾燥，回收了0.7克白色固體(陳示異聚酸／醚錯合物在過量醚中的低溶解度)。

從這些結果似乎DEE能起溶劑的作用，從產物反應混合物中萃取異聚酸。然而發現在中間水層中出現相當大量的醚，而另一缺點是DEE的低自動著火點和高可燃性。

甲基叔丁基醚(MTBE)(依照本發明)

向一1升分液漏斗加入

從E的異聚酸溶液：255毫升(321.7克)

MTBE 63毫升(45.1克)

搖動此混合物2分鐘，並使之沈降5分鐘。外觀為乳狀，分離十分慢。僅出現二相。再加入30毫升(21.7克)MTBE並重覆萃取。再次僅可見二相。最後再加入50毫升(37.2克)MTBE。重覆萃取並使沈降10分鐘。三相之外觀不如以前觀察的混濁。

頂層：50毫升(58.4克)

中間層：320毫升(268.6克)

底層：60毫升(89.2克)

底層蒸發至乾，得54.2克白色固體。

產率 = $2.88/3.03 = 95\%$ (或92%有水合水)。

從這些結果，對異聚酸之回收，MTBE如乙醚般有效。它較佳於乙醚在於其較高的自動著火溫度和在水層中的較低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

溶解度。

乙酸乙酯

向一1升分液漏斗加入

異聚酸溶液： 150毫升(178.6克)

乙酸乙酯： 50毫升(43.6克)

隨乙酸乙酯的加入出現乳狀，在2分鐘搖動中逐漸消失。然後使它沈降5分鐘。所有三相均呈現透明，在界面上僅可見一些氣泡。分離較MTBE快許多。

頂層： 10至15毫升(13.1克)

中間層： 120毫升(146.4克)

底層： 40毫升(61.1克)

底層蒸發至乾，得34.0克白色固體。

產率 = $3.26/3.03 > 100\%$ 。

此產率未考慮在固體中可能出現陷入之水。

反萃取

這些實驗的目標是進一步降低在那些得自單一正向萃取的異聚酸中雜質之量。主要的雜質是無機鹽，特別是鹼金屬的鹵化物，諸如，例如，氯化鈉。發現正向液／液萃取能從異聚酸產品中除去反應混合物中出現的相當大部分之雜質。對於進一步純化產品，North提出二方法：(i)結晶作用(從生產規模，這顯然是昂貴的)和(ii)液／液反萃取。此後者方法在此探討。

乙酸乙酯(非本發明方法)

加料：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (21)

從以上乙酸乙酯正向萃取實驗的產品：293.0克(170ml，
密度=1.72，估計179.2克異聚酸)

HCl水溶液(3N)：202.6克(180ml)

加入酸後溶液呈乳狀。搖動混合物2分鐘後，靜置15分鐘，僅出現一混濁相，十分緩慢地沈澱出一白色固體。

向混合物再加41克(45ml)乙酸乙酯並再搖動。並未出現有改進。

再進行加入乙酸乙酯7次，乙酸乙酯總量為509克。並未出現相分離，但每次再加料會增加固體的絮凝。從這些觀察推論可能發生了乙酸乙酯的水解，以至阻礙了相分離。因此乙酸乙酯並不適用作反萃取溶劑。

甲基叔丁基醚(MTBE)(依據本發明)

用MTBE進行一系列的連續反萃取來評估溶劑之適用性。

反萃取1

加料：

從正萃取的異聚酸-MTBE錯合物-185ml(299.3克，估計171.89克異聚酸，與

HCl水溶液(在本案中用37%w/w，後來發現3N也是可用的)-210ml(245.5克)混合。

搖動中混合物變乳狀，觀察到緩慢的分離，但無頂層。再加入18.4克MTBE(~25ml)並搖動混合物。混合物外觀仍是乳狀，但10分鐘後形成三層，它們緩慢地澄清，變為較不混濁。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

頂 層 - 45ml

中間層 - 235ml(頂層+中間層=303.8克)

底 層 - 140ml(256.5克)

底層比第一基本萃取試樣更為黏稠(試樣密度1.39，
反萃取材料密度=1.83)

此第一次反萃取後的反萃取材料之試樣乾燥並稱重，得異
聚酸之回收率 = $167.93 / 171.89 \times 100 = 97.7\%$

反萃取2

加料：

從反萃取1的產品-120ml(234.2克，153.33克異聚酸)與

HCl水溶液(37%w/w)-120ml(140.2克)混合

搖動以上混合物得二相，但底層相開始黏在表面上，且外
觀上十分乳狀。

向此混合物加入MTBE(11.5克，~16ml)，並再搖動混合
物。這次分離較快，約在5分鐘內形成一底層相，它較易
處理。

頂 層 = 40ml

中間層 = 135ml(頂層+中間層重量=194.6克)

底 層 = 75ml(重量187.2克，密度2.496)

底層試樣乾燥並稱重，顯示異聚酸回收率 = $146.7 / 153.33$
 $\times 100 = 95.7\%$

反萃取3

加料：

從反萃取2的產品：68ml(159.9克，125.34克異聚酸)與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

37%w/w HCl水溶液：70ml(81.8克)和

MTBE：9ml(6.8克)混合

結果之乳狀混合物在2-3分鐘沈降，得以下三相：

頂層 = 13ml

中間層 = 80ml(頂層+中間層重量=117克)

底層 = 50ml(重量129克，密度=2.58，較上略增)

