公告本

申請日期	91. 5. 30
案號	91111528
類別	C07C27/22 B01J31/00

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

593239

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	使用具有磷東基烷配位基之催化劑自環氧乙烷與合成氣製造 1,3-丙二醇之一步生產法
	英文	ONE-STEP PRODUCTION OF 1,3-PROPANEDIOL FROM ETHYLENE OXIDE AND SYNGAS WITH A CATALYST WITH A PHOSPHOLANOALKANE LIGAND
二、發明創作人	姓名	1.凱文.戴爾.亞倫 2.塔瑪姬.吉兒.詹姆士 3.約翰.佛瑞德利克.克尼夫頓
	國籍	1.2.3.美國
	住、居所	1.美國,德州 77449,凱提市,瑟林登路 20530 號 2.美國,德州 77303,康羅市,南派巴克路 3346 號 3.美國,德州 77079,休士頓市,紀念路 14855 號,909 號公寓
三、申請人	姓名（名稱）	1.凱文.戴爾.亞倫 2.塔瑪姬.吉兒.詹姆士 3.約翰.佛瑞德利克.克尼夫頓
	國籍	1.2.3.美國
	住、居所（事務所）	1.美國,德州 77449,凱提市,瑟林登路 20530 號 2.美國,德州 77303,康羅市,南派巴克路 3346 號 3.美國,德州 77079,休士頓市,紀念路 14855 號,909 號公寓
	代表人姓名	

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

申請日期	
案　　號	
類　　別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中　文	
	英　文	
二、發明 創作 人	姓　名	4.約瑟夫.布朗.波威爾 5.里恩.亨利.史勞夫 6.保羅.理查.維德
	國　籍	4.5.6.美國
	住、居所	4.美國,德州 77070,休士頓市,諾蒙特路 10506 號 5.美國,德州 77429,希佩斯市,寇普蘭橡樹大道 13415 號 6.美國,德州 77083,休士頓市,崔摩爾路 15014 號
三、申請人	姓　名 （名稱）	4.約瑟夫.布朗.波威爾 5.里恩.亨利.史勞夫 6.保羅.理查.維德
	國　籍	4.5.6.美國
	住、居所 （事務所）	4.美國,德州 77070,休士頓市,諾蒙特路 10506 號 5.美國,德州 77429,希佩斯市,寇普蘭橡樹大道 13415 號 6.美國,德州 77083,休士頓市,崔摩爾路 15014 號
	代 表 人 姓　名	

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

美　　國（地區）　申請專利，申請日期：2001.06.04.案號：60/295,769，☑有　□無主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

發明領域

本發明係關於在一個步驟中自環氧乙烷與合成氣合成脂族 1,3-二醇，尤其是 1,3-丙二醇之方法。更詳言之，本發明係關於一種催化劑，其在 1,3-丙二醇之一步合成方法中可在溫和條件下提供良好產率且體現關於成本與效能方面的優點。本發明之催化劑包含一種與一類雙(磷烯基)烷配位基結合之均相雙金屬鈷-釕催化劑，其係溶於醚溶劑中。

發明背景

脂族 1,3-二醇類，尤其是 1,3-丙二醇，具有作爲聚酯與聚胺基甲酸酯之單體單元及作爲合成環狀化合物之起始物質等許多應用。舉例言之，CORTERRA （商標）聚合物爲一種以出色性質爲特徵之聚酯，其即是由 1,3-丙二醇（下文稱 1,3-PDO）與對苯二甲酸所製成的。在此技藝中有很大興趣是在發現有效、經濟且體現方法優點之新穎 1,3-PDO 合成途徑。

US-A-3463819 和 US-A-3456017 教示使用經三級膦改性之羰基鈷催化劑使環氧乙烷進行氫甲醯基化反應而產生 1,3-丙二醇和 3-羥基丙醛（下文稱 3-HPA）的方法。

US-A-5304691 揭示一種使用包含與釕催化劑結合之鈷-三級膦配位基的改良催化劑系統，在單一步驟中將環氧乙烷氫甲醯基化成 3-羥基丙醛和 1,3-丙二醇的方法。在 US-A-5304691 中，1,3-PDO 和 3-HPA 係經由在氫甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ㄚ）

醯基化反應條件下，使氧雜環丙烷，尤其是環氧乙烷（下文稱 EO），經雙三級膦改性之羰基鈷催化劑、釕助催化劑和合成氣（一氧化碳和氫）在惰性反應溶劑中密切地混合而製得。使用包含與雙牙配位基 1,2-雙（9-磷雜雙環壬基）乙烷絡合之鈷和共催化劑十二羰基合三釕（0）或雙[二氯三羰基合釕]之催化劑，據報導有高達 86-87 莫耳%之 PDO 產率。亦可參見 US-A-5304686，其揭示使用經雙三級膦改性之羰基鈷催化劑與助催化劑來合成 3-羥基丙醛之方法。

在一個步驟中以最小量雜質與副產物生產 1,3-PDO 之方法涉及再循環，且需要在 1,3-PDO 合成期間和產物回收與再循環期間皆具有良好穩定性的催化劑系統。在此技藝中希望的是確認出可在 1,3-PDO 之一步生產法中體現可能優點的替代催化劑系統。

<u>摘述</u>

依據先前所述，本發明提供用於氫甲醯基化/氫化催化劑組成物中之新穎種類配位基。本發明之配位基提供關於成本和效能方面的可能優點。本發明提供一種包含下列之催化劑組成物：

a）包含一或多種非絡合鈷化合物的鈷成分；與

b）主要包含一種與磷㗁基烷配位基絡合之羰基釕化合物的釕成分。

本發明之新穎氧雜環丙烷氫甲醯基化催化劑涉及一種錯合物，其必須是一種鈷-釕-磷㗁基烷錯合物。此新型催

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210×297 公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明（ㄅ）

