

# 公告本

申請日期	P1.5.15
案 號	P1110122
類 別	C07C27/22, B01J31/00

A4  
C4

593238

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	使用具有 N-雜環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 N-HETEROCYCLIC 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 4.約瑟夫.布朗.波威爾
	國 籍	1.2.3.4.美國
三、申請人	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 4.美國,德州 77070,休士頓市,諾蒙特路 10506 號
	代 表 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 4.約瑟夫.布朗.波威爾

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

裝

訂

線

申請日期	
案 號	
類 別	

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	5.里恩.亨利.史勞夫 6.保羅.理查.維德 7.提摩希.史考特.威廉斯
	國 籍	5.6.7.美國
	住、居所	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 7.美國,德州 77095,休士頓市,日光路 7330 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	5.里恩.亨利.史勞夫 6.保羅.理查.維德 7.提摩希.史考特.威廉斯
	國 籍	5.6.7.美國
	住、居所 (事務所)	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 7.美國,德州 77095,休士頓市,日光路 7330 號
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：2001.05.18. 案號：60/291,826，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( )

### 本發明之領域

本發明係關於自環氧乙烷與合成氣在一個步驟中合成脂肪族 1,3-二醇，特別是 1,3-丙二醇之方法。更特定言之，本發明係關於一種在溫和的條件下，在 1,3-丙二醇之一步合成方法中得到良好的產率，並且在成本和氧化穩定度方面展現優點之催化劑。本發明之催化劑包含一種均相雙金屬鈷-鈦催化劑，以及 N-雜環配位基或多牙 N-雜環配位基。

### 本發明之背景

脂肪族 1,3-二醇，特別是 1,3-丙二醇，有許多作為聚酯和聚胺基甲酸酯之單體單元，以及作為合成環狀化合物之起始物的應用。例如，CORTERRA (商標) 聚合物為以傑出性質為特徵之聚酯，係由 1,3-丙二醇 (下文中之 1,3-PDO) 與對苯二甲酸所製。技術中重要的是尋找有效的、經濟的且展現方法優點之新路徑來合成 1,3-PDO。

US-A-3463819 和 3456017 教示使用經三級膦改性之羰基鈷催化劑使環氧乙烷氫甲醯化來製造 1,3-丙二醇和 3-羥基丙醛 (下文中之 1,3-HPA)。

US-A-5304691 揭示一種在單一步驟中，使用包含鈷-三級膦配位基與鈦催化劑組合之改良催化劑系統使環氧乙烷氫甲醯化成 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 係經由在氫甲醯化反應條件下，在惰性反應溶劑中，將氧雜環丙，特別是環氧乙烷

## 五、發明說明（ $\gamma$ ）

（下文中之 EO），經雙三級磷改性之羰基鈷催化劑、鈦催化劑促進劑及合成氣（一氧化碳和氫氣）均勻地接觸來製造的。發表出高至 86-87 莫耳% 的 PDO 產率，係使用包含與雙牙配位基 1,2-雙（9-磷雙環壬基）乙烷絡合之鈷及作為共催化劑之十二羰基三鈦(0)或雙〔三羰基二氯化鈦〕的催化劑。

具有少量雜質及副產物之 1,3-PDO 的一步生產方法包含再循環，並且在 1,3-PDO 合成期間及產物回收和再循環期間需要有良好的穩定性之催化劑系統。如果可取得在一個步驟中以良好產率製造 1,3-PDO，並且在 1,3-PDO 合成及再循環期間以較大氧化穩定度為特徵之催化劑系統，將是非常理想的。此外，磷配位基是相當昂貴的，並且如果有具有上述優點但較不昂貴之配位基系統可選擇，也是理想的。

### 概述

根據前文，本發明提供一種在氫甲醯化催化劑組成物中使用磷配位基之替代物。本發明的配位基提供一種較不昂貴的替代物，係具有形成穩定之第 VIII 族過渡金屬錯合物的能力，且具有良好的氧化穩定度。本發明提供一種催化劑組成物，其包含：

- a) 包含一或多種非絡合羰基鈷化合物之鈷成分；和
- b) 包含與選自雙牙和多牙 N-雜環配位基所組成族群之 N-雜環配位基絡合的羰基鈦化合物之鈦成分。

## 五、發明說明 ( )

雙牙和多牙 N-雜環提供較大氧化穩定度、商業可取得性（至少在某些例子中）、可能較低的成本及形成穩定第 VIII 族過渡金屬錯合物的能力等可能優點。例如，其中已證實 2,2'-聯吡啶-鈦錯合物在氫甲醯化反應下（合成氣壓力條件）呈現長期的穩定度。

本發明之新穎氧雜環丙烷氫甲醯化催化劑涉及一種錯合物，其必須是鈦-N-雜環配位基：鈦錯合物。此新穎催化劑之特徵特色為雙牙或多牙 N-雜環配位基的使用，此配位基是絡合鈦而非鈦，如 US-A-5304691 中的例子。

本發明亦提供一種製備 1,3-二醇之一步方法，其包含在本發明催化劑錯合物的存在下，在惰性溶劑中，在氫甲醯化條件下之氧雜環丙烷與合成氣之反應。

詳言之，本發明提供一種製備 1,3-丙二醇之方法，其包含下列步驟：

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

(i) 一或多種非絡合羰基鈦化合物；和

(ii) 經 N-雜環絡合之羰基鈦化合物；並且

(b) 將此混合物加熱至約 30 至 150 °C 的溫度及 100 至 4000 磅/英吋<sup>2</sup> (690 至 27,580 千帕) 的壓力，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：包含有大部分的溶劑、至少 50 重量% 之催化劑組成物、加上未反應環氧乙烷之上層相，以及含有大部分的 1,3-丙二醇之下層相。

## 五、發明說明 ( ㄐ )

### 圖式之簡單說明

本發明將經由實施例參照附圖作說明，其中：

圖 1 是在 1,3-二氧戊環中預形成之後，鈷-鈦-2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡 (TPTZ) 催化劑之紅外光光譜圖；

圖 2 是顯示 Co-Ru-TPTZ 催化劑的形成為時間函數之紅外光階式圖譜 (IR cascade plot)；

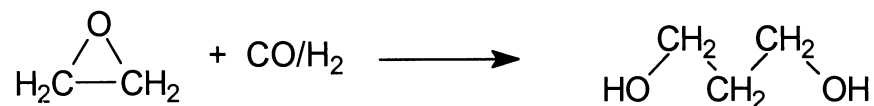
圖 3 是顯示在環氧乙烷和合成氣轉換至 1,3-丙二醇之一步方法期間，Co-Ru-TPTZ 催化劑之紅外光光譜圖；