乾燥從此萃取的產品並稱重。

產品重量=102克

異聚酸回收率 = $102 / 125.34 \times 100 = 81.4\%$

這些結果展示了MTBE是反萃取的極優溶劑，所得之異聚酸基本上無外來的陽離子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 純化異聚酸的方法和合成基本上沒有外來陽離子之異聚酸的方法)

本發明係有關於純化一異聚酸之方法，它包括：
將包括(i)異聚酸和(ii)鹽雜質之一水溶液經過至少一個以有機溶劑的液／液萃取步驟，其特徵在於有機溶劑包括有至少5個碳原子之二烴基醚。

英文發明摘要(發明之名稱： A PROCESS FOR PURIFYING A HETEROPOLYACID)
AND A PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF A
HETEROPOLYACID SUBSTANTIALLY FREE OF
EXTRANEIOUS CATIONS

This invention relates to a process for purifying a heteropolyacid which comprises:
subjecting an aqueous solution comprising (i) the heteropolyacid and (ii) salt impurities to at least one liquid/liquid extraction step with an organic solvent, characterised in that the organic solvent comprises a dihydrocarbyl ether having at least 5 carbon atoms.

修正
補充

本 88.12.28

公 告 本

双面影印

申請日期	88.12.10
案 號	88121690
類 別	Col 4 3P/2

A4
C4

523492

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	純化異聚酸的方法和合成基本上沒有外來陽離子之異聚酸的方法
	英 文	A PROCESS FOR PURIFYING A HETEROPOLYACID AND A PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF A HETEROPOLYACID SUBSTANTIALLY FREE OF EXTRANEIOUS CATIONS
二、發明 創作人	姓 名	(1)馬汀P.阿特金 (2)班嘉明P.格雷西 (3)詹姆斯N.M.希加提 (4)馬克R.史密斯
	國 籍	(1)(2)(4)英國 (3)愛爾蘭
	住、居所	(1)英國密得塞斯郡阿需佛德·蕭瑟路29號 (2)英國胡爾市保爾·安森維拉斯5號 (3)英國胡爾市科潤然路5號 (4)英國東約克夏郡貝凡立市渥金頓·克拉基井14號
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
	代 表 人 姓 名	蘇珊J.戴伊

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

修正 90.12.28
本 年 月 日
補充

公告本

A8
B8
C8
D8

双面影印

六、申請專利範圍

第088121690號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年12月

1. 一種純化一異聚酸的一方法，它包括：

將包括(i)異聚酸和(ii)鹽雜質的一水溶液，以一有機溶劑使它經過至少一次液／液萃取步驟，

其特徵在於該有機溶劑包括一個二烴基醚，它有至少5個碳原子。

2. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該有機溶劑是一個有至少5個碳原子之二烴基醚。

3. 一種合成基本上沒有外來陽離子的一異聚酸之一方法，該方法包括：

a. 將(i)一種或多種選自一鎢酸鹽和一鉬酸鹽之鹼或鹼土金屬鹽的水溶液，在迴流下，與(ii)一鹼或一鹼土金屬矽酸鹽或一鹼或一鹼土金屬磷酸鹽作用，生成一不純的水溶液，其包括所選擇的鹽之異聚酸和在原處生成的或用作反應物的任何其它鹽；

b. 過濾並冷却含該異聚酸之不純水溶液；

c. 純化從(b)的經冷却的不純水溶液，係藉用一有機溶劑作至少一次液／液萃取，使異聚酸與有機溶劑在原處生成一錯合物，並使萃取物分離成二個或多個相，包括除其它相外的一重質有機相，它包括異聚酸的溶解的錯合物，而重質的有機相是在水相以下；

d. 回收從(c)的重質有機相，並將它與水徹底混合以形成一稀釋水溶混合物的分離層，和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

e.從該稀釋水溶混合物回收一基本上無有機雜質的異聚酸之 20-80% w/w 濃縮水溶液，

其中在步驟(c)的液／液萃取步驟中所用的有機溶劑包括有至少 5 個碳原子的二烴基醚。

4. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中使用在步驟(c)的液／液萃取的有機溶劑是有至少 5 個碳原子的二烴基醚。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項的方法，其中該二烴基醚溶劑有 5 至 20 個碳原子。
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項的方法，其中該二烴基醚溶劑是其烴基中至少一個是一分枝的鏈烷基。
7. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項的方法，其中該二烴基醚溶劑是選自於由：乙基丙基醚、甲基丁基醚、乙基丁基醚和甲基戊基醚所組成的群組中。
8. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項的方法，其中該二烴基醚溶劑是甲基叔丁基醚或甲基叔戊基醚。
9. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項的方法，其中該異聚酸是一矽鎢酸。

10. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項的方法，其中該異聚酸是選自於由：

12-鎢磷酸	-	$H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$
12-鉬磷酸	-	$H_3[PMo_{12}O_{40}].xH_2O$
12-鎢矽酸	-	$H_3[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$
12-鉬矽酸	-	$H_3[SiMo_{12}O_{40}].xH_2O$

組成的群組中。

11. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項的方法，其中該二烴基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

醚溶劑是基本上與水不互溶的。

12. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中酸分二階段加入該反應混合物中，第一次是在步驟 a) 中，而第二次是在步驟 c) 之前。
13. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中鹽酸分二階段加入該反應混合物中，第一次是在步驟 a) 中，而第二次是在步驟 c) 之前。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線