化劑的一項特徵性特點爲使用絡合至釩而非鈷的磷㗁基烷配位基，正如 US-A-5304691 中的情況。一些磷㗁基烷配位基都很有效，特別是雙牙基的雙(磷㗁基)烷類。

本發明亦提供製備 1,3-二醇之一步方法，其包括在本發明之催化劑組成物存在下使氧雜環丙烷與合成氣在惰性溶劑中於氫甲醯基化條件下反應。

詳言之，本發明係提供一種包括下列步驟之製備 1,3-丙二醇的方法：

(a)在反應混合物中，使環氧乙烷、一氧化碳、氫、惰性反應溶劑和包含下列之催化劑組成物接觸：

(i)一或多種非絡合羰基鈷化合物；與

(ii)與磷㗁基烷部分絡合之羰基釩化合物；以及

(b)將該混合物加熱到範圍在 30 至 150°C 內之溫度及至少 100 psi（690 千帕）之壓力，歷經一段足以產生兩相反應產物混合物的時間，該混合物包含一層含有大部分溶劑、至少 50 重量%之催化劑組成物及未反應環氧乙烷的上層相，以及一層含有大部分 1,3-丙二醇的下層相。

圖式簡單說明

本發明現在將藉由實施例參考附圖做說明，其中：

圖 1 爲鈷-釩-1,2-雙[(2R,5R)-2,5-二甲基磷㗁基]乙烷（BDMPE）催化劑在 EO 至 1,3-PDO 合成方法之一步轉化期間的典型 IR 光譜，其中初始 Co-Ru-BDMPE 比例爲 1：0.67：1.2；和

圖 2 爲同一鈷-釩-1,2-雙[(2R,5R)-2,5-二甲基磷

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210×297 公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

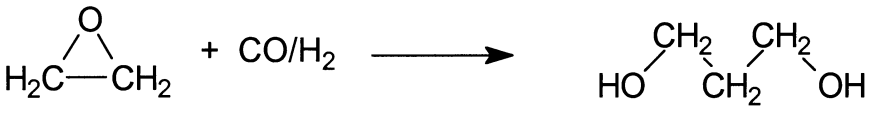
裝 訂 線

五、發明說明（ ）

唍基]乙烷（BDMPE）催化劑在 EO 至 1,3-PDO 合成方法期間的階式作圖。

發明詳細說明

如下式所表示在一個步驟中將環氧乙烷選擇性氫甲醯基化/氫化成 1,3-PDO 之反應：



已經由使用與一類雙(磷唍基)烷配位基結合之雙金屬鈷-釕均相催化劑系統（其係溶於惰性反應溶劑中）得到證實。舉例言之，一種溶於甲基第三丁基醚（MTBE）中之鈷-釕-1,2-雙(2,5-二甲基磷唍基)乙烷催化劑，在自 EO 加上合成氣產生 1,3-PDO 期間，以所送進之 EO 爲基準，可提供高達 70 莫耳%產率的 1,3-PDO。

一般而言，合成 1,3-PDO 之一步方法包括在 30 至 150 ℃之溫度與升高壓力，較佳 100 至 4000 psi（690 至 27580 千帕）下，在惰性反應溶劑中使環氧乙烷、一氧化碳與氫（合成氣）和溶於液相溶液之雙金屬催化劑密切地接觸。在此化學中，重要的因素包括從粗製羰化產物溶液中有效回收 PDO，及活性雙金屬催化劑錯合物的再循環。

在本發明中，1,3-二醇類係經由在氫甲醯基化條件下，將氧雜環丙烷、Co-Ru-磷唍基烷錯合物、反應溶劑及視情況選用之共催化劑及/或助催化劑送進壓力反應器並將合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 5 ）

成氣(氫與一氧化碳之混合物)適宜地以 1：1 至 8：1，較佳 2：1 至 6：1 之 H_2：CO 莫耳比引入。

本發明之方法可以批次式方法、連續方法或其混合來進行。

在本發明之較佳具體實例中，係將分離的、結合的或分段的 EO、合成氣及催化劑物流送至反應容器，其可爲一種以分批或連續方式操作之壓力反應容器，如泡罩塔或攪拌高壓釜。

至高 10 個碳原子，較佳至高 6 個碳原子之氧雜環丙烷，尤其是環氧乙烷，可經由在本發明之催化劑錯合物存在下與合成氣進行氫甲醯基化反應而轉化成其對應的 1,3-二醇類。

本發明之最重要部分爲 Co-Ru-磷㗁基烷錯合物的使用。本發明之錯合物被認爲包含新穎種類的經釕改性之催化劑。此新穎種類之特徵性特點包括絡合至磷㗁基烷配位基之氧化釕金屬，而以鈷化合物作爲抗衡離子。

釕原子之氧化態並不全然確定（理論上，釕可具有 0 至 8 的價數），而且在氫甲醯基化反應過程中可能還會改變，因此，釕對鈷之莫耳可在相當廣大的範圍內變化。應加入充足的鈷(0)以完全氧化所使用之全部錯合釕。可添加過量的鈷，但無特定數值。適當來說，Ru：Co 之莫耳比可從 4：1 變化至 1：4，較佳從 2：1 變化至 1：4，更佳係從 1：1 變化至 1：2。

一些磷㗁基烷配位基已經確認對使用鈷-釕催化劑對之

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

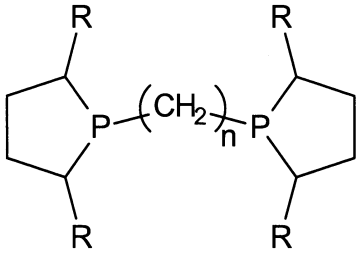
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

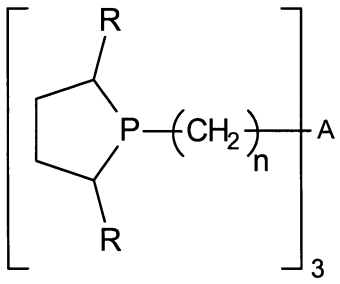
五、發明說明（ 6 ）

一步 PDO 合成法而言是有效的。適當磷烯基烷包括下式 I 與 II 的經磷烯基取代之烷化合物：

I.