圖 4 是在 1,3-PDO 一步合成方法期間，顯示 Co-Ru-TPTZ 催化劑之紅外光階式圖譜；且

圖 5 是溶於 1,3-二氧戊環中之鈷-鈦-2,2'-聯吡啶催化劑當用於 1,3-丙二醇一步合成方法時，顯示 EO 吸收時間之長條圖。

### 本發明之詳細說明

已證實環氧乙烷之一步選擇性氫甲醯化/氫化至 1,3-PDO，係由下式表示：



其係使用鈷-鈦均相催化劑系統，同時使用可溶性雙牙或多牙 N-雜環配位基。得到良好結果之 N-雜環配位基包括，例如商業上可得到之 2,2'-聯吡啶、2,2'-聯嘧啶和 2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡。

## 五、發明說明 ( 5 )

合成 1,3-PDO 之一步方法通常包含：在 30 至 150 °C 的溫度和增高壓力下，在惰性反應溶劑中，將環氧乙烷、一氧化碳和氫氣（合成氣）（其中一氧化碳對氫氣之莫耳比例從 4：1 至 1：6）及在液相溶液中之雙金屬催化劑均勻地接觸。

與像是 US-A-5304691 中磷配位基絡合至鈷化合物之工作情況比較，使用此新的鈷-鈦-N-雜環系統需要特定之合成變化。本發明之一步方法的重要觀點包括：需要特別的溶劑，富含氫氣之合成氣的使用，以及在較高一些的壓力下操作。較佳的溶劑包括環脂族醚。較佳的操作壓力是接近 2000 磅/英吋<sup>2</sup>（13,790 千帕），然而在磷絡合至鈷的例子中，較佳的壓力是接近 1500 磅/英吋<sup>2</sup>（10,340 千帕）。

在此化學發展中之其他重要因素包括從粗製羰化產物溶液中有效地回收 PDO，以及此活性 Co-Ru-N-雜環催化劑之再循環。

此 1,3-二醇是經由在氫甲醯化條件下，將氧雜環丙烷、催化劑、選擇性共催化劑和/或催化劑促進劑及反應溶劑充填至已導入合成氣（氫氣和一氧化碳的混合物，合適為 1：1 至 8：1 之莫耳比例，較佳為 2：1 至 6：1 之莫耳比例）之壓力反應器中製得。

可以如批式方法、連續方法或其混合方式來進行本發明之方法。

在本發明的較佳具體例中，將 EO、合成氣和催化劑之分開、合併或分段流充填至反應容器，其可為像是泡罩塔

## 五、發明說明 ( b )

(bubble column) 或攪拌高壓滅菌器 (autoclave) 之壓力反應容器，以分批或連續方式操作。

在本發明之催化劑錯合物的存在下，可以經由與合成氣之氫甲醯化反應，將多至 10 個碳原子，較佳是多至 6 個碳原子之氧雜環丙烷，特別是環氧乙烷轉換成其相對之 1,3-二醇。

本發明的必要部分為 Co-Ru-雙牙或多牙 N-雜環錯合物的使用。本發明的錯合物被認為包含一種經鈦改性之催化劑的新穎物種。此新穎物種的特徵特色包含一種以鈦化合物作為抗衡離子 (counter ion)，與雙牙或多牙 N-雜環配位基絡合的氧化鈦金屬。配位基對鈦原子之比例較佳為 2 : 1 至 1 : 2，更佳約 1 : 1。

此鈦原子的氧化態並不是完全確定 (理論上，鈦可能具有 0 至 8 的價數)，其在氫甲醯化反應期間當中甚至可能改變。因此，鈦對鈦的莫耳比例可能在相當廣的範圍之內變化。應加入足夠的鈦 (0) 來完全地氧化所有應用之錯合鈦。可以加入過量的鈦，但不是特定值。合適之莫耳比例是從 4 : 1 變化至 1 : 4，較佳是從 2 : 1 至 1 : 3，更佳是從 1 : 1 至 1 : 2。

許多 N-雜環化合物已確認為使用此鈦-鈦催化劑組合之一步 PDO 合成方法用之合適配位基。合適形式之雙牙和多牙 N-雜環配位基包括但不限於：二氮吡類，像是嘧啶、吡啶、嗒吡，以及苯并二氮吡類，像是喹啉和喹啶；雙吡啶類，像是 2,2'-聯吡啶 (DIPY)、2,2'-聯嘧啶 (BPYM

(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 )

合適的鈷來源亦包括其在氫氣和一氧化碳的氛圍中，像是合成氣中，經由熱處理而還原至零價狀態之鹽類。此等鹽類的例子包括，例如：鈷羧酸鹽，像是乙酸鹽和辛酸鹽，此為較佳者，以及礦物酸的鈷鹽，像是氯化物、氟化物、硫酸鹽和磺酸鹽。這些鈷鹽的混合物亦可以運用。然而，當使用混合物時，較佳是此混合物的至少一個成分為 6 至 12 個碳原子之鏈烷酸鈷鹽。此還原反應可以在使用催化劑之前進行，或其也可以在氫甲醯化區域中隨氫甲醯化方法同時完成。

為了最佳結果，此抗衡離子被認為是羰基鈷，特別是具有特徵羰基鈷紅外光譜帶 (IR band) 在 1875 至 1900 公分<sup>-1</sup> 範圍，特別是在 1888 公分<sup>-1</sup> 範圍之四羰基鈷陰離子 ( $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ )。然而，在活性催化劑中之此離子可以為其改性物。像是高至 75 莫耳% 過量，譬如高至 50 莫耳% 或更少之部分的鈷化合物可以 N-雜環配位基改性。然而，此抗衡離子較佳是前述之非絡合四羰基鈷陰離子。如 J. Falbe, “有機合成之一氧化碳”, Springer-Verlag, NY (1970) 中所敘述，羰基鈷可以經由像是氫氧化鈷之起始鈷來源與合成氣之反應所產生。

合適之鈷：鈦：N-配位基之莫耳化學計量比在 0.5 至 4 莫耳鈷：0.3 至 2 莫耳鈦：0.1 至 2 莫耳 N-配位基之範圍中。較佳的範圍應為 1 至 3 莫耳鈷：0.5 至 1.5 莫耳鈦：0.5 至 1 莫耳 N-配位基。有用的配方，例如，莫耳化學計量比為 2：1：0.7 之鈷：鈦：2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡。較佳的配