II.



其中，在式 I 與 II 兩者中，R 爲低碳烷基、三氟甲基、苯基、經取代之苯基、芳烷基或經環取代之芳烷基；而 n 爲 1 至 12 之整數；又對式 II 而言，A 爲 CCH_3 CH、N 或 P。較佳之式 I 與 II 化合物爲其中 R 爲 C_1 至 C_6 烷基之低碳烷基且 n 爲 1 至 3 者。最佳者爲其中 R 爲甲基且 n 爲 1 至 3 之式 I 與 II 化合物。

此等化合物之實例包括但不限於：1,2-雙(磷烯基)乙烷、1,2-雙(2,5-二甲基磷烯基)乙烷、1,2-雙[(2R,5R)-2,5-二甲基磷烯基]乙烷；1,2-雙[(2S,5S)-2,5-二甲基磷烯基]乙烷；1,3-雙(2,5-二甲基磷烯基)丙烷；參[(2,5-二甲基磷烯基)甲基]甲烷；參[(2,5-二甲基磷烯基)乙基]胺；及 1,1,1-參[(2,5-二甲基磷烯基)乙基]乙烷。

如實施例中所證實者，特別適用於本發明的是雙牙基

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（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 ）

雙(磷㗁基)烷類，例如：1,2-雙[(2R,5R)-2,5-二甲基磷㗁基]乙烷（BDMPE）、1,2-雙[(2S,5S)-2,5-二甲基磷㗁基]乙烷，此二者之外消旋混合物，以及 1,2 雙(磷㗁基)乙烷。

適當鈷來源包括可在氫與一氧化碳氛圍中藉熱處理被還原至零價的鹽類。此等鹽類之實例包括，例如：鈷羧酸鹽如乙酸鹽，及 6 至 12 個碳原子之鏈烷酸鹽如辛酸鹽（此爲較佳者），以及礦物酸之鈷鹽類，如氯化物、氟化物、硫酸鹽及磺酸鹽。可運用的還有這些鈷鹽的混合物。然而，當使用混合物時混合物中最好有至少一種成分是 6 至 12 個碳原子之鈷鏈烷酸鹽，以辛酸鈷較佳。還原反應可在使用催化劑之前進行，或者，其可在氫甲醯基化區域中與氫甲醯基化程序同時完成。

就最佳結果而言，咸信抗衡離子應爲一種在 1875 至 1900 公分$^{-1}$ 區域，特別是 1888 公分$^{-1}$ 區域中具有特徵 IR 光譜帶的羰基鈷，如四羰基合鈷陰離子（$[Co(CO)_4]^-$）。然而，在活性催化劑中之這種離子可爲其改性物。羰基鈷可經由起始鈷來源（如辛酸鈷）與合成氣之反應而產生。

鈷：釕：磷㗁基烷配位基之莫耳化學計量比適當而言係在 0.5 至 4 莫耳鈷：0.25 至 2 莫耳釕：0.4 至 3 莫耳磷㗁基烷配位基的範圍內。較佳範圍是 1 至 3 莫耳鈷：0.3 至 1.5 莫耳釕：0.5 至 2 莫耳磷㗁基烷配位基，例如 1：0.7：1.2。舉例來說，一種作用良好之配方爲莫耳計量分別爲 1：0.67：1.2 之鈷：釕：1,2-雙(2,5-二甲基磷㗁基)乙烷。非絡合羰基釕被認爲難謂有效，因此催化劑製備傾向於絡合

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（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）

每個釕原子。最好釕對鈷的莫耳比是從 1：4 至 4：1。

在本發明中，製備鈷-釕-磷㗁基烷錯合物之較佳方法是自組合（self-assembly）方法，其中使所有的催化劑同時合在一起。如實施例 1 所說明者，鈷-釕-磷㗁基烷錯合物當在合成氣條件條件下被溶於適當醚溶劑中時，其可在一個步驟中經由自組合產生。該條件，尤其是該溶劑，係經選擇以利於形成絡合釕物種，而非絡合鈷物種。該 Ru-絡合物種而非 Co-配位基物種之存在，可藉由例如 IR 分析來確認。

亦包含在本發明範疇內的是下述催化劑的逐步或連貫設計製備方法。在逐步製備方法中的第一個步驟是 Ru-磷㗁基烷錯合物的合成。這可藉由使適當釕來源（如十二羰基合三釕）與所選擇之配位基接觸來完成。或者，可使用其他易於獲得之羰基釕衍生物，例如乙酸二羰基合釕聚合物和二氯化三羰基合釕(II)二聚物來代替十二羰基合三釕。進一步替代方式包括使用較便宜的釕來源，其在合成氣氛圍下將原地形成羰基釕物種。舉例來說，較便宜的釕來源可包括：氧化釕(IV)、水合物、氯化釕(III)及碳上釕。

磷㗁基烷配位基對釕之莫耳比可爲 4：1 至 1：2，較佳約 2：1。

舉例而言，釕-磷㗁基烷錯合物可製備如下：在一氧化碳或合成氣氛圍下，於範圍在 25 至 150℃，合適爲 100 至 110℃之溫度，使十二羰基合三釕與化學計算量之所選擇配位基在溶劑中反應 1 至 24 小時（亦即直到反應完成）。此

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（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 ）