## 五、發明說明 ( 9 )

方是莫耳化學計量比為 2 : 1 : 1 至 1 : 1 : 1 之鈷 : 鈦 : 2,2'-聯嘧啶或 2,2'-聯吡啶。較佳的鈷化合物為八羰基二鈷，鈦化合物為十二羰基三鈦，且 N-雜環配位基為 2,2'-聯嘧啶或 2,2'-聯吡啶，其中鈷 : 鈦 : 配位基之莫耳比例較佳為 2 : 1 : 1 至 1 : 1 : 1；或者是鈷化合物為八羰基二鈷，鈦化合物為十二羰基三鈦，且 N-配位基為 2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡，其中鈷 : 鈦 : 配位基之莫耳比例約為 2 : 1 : 0.7。未絡合之羰基鈦被認為是非常不活性之物種，並且此催化劑製備因此尋求絡合每個鈦原子。

此催化劑錯合物可以如下來製得：催化劑製備方法中第一個步驟為鈦-N-配位基錯合物的合成。可以經由將像是十二羰基三鈦之合適的鈦(0)來源與 N-雜環配位基接觸來完成此步驟。或者，可以其他容易得到的羰基鈦衍生物，像是二羰基鈦乙酸酯聚合物和三羰基二氧化鈦(II)二聚物，來取代十二羰基三鈦。進一步的替代物包括較不昂貴鈦來源的利用，係在合成氣氛圍下，將原地形成羰基鈦物種。此種較不昂貴之鈦來源可能包括氧化鈦(IV)、水合物、氯化鈦(III)，和鈦/碳(ruthenium-on-carbon)。

使得這些化合物形成錯合物之條件並不特別要求。關於此氫甲醯化反應，其溫度和壓力可以在下列之範圍內改變，例如 25 至 150°C。在此錯合物形成期間，合成氣可以使用作為氣帽(gas cap)。較佳是使用溶劑，尤其是在氫甲醯化反應中所使用的溶劑。明顯地，此溶劑應可以溶解此活性催化劑，而不影響其性質。合適的溶劑包括下述用

## 五、發明說明 ( 10 )

於此氫甲醯化方法之醚類，特別是環脂族醚。

例如此鈦-N-雜環配位基可以經由在一氧化碳或合成氣氛圍下，在 25 至 150°C，合適為 100 至 110°C 範圍內之溫度下，將十二羰基三鈦與化學計量比量之所選 N-雜環配位基在溶劑中反應 1 至 24 小時（即，直到反應完成）製得。在此時，視情況需要，可將此鈦-N-雜環錯合物分離為個別材料。

然後，再於上述的（任意的）條件下，將此鈦-N-雜環配位基錯合物與合適之羰基鈷化合物接觸，經由氧化還原反應來形成鈦-鈷-N-配位基錯合物。合適的鈷來源為八羰基二鈷，但也可以使用其他的鈷錯合物和鹽類。例如，將所選之羰基鈷，與選用的促進劑（如果有的話）加至此溶液中，然後維持在增高的溫度（從 25 至 150°C）15 分鐘至 24 小時的時間。此方法是屬於逐步製備方法。再一次，可視情況需要將此新的鈷-鈦-N-雜環錯合物分離且定性。

經由自組裝法（self-assembly method）製備此鈷-鈦-N-雜環錯合物亦在本發明的範圍之內，其中所有的催化劑成分是同時合在一起。例如，此催化劑可以經由逐步方法所製，其中所有的成分是在合成氣條件下同時合在一起。當在合成氣條件下，溶於合適的醚溶劑中時，此鈷-鈦-N-雜環錯合物可以在一個步驟中經由自組裝產生；但是選擇此條件及特別是溶劑，使得偏好於形成絡合鈦物種，而非絡合鈷物種。可以經由像是紅外光分析來確認經絡合鈦物種的存在，而非鈷配位基物種。特別是，不論此活性鈷-鈦-

## 五、發明說明（一）

N-雜環催化劑是逐步或經由自組裝所產生的，其在金屬-羰基範圍中呈現特徵的紅外光譜帶；特別是由於（ $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ）陰離子所造成在 1875 至 1900 公分<sup>-1</sup> 範圍中強的羰基鈷譜帶，加上假定由於陽離子羰基鈳物種所造成在 1900 至 2100 公分<sup>-1</sup> 範圍中一連串三或四個羰基鈳譜帶。在此催化劑製備期間，以及在此 EO/合成氣反應來得到 1,3-PDO 期間，在 1,3-二氧戊環中此鈳-鈳-TPTZ 催化劑系統之典型光譜，描述於隨附之圖 1-4 中。

供料中氧雜環丙烷對鈳-鈳-N-配位基錯合物的最佳比例將部分取決於所應用之特別錯合物。然而，氧雜環丙烷對鈳-鈳-N-配位基錯合物中鈳的莫耳比例從 2：1 至 10,000：1 通常是令人滿意的，從 50：1 至 500：1 的莫耳比例較佳。

此反應溶劑應為惰性，是指其在反應期間當中不會被消耗。本發明方法用之理想溶劑在反應期間當中將可溶解供料及產物，但在降低的溫度下能夠相分離。合適的溶劑敘述於 US-A-5304691 中。以特別是環狀、脂族醚之醚類，視情況與像是乙醇或第三丁醇之醇類，和/或像是甲苯和氯苯之芳族碳氫化合物組合，可以達到良好的結果。

在表 1 和表 2 中概要數據描述相對於像是甲基第三丁基醚（MTBE，參見實施例 17）的非環狀醚，使用特定環狀醚溶劑，像是例如，但不限制於：1,3-二氧戊環的五元環，1,3-二噁烷（dioxane）和 1,4-二噁烷的六元環（參見實施例 1 至 16）之重要產率和選擇性的優點。因為其可以經由

## 五、發明說明 ( 續 )

1,3-PDO 與甲醛縮合而容易地產生，所以 1,3-二噁烷是特別重要的。因為其使得 PDO 產物在正常的操作條件（參見實施例 16）下相分離，所以 2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊環證實為特別重要的溶劑選擇。在此將 PDO 以約 36% 濃度濃縮於富含 PDO 的相。估計 1,3-PDO 產率為 58 莫耳%，且 PDO 選擇性為 54-73%。

可以應用促進劑。合適的促進劑敘述於先前引以為據之 US-A-5304691 中。有用、容易取得且展現促進 EO 轉化之促進劑的例子為：三級胺，像是 N,N-二甲基十二胺和三乙基胺，以及鹼金屬鹽類，像是乙酸鈉。

為了最佳結果，此一步之氫甲醯化/氫化反應是在增高溫度及壓力條件下操作。反應溫度在 30 至 150°C 的範圍，較佳是 50 至 125°C，並且最佳是 60 至 110°C。

反應壓力（總壓，或者是如果使用惰性氣體稀釋劑時之分壓）應至少為 100 磅/英吋<sup>2</sup>（690 千帕）。合適的操作壓力是在 100 磅/英吋<sup>2</sup>（690 千帕）至 4000 磅/英吋<sup>2</sup>（27,580 千帕），較佳是從 1500 磅/英吋<sup>2</sup>（10,340 千帕）至 2500 磅/英吋<sup>2</sup>（17,240 千帕），且最佳是約 2000 磅/英吋<sup>2</sup>（13,790 千帕）±250 磅/英吋<sup>2</sup>（1725 千帕）的範圍。在批式方法中，此反應通常是在 1.5 至 5 小時之內完成。

在本發明之催化劑錯合物的存在下，供料流的成分是在合適的反應溶劑中接觸。以此反應混合物的總重量為基準，在整個反應期間，此 EO 較佳將維持濃度在不小於 0.2 重量%，通常是在 0.2 至 20 重量%，較佳是 1 至 10 重量%

## 五、發明說明 ( 內 )

範圍之內。本發明的方法可以在連續模式進行，而經由例如分段 EO 添加來維持此 EO 濃度。

在氫甲醯化反應終結時，此產物混合物是經由像是選擇萃取、分餾、相分離和選擇結晶之習知方法來回收。較佳是，可以將未反應之起始物，以及此催化劑和反應溶劑回收作進一步使用。

此反應混合物的分配可以經由分相誘導劑的加入而促進。合適的試劑包括像是乙二醇之甘醇和像是十二烷之直鏈烷類。以全部的反應混合物為基準，將份量在 2 至 10 重量%，較佳是 4 至 8 重量% 範圍內之此等試劑加入反應混合物。替代方法包括將 1,3-丙二醇加至反應混合物來使得產物濃度達到目標比例。同樣地，可以在一開始加入像是乙醇、丙醇和異丙醇等具有相似極性的混溶性醇類和試劑，然後在相分離的後續誘導之前移除。

商業上的操作將需要有效的催化劑回收，其中將基本上完全再循環之催化劑多次循環至反應器。較佳的催化劑回收方法包括先前註記兩種液相混合物的分離，以及大部分的溶劑相的再循環至反應器，且有至少 60 至 90 重量% 之起始催化劑返回該處。

在進行此方法的較佳方法中，爲了要在增高溫度下達到均勻的反應混合物，並且在冷卻此混合物時，使得反應混合物分配至含有大部分催化劑之上層溶劑相和含有許多 1,3-丙二醇之下層相，而選擇像是氧雜環丙烷濃度、催化劑濃度、溶劑、產物濃度和反應溫度之反應條件。此分配有

## 五、發明說明 ( 4 )

助於從溶劑中分離和回收產物，再循環催化劑，以及移除重質成品。此方法被稱為相分離催化劑再循環/產物回收方法。

在此方法中，在範圍從大氣壓至接近反應壓力之壓力下，使反應器內容物沉澱或被轉送至合適容器，一旦些微或相當程度地冷卻時，可以形成實質上不同之各別相，係各為相當富含產物，或富含催化劑或溶劑。將富含催化劑和溶劑的相直接再循環以使與供料進一步反應。以習知的方法從富含產物的相回收產物。

較佳是使得二醇產物維持濃度水平在合適於相分離之反應混合物中來進行反應。例如，1,3-丙二醇的濃度可以在小於 1 和大於 50 重量% 之間，通常在 8 和 32 重量% 之間，且較佳在 16 和 20 重量% 之間。相的靜止沉澱期間之溫度可以在些微高於反應混合物的凝固點之溫度至至少 150 °C 之間，且可能更高，通常是在 27 和 97°C 之間，且較佳在 37 和 47°C 之間。維持此 EO 濃度來避免輕質醇 (light alcohols) 和醛的形成，其係為混合劑。以此反應的總重量為基準，在整個反應期間，氧雜環丙烷較佳將維持濃度在不小於 0.2 重量%，通常是在 0.2 至 20 重量%，較佳是 1 至 10 重量% 範圍之內。可以兩相系統來進行此反應。然而，當高濃度的產物存在於單一相反應，且一旦冷卻時發生後續的相分離時，產率和選擇性最大。

含有雙牙和多牙配位基之配方作用得很好。當可溶解於合適的醚溶劑時，雙金屬鈷-鈦催化劑，與多種雙牙 N-雜

(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）

環配位基組合展現良好的結果。此鈷-鈦-2,2'-聯嘧啶和 2,2'-聯吡啶催化劑前驅物是特別有效（例如，參見表 1 和表 2 中數據）。

以多牙 N-雜環配位基亦得到良好的結果，例如，在環狀醚溶劑中，像是 1,3-二氧戊環、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷和 2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊環中，使用鈷-鈦-2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡（TPTZ）催化劑前驅物（再參見表 1 中數據）。

在合成氣（一氧化碳/氫氣，1：4），90°C 下，進行活性物種期間，在 1,3-二氧戊環中鈷-鈦-2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡（TPTZ）催化劑之原地紅外光研究（表 10 中實施例 58），顯示在 1888、1950、1986 和 2015 公分<sup>-1</sup>之金屬羰基範圍中四個特徵譜帶的形成。在環氧乙烷添加之後，再在合成氣壓力，90°C 下，此反應混合物繼續在 1888 公分<sup>-1</sup>呈現強的譜帶，加上在 1950、1984、2015 和 2048 公分<sup>-1</sup>之額外譜帶。在 1,3-丙二醇形成期間仍保留此譜帶形式。典型的紅外光光譜、以及紅外光階式圖顯示於圖 1-4 中。

下列的實施例將用以說明本文中所揭示之本發明。實施例僅意欲作為說明方法，而不應以任何方式被解釋成限制本發明的範圍。熟悉本技藝者將認知可在不脫離所揭示之發明的精神而完成的許多變化。