時，視情況而定，該釕-配位基錯合物可被離析成離散物質。

其次，在逐步方法中，同樣是在前述（非特別要求的）條件下，使 Ru-配位基錯合物與適當鈷化合物接觸，藉由氧化還原反應形成 Ru-Co-配位基錯合物。一種適當的鈷來源是辛酸鈷，但亦可使用其他鈷錯合物及鹽類。舉例來說，將所選擇之辛酸鈷及視情況選用的助催化劑（若有）添加至溶液中，然後使該溶液在升高的溫度（從 25 至 150℃）下維持 15 分鐘至 24 小時的時間。同樣地，視情況而定，可將此新穎鈷-釕-磷烯基烷錯合物離析並記述特徵。

典型而言， 當該活性 Co-Ru-磷烯基烷錯合物係藉自組合（或逐步）方式產生時，其因爲有$[Co(CO)_4]^-$陰離子而在 1875 至 1900 公分$^{-1}$ 區域中顯現 IR 光譜帶，尤其是強羰基鈷光譜帶，以及在 1900 至 2200 公分$^{-1}$ 區域中顯現一系列三或四條羰基釕光譜帶，其應該是陽離子羰基釕物種所致。

使這些化合物形成錯合物之條件並無特別要求。溫度和壓力可在以下對於氫甲醯基化反應所給之範圍內變化，例如 25 至 150℃。合成氣可在錯合物形成期間用作氣罩。最好是使用溶劑，而溶劑較佳係用於氫甲醯基化反應中。顯然，此溶劑應能夠溶解活性催化劑，而不會影響其性質。適當溶劑包括下述用於氫甲醯基化方法之醚類，特別是支鏈烷基醚類，例如 MTBE。

在本發明使用催化劑組成物之一步氫甲醯基化/氫化反

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（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）

應中，進料中氧雜環丙烷對 Co-Ru-配位基錯合物之最適比例有部分係取決於所使用之特定錯合物。然而，從 2：1 至 10,000：1 之氧雜環丙烷對 Co-Ru-配位基錯合物內鈷的莫耳比通常是令人滿意的，而以 50：1 至 500：1 之莫耳比較佳。

當氧雜環丙烷爲 EO 時，EO 在整個反應中最好是維持在不小於反應混合物總重量之 0.2 重量%的濃度，一般係在 0.2 至 20 重量%，較佳 1 至 10 重量%之範圍內。

反應溶劑應爲惰性，意即其不會在反應過程中被消耗。對本發明方法理想的溶劑在反應過程中會溶解進料和產物，但在降低溫度下可使相分離。適當溶劑係敘述於 US-A-5304691 中。良好的結果可用烷基醚類達成，特別是支鏈烷基醚類，且更特別是含三級碳原子之烷基醚類。用以說明本發明之溶劑爲甲基第三丁基醚。

可使用助催化劑。適當助催化劑係敘述於先前所提及之 US-A-5304691 中。作用良好之助催化劑的實例中，易於取得且已證實可促進 EO 轉化者有：三級胺類，如 N,N-二甲基十二胺和三乙基胺，及鹼金屬鹽類，如醋酸鈉。

進料流中之成分係於本發明催化劑錯合物存在下，在適當的反應溶劑中接觸。本發明之方法可以連續模式進行，同時藉由例如分段 EO 添加來維持該 EO 濃度。

就最佳結果而言，此一步氫甲醯基化/氫化反應係在升高的溫度和壓力條件下進行。反應溫度範圍係從 30 至 150℃，較佳從 50 至 125℃且最佳從 60 至 110℃。

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

五、發明說明（ ）

反應壓力（總壓，或者，若使用惰性氣態稀釋劑則爲分壓）應爲至少 100 psi（690 千帕）。 適當操作壓力係在 100 psi（690 千帕）至 4000 psi （27,580 千帕）之範圍內，較佳係從 1000 psi 至 2000 psi（6900 至 13,790 千帕）且最佳爲約 1500 psi（10,340 千帕）± 250 psi（1725 千帕）。在批次式方法中，反應通常是在 1 至 5 小時內完成。

在氫甲醯基化反應結束時，1,3-PDO 係藉習知方法如選擇性萃取、部分蒸餾、相分離及選擇性結晶等自產物混合物中回收。未反應的起始物質以及催化劑和反應溶劑可以且較佳是被回收供進一步使用。

反應混合物之分配可藉由添加分相誘導劑來促進。適當試劑包括甘醇類如乙二醇，及直鏈烷類如十二烷。這種試劑係以佔總反應混合物 2 至 10 重量%，較佳 4 至 8 重量%範圍內之量被添加至反應混合物。替代方法包括將 1,3-丙二醇添加至反應混合物內，使產物濃度達到目標比例。另外，可在一開始加入混溶性醇類及具有類似極性之試劑如乙醇、丙醇和異丙醇，然後在後續的相分離誘導作用之前將其除去。

商業操作將需要將基本上完全再循環之催化劑多次循環至反應中做有效的催化劑回收。較佳的催化劑回收方法涉及將先前所指出的兩液相混合物分離，將整體溶劑相再循環至反應器並連同至少 60 至 90 重量%之起始催化劑回到該處。

在運作本方法之較佳方式中，反應條件如氧雜環丙烷

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

五、發明說明（ㄗㄛ）

濃度、催化劑濃度、溶劑、產物濃度及反應溫度等係經過選擇，以便在高溫下達到均勻的反應混合物，並在冷卻混合物時使反應混合物分配到含有大量催化劑的上層溶劑相和含有大部分 1,3-丙二醇的下層相中。這樣的分配有助於產物之離析與回收、催化劑之再循環及溶劑系統重尾餾分之移除。這種方法被稱爲相分離催化劑再循環/產物回收方法。