### 實施例 1-20

實施例 1-20 是在一個與合成氣管線統合之 300 毫升容

## 五、發明說明 ( 6 )

量之帕爾反應器 ( Parr reactor ) 系統中操作的。在實施例 1-12 中改變 N-雜環配位基，但僅應用兩種環狀醚溶劑。在實施例 13-20 中改變溶劑。其他成份及條件的改性已註記。數據列於表 1 和表 2 中。

如上所敘述，使用 2,2'-聯吡啶 ( DIPY )、2,2'-聯嘧啶 ( BPYM ) 和 2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡 ( TPTZ ) 展現特佳的結果。在 PDO 一步合成方法中，使用這三種 N-雜環物加上 1,10-啡啉 ( PHEN ) 之概要數據列於表 1 中。在此，PDO 產率是以所充填環氧乙烷的數量為基準，以莫耳為基礎來計算；而 PDO 選擇性是經由粗製產物部分的氣相色層分析 ( GC ) 所估計的。主要的副產物包括乙醇 ( 主要副產物部分 )、HPA 中間產物、乙醛，以及少量包括 3-羥丙基-2-羥乙基醚、3-羥基丙酸 3-羥丙酯和 3-羥基丙酸酯之 PDO/EG 醚 ( 均經由 GC-ms/IR 確認 ) 之重物。促進劑為 N,N-二甲基十二胺 (  $\text{Me}_2\text{C}_{12}\text{N}$  )。在表 1 中，實施例 1 是以 1800 磅/英吋<sup>2</sup> ( 12,410 千帕 ) 之 1/2 ( 一氧化碳/氫氣 ) 合成氣，在 90°C 下操作；以所充填 EO 為基準，1,3-PDO 產率為 49 莫耳%，PDO/HPA 產物比例為 26，且 1,3-PDO/EtOH 比例為 9。在粗製產物液體中乙醛濃度僅為 0.3%。在第一個鈷-鈦-DIPY 實施例 ( 參見表 1 中實施例 2 ) 中，是以 2000 磅/英吋<sup>2</sup> ( 13,790 千帕 ) 之 1/4 ( 一氧化碳/氫氣 ) 合成氣，在 90°C 下操作；1,3-PDO 莫耳產率為 54%，估計之 PDO/乙醇重量比例為 13，PDO/HPA 比例約為 2.8，且在粗製產物液體中乙醛濃度為 0.8%。PDO 加上 HPA 之總莫耳產率約為 74%，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 續 )

而暗紫色產物溶液顯示無沉澱且反應器是乾淨的。多次之環氧乙烷添加 (如實施例 5)，提高 PDO 產率至 66 莫耳%，並且在最終產物中此 PDO/HPA 比例為  $> 100$ 。

以 TPTZ 作為添加 N-雜環，中間產物 HPA 的氫化反應接近定量，並且在實施例 7 和 8 中 PDO/HPA 比例為  $> 100$ 。1,3-PDO 產率特別是 57-59 莫耳%。如實施例 8 中使用 1,4-二噁烷為溶劑，1,3-PDO/EtOH 比例為 7，且乙醛亦低於 0.1%。基於原地紅外光研究，在鈷-鈦-TPTZ 催化劑製備階段期間，或在 PDO 生成相期間，並沒有與此 N-雜環沉澱物的證據。產物組成再經由 GC-ms/IR 確認。

使用 2,2'-聯吡啶的特別優點為其是商業上可取得的，例如，由 Zeneca Corporation 或 Sigma-Aldrich。與由 Aldrich 之原有樣品相似地來操作由 Zeneca Corporation 之 DIPY (純度 97%) 的樣品 (參見表 1 實施例 9 中，PDO/HPA 比例 6.6，PDO/EtOH 比例 14)。將 Zeneca 材料經由己烷再結晶 (熔點  $69-71^{\circ}\text{C}$ ) 來進一步純化，對於 PDO 使用中性能僅得到邊緣效果 (參見實施例 10，PDO/HPA 比例亦為 6.6)。經由使用二氧化鈦水合物作為鈦來源，並且在  $160^{\circ}\text{C}$  下以富含一氧化碳的氣體原地預處理 (實施例 11) 來產生此羰基鈦前驅物，可以得到成本上第二個改良；然後 PDO+HPA 莫耳產率  $> 65\%$ ，PDO/EtOH 比例為 15，且乙醛濃度為 0.5%。另一個替代方法是使用鈦/碳 (實施例 12，由 Alfa)，不過上層液體產物特別顯示約 910 ppm 之鈦。

## 五、發明說明(18)

表 1

實施 例	催化劑組成物	鈷：鈦：氮	溶劑	Me <sub>2</sub> C <sub>12</sub> N	條件	PDO 選擇性 (%)	PDO 產率 (莫耳%)
1	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> -BPYM	2:1:2	1,3-二氧戊環	無	a	61	49
2	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> -DIPY	1:1:2	"	有	b	61	54
3	"	1:1:2	"	有,c	b	56	51
4	"	1:1:3	"	有	b	69	57
5	"	1:1:2	"	有,c	b,d	74	66
6	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> -PHEN	1:1:2	"	有	b	38	29
7	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> -TPTZ	1:1:e,f	"	有,c	b	71	57
8	"	1:1:e	1,4-二噁烷	有	b	76	59
9	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - DIPY,g	1:1:2	1,3-二氧戊環	有,c	b	70	53
10	" ,h	"	"	有,c	b	69	56
11	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - RuO <sub>2</sub> -DIPY	"	"	有,c	b	70	55
12	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - 10% Ru/C-DIPY	"	"	有,c	b	71	55

(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)

- a 試驗條件：90°C，1800 磅/英寸<sup>2</sup> (12,410 千帕)，1/2 (一氧化碳/氫氣)
- b 試驗條件：90°C，2000 磅/英寸<sup>2</sup> (13,790 千帕)，1/4 (一氧化碳/氫氣)
- c 二倍促進劑濃度
- d 放大型試驗，在 300 毫升容量之批式反應器所進行，四次環氧乙烷添加
- e 鈷：鈦：TPTZ 比例 1:1:1
- f 二倍催化劑濃度
- g DIPY，由 Zeneca 公司
- h DIPY，由 Zeneca 公司，從己烷再結晶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

22

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 20 )

表 2

實施例	催化劑組成物	鈷：鈦：氮	溶劑	Me <sub>2</sub> C <sub>12</sub> N	條件	PDO 選擇性 (%)	PDO 產率 (莫耳%)
5	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> -DIPY	1:1:2	1,3-二氧戊環	有	a	74	66
13	" , b	"	1,3-二噁烷, c	有	a	67	54
14	" , b	"	1,3-二噁烷, c, d	有	a	72	63
15	" , b	"	1,4-二噁烷	有	a	71	47
16	"	"	2-乙基-2-甲基 -1,3-二氧戊環	有	e	54-73, f	58
17	"	"	MTBE	有	a	36	21
18	"	2:1:2	THF	有	g	N.D.	4.5
19	"	1:1:2	N-(Me <sub>2</sub> -N-乙基 )-嗎福啉 (morpholine)	有	a	N.D.	<1
20	"	"	環丁砜 (Sulfolane)	有	a	37	14

a 試驗條件：90°C，2000 磅/英吋<sup>2</sup> (13,790 千帕)，1/4 (一氧化碳/氫氣)

b 催化劑濃度增加 1.5 倍

c 1,3-二噁烷得自 Ferro Corporation

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 7 )

- d 較大批次，99.8% 純度
- e 試驗條件：100°C，2000 磅/英寸<sup>2</sup>（13,790 千帕），1/4（一氧化碳/氫氣）
- f 兩相產物液體，PDO 集中在較重之相
- g 試驗條件：90°C，1500 磅/英寸<sup>2</sup>（10,340 千帕），1/2（一氧化碳/氫氣）

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

24

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 77 )

### 實施例 21

在實施例 21 中操作此催化劑錯合物的典型實物研究。使用溶於 1,3-二氧戊環之八羰基二鈷-十二羰基三鈦-2,2'-聯吡啶催化劑，來作為十八次 EO 添加和四次 PDO 蒸餾用之催化劑前驅物。在此起始之鈷-鈦-DIPY 化學計量比為 1 : 1 : 1，並且在 90°C，2000 磅/英吋<sup>2</sup> (13,790 千帕) 之 1/4 (一氧化碳/氫氣) 下操作個別的 EO 氫甲醯化反應。典型的操作步驟如下：

1. 四次 EO 添加至溶於環狀醚溶劑的鈷-鈦-N-雜環催化劑，如先前詳述使各 EO 添加氫甲醯化/氫化至 PDO。
2. 在溶劑溶脫之後藉真空蒸餾回收 PDO。
3. 以新鮮的醚溶劑，再循環 PDO 底部鈷-鈦-N-雜環催化劑溶液。

數據列於表 3 中：

表 3

#EO 添加	PDO 產率 (莫耳%)	PDO 選擇性 (%)	PDO/EtOH	蒸餾 PDO (克)
4	66	74	5.0	15
4	49	73	6.8	38
4	52	67	7.9	49
4	69	57	5.8	31
2	52	44	11.3	N.D.

通常已發現：當循環次數增加時，有機重物慢慢累積，特別是 3-羥丙基-2-羥乙基醚、3-羥基丙酸 3-羥丙酯和 3-羥基丙酸酯之 PDO/EG 醚 (經由 GC-ms/IR)。經由持續的

## 五、發明說明 ( 六 )

液體取樣，此系統亦消耗催化劑，使得完成個別 EO 吸收的時間達 4 至 9 小時之久。所有的產物溶液呈現非常少的 HPA 殘渣 ( $<1\%$ )，並且乙醛的輸出濃度絕不高於 0.4%。在 18 次 EO 添加之後，最終產物是澄清的、深紅色液體，且無沉澱物的跡象。以金屬分析 (X-射線螢光) 為基準，鈷和鈦的回收分別為 68% 和 64%。而且，在操作五週之後來檢查此反應器，其為乾淨的，並無殘留固體。

### 實施例 22

亦進行非常相似於實施例 21 的試驗系列，在多次循環方法期間所形成之中間產物固體是經由過濾法去除的（在 PDO 蒸餾之前），並且在 18 次 EO 添加之後，加入少量之補充催化劑。完成額外 4 次 EO 添加，使得總計為 22 次。此第二個催化劑實物研究之 EO 吸收時間描述於圖 5 中。

### 實施例 23-98

將一連串鈷-鈦均相催化劑與許多 N-雜環配位基應用於 1,3-PDO 一步合成方法，係使用不同莫耳比例的催化劑錯合物成分，各種的溶劑和界定的反應條件。這些試驗是在鉤掛至合成氣管線且具有適當的溫度/壓力讀數裝置及控制之 100 毫升容量批式反應器中操作。這些數據描述利用下列：

- 一連串的 N-雜環配位基，包括：2,2'-聯嘧啶 (BPYM)
- 2,2'-聯吡啶 (DIPY)、2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡 (TPTZ)

## 五、發明說明 ( 74 )

)、1,10-啡啉、2,2'-聯喹啉、2,2'-聯吡啶基胺、二-2-吡啶基酮、4,7-二甲基啡啉、5,6-二甲基啡啉、嘧啶、嗒吡、喹啉、新亞銅試劑、3,6-二-2-吡啶基-1,2,4,5-四氮吡、2,2':6',2''-聯三吡啶和 3-(2-吡啶基)-5,6-二苯基-1,2,4-三氮吡。

- 一連串的鈣前驅物，包括：十二羰基三鈣、氧化鈣 (IV) 和 10% 鈣/碳。

- 界定的醚溶劑，包括：MTBE、四氫呋喃 (THF)、1,3-二氧戊環、1,4-二氧戊環、二甲基-1,3-二氧戊環、4-甲基-1,3-二氧戊環、2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊環和 1,4-二噁烷。

- 促進劑包括：三乙基胺和 N,N-二甲基十二基胺，以及乙酸鈉鹽。

此等自環氧乙烷及合成氣直接一個步驟轉化至 1,3-丙二醇之實驗數據摘述於下列表 4-19。在產物相的欄中，T 為上層相、B 為底層相、P 為當僅存在一相時之總產物，並且 W/W 為水洗。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 25 )