在此方法中，係使反應器內容物沈積或於範圍從大氣壓至接近反應壓力之壓力下將其轉移至適當容器，當稍微或非常冷卻時，可在該處形成明顯區別的相，其實質上是不同的，一者相當富含 1,3-丙二醇產物，或者富含催化劑和溶劑。富含鈷-釕-磷㗁基烷錯合物與溶劑的相係直接再循環以供進一步與進料反應。產物 1,3-PDO 係藉習知方法從富含產物的相中回收。

含有與十二羰基合三釕及雙(磷㗁基)烷配位基結合之辛酸鈷的配方 ，當被溶於適當醚溶劑時，可提供 1,3-PDO 之一步合成法。溶解於 MTBE 中之辛酸鈷-十二羰基合三釕-1,2-雙(2,5-二甲基磷㗁基)乙烷催化劑前驅物，使 1,3-PDO 得以大於 70 莫耳%產率（以所送入之 EO 爲基準）自 EO 與合成氣產生。在此，氫甲醯基化反應係於 90℃與 1500 psi（10,340 千帕）下使用 4：1（H_2/CO）氣體進行。典型而言，液體產物包含兩相，其中所想要的 1,3-PDO 係濃縮於較重的相(B)中（參見附表的“相”一欄）。就此較重的相而言，在實施例 1 中所估計之 1,3-PDO/HPA 產物比值爲

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（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）

大約 52，1,3-PDO/EtOH 比值爲 83，而乙醛含量僅 0.2%。

該羰化反應活性溶液通常在下區域中顯示某些信號紅外光譜帶：1850 – 1900 公分$^{-1}$，1900 - 2200 公分$^{-1}$。在 EO 至 1,3-PDO 之合成期間，對溶於 MTBE 中之 Co-Ru-BDMPE 系統之這些光譜係示於圖 1 與 2 中。PDO 合成係於實施例 15 中說明。

將過量 BDMPE 添加至該 Co-Ru 催化劑溶液中並未得到顯著的 1,3-PDO 產量，在 1900-2200 公分$^{-1}$ 光譜區域中亦無信號紅外光譜帶（參見表 3，實施例 16）。

下列實施例將用以說明本文所揭示之本發明。實施例僅意欲供作說明工具而不應以任何方式解釋成限制本發明之範疇。熟諳此技藝者皆瞭解可在不脫離本發明精神下做出許多變化。

實施例 1

1,3-PDO 之製備

在一個裝備有必要的溫度和壓力控制器之 100 毫升經攪拌帕爾（Parr）高壓釜中，裝入 228 毫克（0.66 毫莫耳）辛酸鈷、207 毫克（0.80 毫莫耳）1,2-雙[(2R,5R)-2,5-二甲基磷烷基]乙烷、23 毫升無水、經氮吹洗之甲基第三丁基醚（MTBE）、93 毫克（0.48 毫莫耳 Ru）十二羰基合三釕及 17 毫克（0.21 毫莫耳）乙酸鈉。將此高壓釜密封並以 4/1（H_2：CO）合成氣加壓至 1300 psi（8960 千帕），然後加熱至 130℃，伴隨攪拌在 1500 psi（10,340 千帕）下

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

五、發明說明（十）

歷經三小時。此時，將反應器與內容物冷卻至 5℃並將氣體排放。將環氧乙烷（3.6 克，82 毫莫耳）添加至反應器系統，然後在用 4/1（H_2：CO）合成氣再加壓至 1300 psi（8960 千帕）之後，將反應器加熱至 90℃，在 1500 psi（10,340 千帕）下歷經 5-6 小時。額外的合成氣係視需要供應。

卻至約 4℃且排氣之後，收集到 21.07 克的兩相液體產物，其包含 16.00 克富含 MTBE 溶劑的相及 5.07 克富含 1,3-丙二醇的相。在藉 gc 分析此二產物液相（T 和 B）及後續水洗（24.1 克）反應器之後，顯示以所送入 EO 計有 71 莫耳%的 1,3-PDO 產率。從較重相(B)之進一步 gc 分析得到結論：估計的 PDO/HPA 產物比值爲約 52，PDO/EtOH 比值爲 83，而乙醛含量僅 0.2%。

實施例 2-17

實施例 2 至 17 係根據實施例 1 之程序進行。在這些試驗中，鈷-釕均相催化劑係聯合一系列雙(磷烯基)烷配位基使用。實驗的歸納數據係提供於附表 1- 4 中，其中 W/W 係指帕爾反應器之後水洗，而 ND 係指未檢測出的。

1,3-PDO 合成已經使用下列各物做示範說明：

a)一系列 P-配位基，包括 1,2-雙([(2R,5R)-2,5-二甲基磷烯基]乙烷[BDMPE(R,R)]、1,2-雙[(2S,5S)-2,5-二甲基磷烯基]乙烷 [BDMPE(S,S)]，其外消旋混合物，以及 1,2-雙(磷烯基)乙烷（BPE）。

b)一定範圍的鈷：釕：磷烯基起始催化劑比例。

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（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）