表 4

實施例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收時間 (小時)	產物相 重量(克)	PDO 濃度(%)	HPA 濃度(%)	PDO 產量 (毫莫耳)	PDO 選擇 性(%)	PDO 產率 (莫耳%)
23	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru(CO) <sub>12</sub> - BPYM	MTBE	90	3	T	1.4 <sup>d,e</sup>	0.1 <sup>e</sup>	4.6		13
					B	32.2 <sup>e</sup>	0.7 <sup>e</sup>	2.7	26	
					W/W	4.5	0.2	<u>3.0</u> 10.3	48	
24	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru(CO) <sub>12</sub> - BPYM	MTBE	80	3.5 <sup>a</sup>	P <sup>c</sup>	1.0	0.4	4.0	N.D.	6.4
					W/W	2.3	1.0	<u>1.5</u> 5.5		
25	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru(CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>b</sup>	MTBE	90	2.5	P	1.1	1.0	4.4	N.D.	8.3
					W/W	3.7	2.0	<u>2.6</u> 7.0		
26	[Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (MeCOO)(BP YM) <sub>2</sub> ] <sup>f</sup>	MTBE	80	4 <sup>a</sup>	P <sup>g</sup>	0.3	0.1	0.9	N.D.	1.1
					W/W	N.D.	N.D.	<u>N.D.</u> 0.9		
27	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM	甲苯/ 氯苯	90	1.75 <sup>a</sup>	P	0.2	N.D.	0	N.D.	4.8
					W/W <sup>i</sup>	5.1 <sup>d</sup>	N.D.	<u>3.9</u> 3.9		
28	[Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (M eCOO)(BPYM ) <sub>2</sub> ] <sup>+b,h</sup>	MTBE	90	2 <sup>a</sup>	P	1.2	0.1	4.3	N.D.	5.4
					W/W	N.D.	N.D.	<u>N.D.</u> 4.3		

a 以 1/2 (CO/H<sub>2</sub>) 氣體進行

b 無 NaOAc 促進劑來進行

c 一些重催化劑殘渣於反應器底部

d 經 PDO 尖峰信號檢驗

e 經 GC-ms/IR 確認

f 產物 24090-119

g 大量的催化劑殘渣

h 產物 24090-135

I 許多固體在水洗中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明(七)

表 5

實施例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收時間 (小時)	產物相 重量(克)	PDO 濃度 (%)	HPA (%)	PDO 產量 (毫莫耳)	PDO 選擇 性(%)	PDO 產率 (莫耳%)
29	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - BPYM	THF	90	4 <sup>a</sup>	P 23.2 W/W	2.8 N.D.	0.1 N.D.	12.5 N.D. 12.5	45	15
30	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - BPYM <sup>d</sup>	1,3-二氧 戊環	90	3 <sup>a</sup>	P 27.1 W/W	5.8 N.D.	0.3 N.D.	21.7 N.D. 21.7	51	29
31	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - BPYM	THF	90	1.5 <sup>a,b</sup>	P 22.3 W/W	N.D. N.D.	1.0 N.D.	N.D. N.D. N.D.	N.D.	<0.1
32	2[ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - BPYM]	1,3-二氧 戊環	90	2.5 <sup>a</sup>	P 29.1 W/W	N.D. <sup>f</sup> N.D.	1.2 N.D.	N.D. N.D. N.D.	N.D.	<0.1 <sup>f</sup>
33	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - BPYM	1,4-二氧 戊環	90	1.75 <sup>a</sup>	P 26.7 W/W	0.2 N.D.	e e	1.1 N.D. 1.1	N.D.	1.3
34	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - BPYM $\text{Me}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$	1,3-二氧 戊環	90	3.25 <sup>a</sup>	P 27.5 W/W	5.6 N.D.	1.0 N.D.	23.0 N.D. 23.0	51	29

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

29

訂

裝

## 五、發明說明(2)

- a 以 1/2 (一氧化碳/氫氣) 氣體進行
- b 一般 EO 充填的一半
- c 少量的懸浮液在水洗中
- d 新一批的 2,2-聯噁啉
- e 無法測定, HPA 和 1,4-二噁烷具有相同的氣相液相色層分析滯留時間
- f 重複試驗-185R 得到非常相似的數據

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

30

訂

線

## 五、發明說明 ( 28 )

表 6

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收時 間(小時)	產物相 重量(克)	濃度 (%) PDO HPA	PDO 產量 (毫莫耳)	PDO 選 擇性(%)	PDO 產率 (莫耳%)
35	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>a</sup>	THF	90	3 <sup>b</sup>	P 23.5 W/W	2.4 N.D.	9.9 N.D.	30	12 <sup>c</sup>
36	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - 2[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM]	1,3-二氧 戊環	90	2.5 <sup>b</sup>	P 28.0 W/W	2.1 N.D.	8.5 N.D.	22	11
37	2[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM] <sup>c</sup>	1,3-二氧 戊環	90	2.5 <sup>b</sup>	P 52.2 W/W	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D.	<0.1
38	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>d</sup>	1,3-二氧 戊環	90	3 <sup>b</sup>	P 28.0 W/W	6.9 N.D.	26.7 N.D.	57	36
39	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM Me <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N	1,3-二氧 戊環 <sup>f</sup>	90	3.5 <sup>b</sup>	P 27.9 W/W <sup>i</sup>	7.1 N.D.	27.7 N.D.	61	34
40	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>d,g</sup>	1,3-二氧 戊環	90	2.75 <sup>b</sup>	P <sup>h</sup> 27.9 W/W	4.1 N.D.	16.6 N.D.	36	20

a 重複試驗 24090-143，使用新一批之 BPYM (#2) f 粗製 (99%) 1,3-二氧戊環溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 29 )

b 以 1/2 ( 一氧化碳 / 氫氣 ) 氣體進行  
 c 二倍 1,3-二氧戊環溶劑  
 d 無促進劑  
 e 在 -191 對 -143 中，較多 HPA， $\text{CH}_3\text{CHO}$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  和丙烯醛，較少 EtOH  
 h 一些沉澱固體於產物相中  
 g BPYM 樣品 23768-45

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

32

訂

線

## 五、發明說明 ( 30 )

表 7

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收 時間 (小 時)	產物相 重量 (克 )	PDO 濃度 (%)	HPA (%)	PDO 產量 (毫莫耳)	PDO 選 擇性 (%)	PDO 產 率 (莫耳 %)
41	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>a</sup>	1,3-二氧 戊環	90 <sup>b</sup>	4	P <sup>c</sup> W/W 27.9	7.9 N.D.	0.3 N.D.	31.0 N.D. 31.0	64	38
42	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>a</sup>	1,3-二氧 戊環 <sup>d</sup>	90 <sup>b</sup>	4.25	P W/W 27.5	8.0 N.D.	0.2 N.D.	32.5 N.D. 32.5	67	41
43	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>a</sup>	1,3-二氧 戊環	90 <sup>e</sup>	4.5	P <sup>c</sup> W/W 28.7	10.4 N.D.	0.4 N.D.	39.4 N.D. 39.4	61	49
44	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>f</sup>	Me <sub>2</sub> - 1,3-二氧 戊環	90	3.5	P W/W 23.9	5.9 4.6	g g	23.8 4.0 27.8	58 <sup>g</sup>	36
45	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>f</sup>	4-Me- 1,3-二氧 戊環	90	3.5	P W/W 25.1	5.5 N.D.	N.D. N.D.	21.8 N.D. 21.8	44	26
46	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>f</sup>	2-Me- 1,3-二氧 戊環	90	4	P W/W 26.3	6.9 0.4	1.2 N.D.	24.4 0.3 24.7	47	29
47	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>f</sup>	丙烯碳 酸酯	90	1.25 <sup>h</sup>	P W/W 29.4	<0.1 N.D.	0.8 N.D.	N.D. N.D. N.D.	N.D.	<0.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 2/1 )