c)一定範圍的操作溫度（80–100°C）及壓力（500 至 1500 psi；3550 至 10,340 千帕）。

d)一定範圍的合成氣（H_2/CO）組成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（15）

表1

實施例	催化劑	溶劑	溫度 ℃	EO 攝入時間（小時）	產物相重（克）		濃度（%） PDO	HPA	PDO 產量（毫莫耳）	PDO 選擇率（%）	PDO 產率（莫耳%）
2	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1：0.44：1)	MTBE	100	4	T B W/W	17.2 3.7	2.3 44.9 6.3	1.7 16.3 3.4	7.8 19.4 3.4 30.6	35 61	38
3	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1：0.67：1.21)	MTBE	100	4	T B W/W	16.8 4.7	2.7 54.7 7.9	0.9 7.6 1.9	8.7 31.7 5.1 45.5	46 78	51
4	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1：0.88：1.47)	MTBE	100	4.25	T B W/W	17.1 4.2	2.7 58.1 6.6	0.4 5.3 N.D.	8.7 28.8 4.1 41.6	53 81	48
5	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1：0.67：1.21)	MTBE	100	3.75[a]	T B W/W	16.9 3.6	2.4 55.0 9.4	1.1 9.5 3.0	6.1 20.5 7.2 33.8	42 75	40
6	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1：0.67：1.21)	MTBE	80	5+[a]	T B W/W	12.9[b] 4.9	3.0 61.8 5.7	0.5 67.0 N.D.	6.1[b] 37.1 3.4 46.8	63 84	56
7	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R)[b]	MTBE	80	6[a]	T B W/W	16.3 4.7	2.2 62.4 6.0	0.4 6.8 1.1	8.5 33.7 4.1 46.3	62 85	56

[a] 使用 2：1 H_2/CO 氣體

[b] 重複實施例 6

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表 2

實施例	催化劑	溶劑	溫度 ℃	EO 攝入時間（小時）	產物相重（克）	濃度（%） PDO	濃度（%） HPA	PDO 產量（毫莫耳）	PDO 選擇率（%）	PDO 產率（莫耳%）
8	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (S,S) (1 : 0.67 : 1.21)	MTBE	80	6[a]	T 17.3 B 4.0 W/W	2.1 61.7 3.9	0.5 7.6 1.1	7.5 29.1 2.5 39.1	65 83	45
9	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1 : 0.44 : 0.2)	MTBE	100	1.25[a]	T 20.5 B W/W	N.D. N.D.	1.4 N.D.	N.D. N.D. <0.1		<0.1 <0.1
10	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1 : 0.67 : 1.21)	MTBE	80	6[b]	T 16.0 B 5.6 W/W	2.2 72.6 4.5	N.D. 1.4 N.D.	7.3 48.2 2.9 58.4	75 95	71
11	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R)[c] (1 : 0.67 : 1.21)	MTBE	80	5[b]	T 16.3 B 4.7 W/W	1.9 65.2 9.7	0.2 5.4 N.D.	71.0 37.1 6.4 50.6	63 89	60
12	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1 : 0.67 : 1.21)	MTBE	80	4.25[d]	T 16.4 B 4.8 W/W	1.3 58.8 8.3	0.4 6.6 1.6	3.7 30.9 5.6 40.2	46 78	47
13	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1 : 0.67 :	MTBE	80	0.75[e]	T 19.7 B 0.4 W/W	3.9 61.8 3.7	0.3 2.6 N.D.	8.1 2.2 2.4 12.7	69 80	15

[a]使用 2：1 H_2/CO 氣體
[b]使用 4：1 H_2/CO 氣體
[c]重複實施例 10
[d]使用 1000 psi（6900 千帕）之 4/1 H_2/CO
[e]使用 500 psi（3550 千帕）之 4/1 H_2/CO

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

表 3

實施例	催化劑	溶劑	溫度 ℃	EO 攝入時間（小時）	產物相重（克）	濃度（%） PDO	濃度（%） HPA	PDO 產量（毫莫耳）	PDO 選擇率（%）	PDO 產率（莫耳%）
14	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-1,2 BDMPE (外消旋) (1 : 0.67 :	MTBE	80	6[a]	T 16.3 B 3.6 W/W	1.3 63.8 8.1	0.3 8.6 1.7	5.8 26.0 5.2 37.0	54 83	48
15	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1 : 0.67 : 1.21)	MTBE	80	[b]	T 17.0 B 2.0	1.7 60.3	0.5 11.9	8.1 19.2 27.3	59 78	70
16	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-BDMPE (R,R) (1 : 0.67 : 3.64)	MTBE	80	[b]	P 17.4	<0.1	N.D.	<1	<1	<0.1

[a] 使用 4：1 H_2/CO 氣體

[b] 在 IR 槽盒中試驗

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

線 訂 裝

五、發明說明（ ）

表 4

實施例	催化劑	溶劑	溫度 ℃	EO 攝入時間（小時）	產物 相重（克）	濃度（%） PDO	濃度（%） HPA	PDO 產量（毫莫耳）	PDO 選擇率（%）	PDO 產率（莫耳%）
17	$Co\text{-}Ru_3(CO)_{12}$-1,2 BDE (1 : 0.67 : 1.21)	MTBE	80	4[a]	T 16.7 B 3.7 W/W	4.3 61.9 6.2	N.D. 0.8 0.1	14.6 27.1 4.3 46.0	64 90	58

[a]使用 4：1 H_2/CO 氣體

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

使用具有磷雜烷基烷配位基之催化劑自環氧乙烷與合成氣製造 1,3-丙二醇之一步生產法

一種催化劑組成物，其包含：

(a)包含一或多種非絡合鈷化合物的鈷成分；與

(b)主要包含一種與磷雜烷基烷配位基絡合之羰基釕化合物的釕成分；及一種利用這種催化劑組成物製備 1,3-丙二醇之方法。

英文發明摘要（發明之名稱：ONE-STEP PRODUCTION OF 1,3-PROPANEDIOL FROM ETHYLENE OXIDE AND SYNGAS WITH A CATALYST WITH A PHOSPHOLANOALKANE LIGAND　　）

A catalyst composition comprising:

(a) a cobalt component comprising one or more non-ligated cobalt compounds; and

(b) a ruthenium component comprising in major part a ruthenium carbonyl compound ligated with a phospholanoalkane ligand; and a process for preparing 1,3-propanediol using such a catalyst composition.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

A8
B8
C8
D8

修正補充 年 月 日

六、申請專利範圍

1.一種催化劑組成物，其包含：

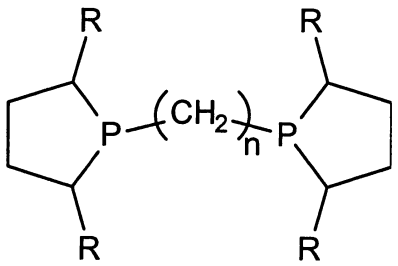
(a)包含一或多種非絡合鈷化合物的鈷成分；和

(b)主要包含一種與磷啉基烷配位基絡合之羰基釩化合物的釩成分。

2.如申請專利範圍第 1 項之催化劑組成物，其係溶解於醚溶劑中。

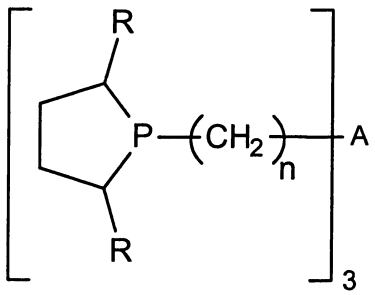
3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之組成物，其中磷啉基烷係表示如下：

I.



或

II.



其中，在 I 與 II 二式中，R 爲低碳烷基、三氟甲基、苯基、經取代之苯基、芳烷基或經環取代之芳烷基；而 n 爲 1 至 12 之整數；就式 II 而言，A 爲 CCH_3、CH、N 或 P。

4.如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中，在 I 與 II 二式中，R 爲 C_1 至 C_6 烷基之低碳烷基且 n 爲 1 至 3。

5.如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中在式 I 與 II

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項填寫本頁）
裝 訂 線

六、申請專利範圍

中，R是甲基。

6.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中磷啉基烷係選自由 1,2-雙(磷啉基)乙烷、1,2-雙(2,5-二甲基磷啉基)乙烷、1,2-雙[(2R,5R)-2,5-二甲基磷□啉基]乙烷、1,2-雙[(2S,5S)-2,5-二甲基磷啉基]乙烷、1,3-雙(2,5-二甲基磷啉基)丙烷、參[(2,5-二甲基磷啉基)甲基]甲烷、參[(2,5-二甲基磷啉基)乙基]胺及 1,1,1-參[(2,5-二甲基磷啉基)乙基]乙烷所組成之群組。

7.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中釕化合物係選自由氯化三羰基合釕(II)、十二羰基合三釕、乙酸二羰基合釕聚合物、氯化釕(III)、氧化釕(IV)或其水合物，及碳上釕（ruthenium-on-carbon）所組成之群組。

8.一種製備 1,3-丙二醇之方法，其包括下列步驟：

(a)在反應混合物中使環氧乙烷、一氧化碳、氫氣、惰性反應溶劑與催化劑組成物接觸，該催化劑組成物包含：

(i)一或多種非絡合羰基鈷化合物；和

(ii)一種與磷啉基烷部分絡合之羰基釕化合物；及

(b)將該混合物加熱到範圍在 30 至 150℃內之溫度及 100 psi（690 千帕）至 4000 psi（27,580 千帕）之壓力，使之歷經一段可有效產生兩相反應產物混合物的時間，該混合物包含一層含有大部分溶劑、至少 50%催化劑組成物及未反應環氧乙烷的上層相，及一層包含大部分 1,3-丙二醇的下層相。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中催化劑係藉一

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

種同時將所有成分合在一起之自組合（self-assembly）方法製得。

10.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中催化劑係逐步製得，其中釕化合物與磷烯基烷係於 25 至 150℃範圍內之溫度在合成氣存在下反應，接著在 25 至 150℃範圍內的溫度使之與鈷化合物進行氧化還原反應。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)

圖 1.

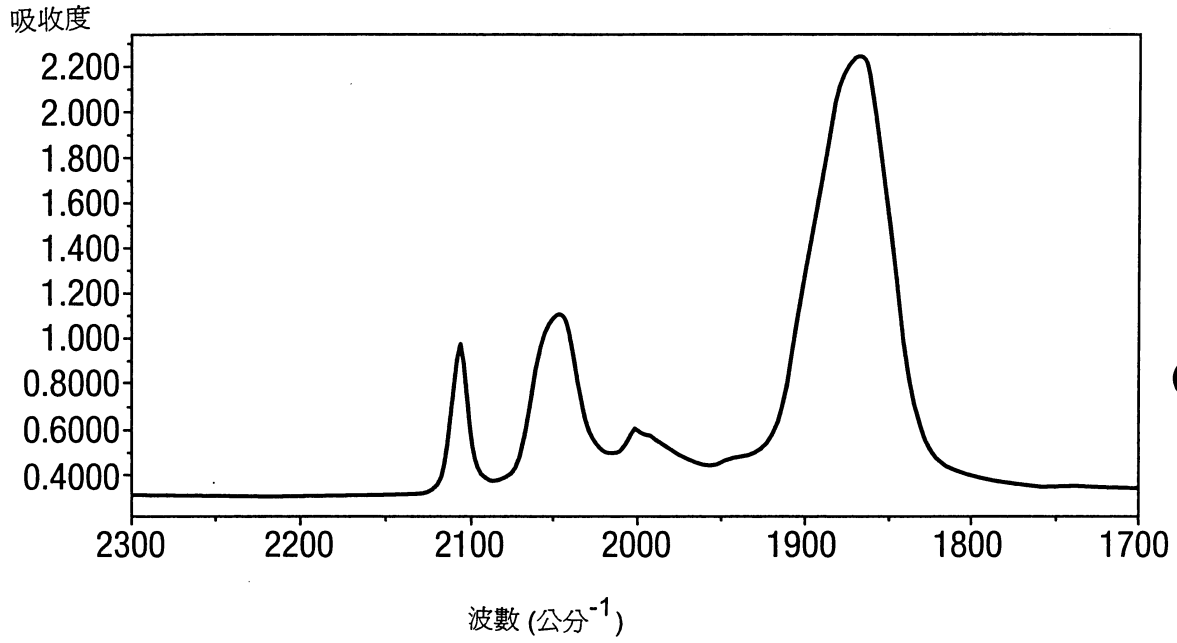
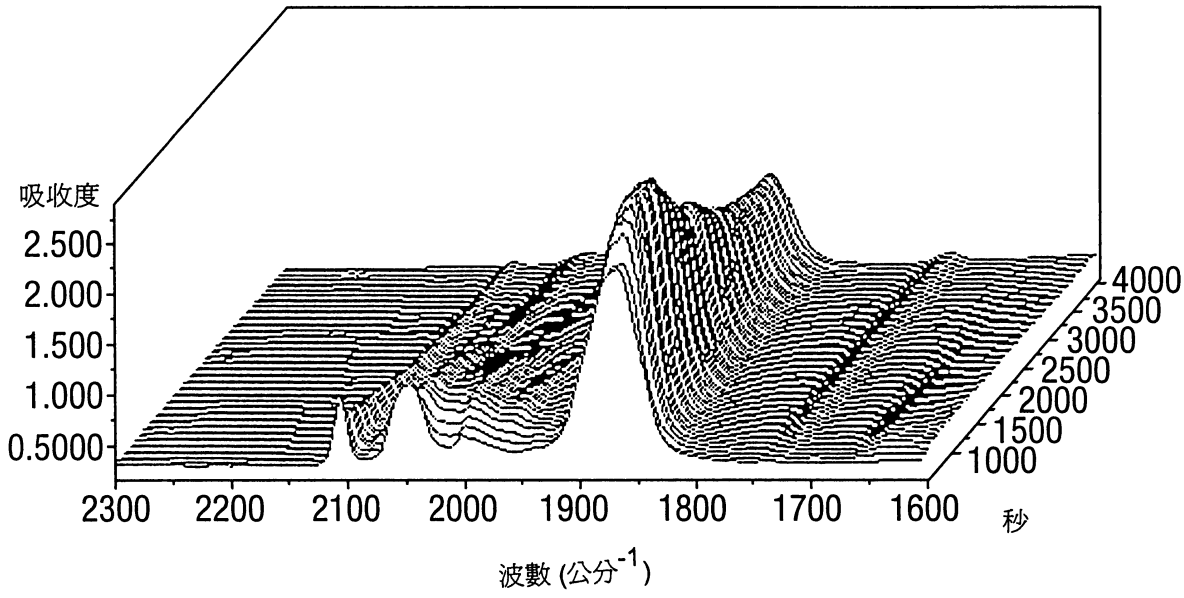

吸收度
2.200
2.000
1.800
1.600
1.400
1.200
1.000
0.8000
0.6000
0.4000
2300
2200
2100
2000
1900
1800
1700
波數 (公分-1)

圖 2.


吸收度
2.500
2.000
1.500
1.000
0.5000
2300
2200
2100
2000
1900
1800
1700
1600
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
秒
波數 (公分-1)

修正
年 月 日 補充

圖 1.

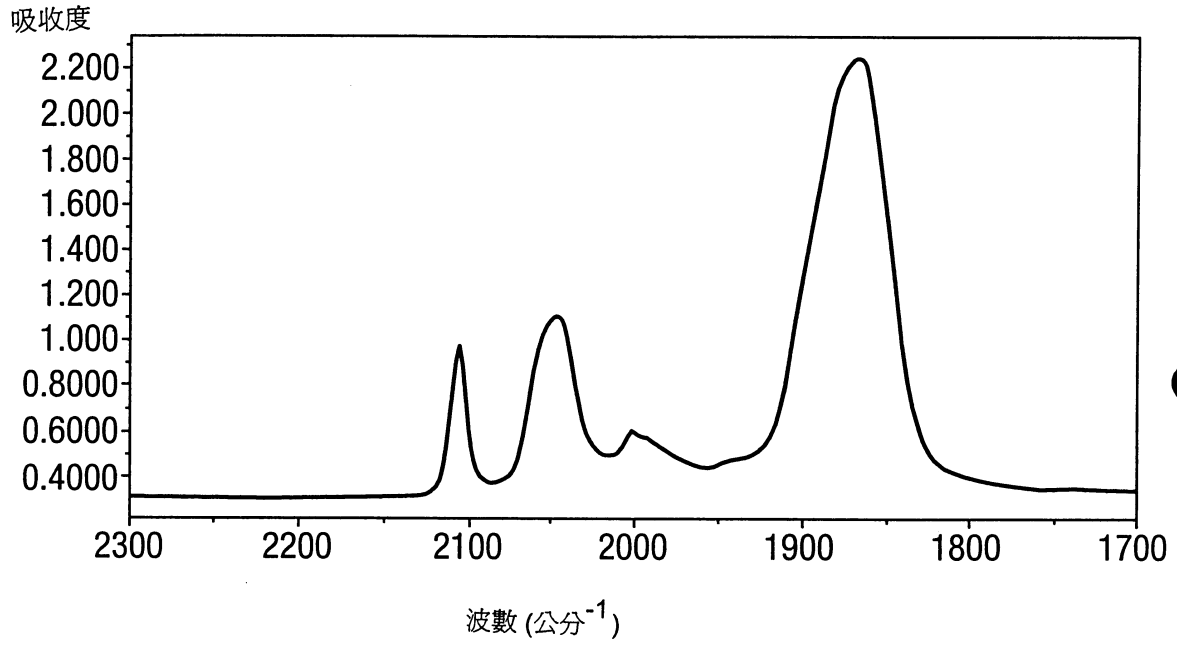


圖 2.