- a 無促進劑
- b 在 1800 磅/英吋<sup>2</sup> ( 12,410 千帕 ) 下，以 1/4 ( 一氧化碳/氫氣 ) 合成氣進行
- c 一些沉澱固體於產物相中
- d 粗製 ( 99% ) 1,3-二氧戊環溶劑
- e 在 1800 磅/英吋<sup>2</sup> ( 12,410 千帕 ) 下，以 1/2 ( 一氧化碳/氫氣 ) 合成氣進行
- f 加入 Et<sub>3</sub>N 促進劑
- g 以溶劑洗提氣相色層分析出 HPA
- h 在催化劑製備步驟期間，攪拌皮帶破裂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

34

訂

線

## 五、發明說明 ( 續 )

表 8

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收 時間 ( 小 時 )	產物相 重量 ( 克 )	濃度 ( % ) PDO HPA	PDO 產量 ( 毫莫耳 )	PDO 選 擇性 ( % )	PDO 產 率 ( 莫 耳 % )
48	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>a</sup>	1,3-二氧 戊環	90 <sup>b</sup>	4	P <sup>c</sup> 28.1 W/W	9.5 0.3 N.D. N.D.	37.3 N.D. 37.3	65	47
49	2[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> -Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM] <sup>a</sup>	"	90	2.5	P <sup>c</sup> 28.4 W/W	6.4 1.5 N.D. N.D.	27.5 N.D. 27.5	43	34
50	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>a,d</sup>	"	90 <sup>e</sup>	4.5	P <sup>c</sup> 28.2 W/W	8.9 0.4 N.D. N.D.	36.1 N.D. 36.1	63	43
51	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - BPYM <sup>a</sup>	"	90 <sup>f</sup>	3.75	P <sup>c</sup> 28.3 W/W	10.4 0.2 N.D. N.D.	40.2 N.D. 40.2	59	49

a 無促進劑

b 在 2000 磅/英吋<sup>2</sup> ( 13,790 千帕 ) 下，以 1/4 ( 一氧化碳/氫氣 ) 合成氣進行

c 一些沉澱固體於產物相中

d 使用新一批之 BPYM ( #3 )

e 在 1800 磅/英吋<sup>2</sup> ( 12,410 千帕 ) 下，以 1/2 ( 一氧化碳/氫氣 ) 合成氣進行

f 在 2000 磅/英吋<sup>2</sup> ( 13,790 千帕 ) 下，以 1/2 ( 一氧化碳/氫氣 ) 合成氣進行

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

## 五、發明說明 ( 37 )

表 9

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收 時間 ( 小 時 )	產物相 重量 ( 克 )	濃度 ( % ) PDO HPA	PDO 產量 ( 毫莫耳 )	PDO 選 擇性 ( % )	PDO 產 率 ( 莫耳 % )
52	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_1$ $_2\text{-DIPY}]^a$	1,3-二氧 戊環	90 <sup>b</sup>	3.25	P 28.9 W/W	5.0 N.D.	20.3 N.D. 20.3	31	25
53	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_1$ $_2\text{-DIPY}]$ $\text{Me}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$	"	90 <sup>b</sup>	4	P <sup>c</sup> 29.0 W/W	11.3 N.D.	46.0 N.D. 46.0	57	54 <sup>d</sup>

a 無促進劑

b 在 2000 磅/英吋<sup>2</sup> ( 13,790 千帕 ) 下，以 1/4 ( 一氧化碳/氫氣 ) 合成氣進行

c 黑色固體於反應器和水洗中

d 約略 PDO+HPA 產率：74%

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

## 五、發明說明 ( 34 )

表 10

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收時 間 (小時)	產物相 重量 (克 W/W)	PDO 濃度 (%)	HPA (%)	PDO 產量 (毫莫耳)	PDO 選擇 性 (%)	PDO 產率 (莫耳%)
54	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/2 TPTZ	MTBE	90 <sup>b</sup>	2	P 18.7 W/W	0.2 0.5	0.5 N.D.	0.8 <u>0.3</u> 1.1	N.D.	1.3
55	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - 2[ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - TPTZ] <sup>a</sup>	1,3-二氧 戊環	" <sup>b</sup>	4.75	P 29.1 W/W	10.6 <sup>i</sup> N.D.	N.D. N.D.	44.0 <u>N.D.</u> 44.0	79	51
56	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - 2[ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - TPTZ] <sup>c</sup>	"	" <sup>b</sup>	>3	P 27.4 W/W <sup>f</sup>	2.15 0.2	0.3 <0.1	4.6 <u>0.2</u> 4.8 <sup>e</sup>	61	5.7 <sup>e</sup>
57	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - 2[ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - TPTZ] <sup>d</sup>	"	" <sup>b</sup>	4	P 27.7 W/W	4.0 0.3	0.1 N.D.	13.8 <u>0.2</u> 14.0 <sup>e</sup>	67	19 <sup>e</sup>
58	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - 2[ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - TPTZ] <sup>a</sup>	"	" <sup>b</sup>	G	P 26.9 W/W	4.0 h	<0.1 h	12.6 <u>h</u> 12.6 <sup>e</sup>	73	23 <sup>e</sup>
59	11/2 { $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - 2[ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - TPTZ]} <sup>a</sup>	"	" <sup>b</sup>	4.75	P 28.4 W/W	9.8 1.1	0.1 N.D.	34.3 <u>0.7</u> 35.0	76	45 <sup>e</sup>
60	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - 2[ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 3/4 TPTZ] <sup>a</sup>	"	" <sup>b</sup>	5.25	P 28.2 W/W	12.9 1.5	0.1 N.D.	40.6 <u>1.0</u> 41.6	80	54 <sup>e</sup>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 35 )

- a 在 90°C 下預處理鈷-鈦-配位基
- b 在 2000 磅/英寸<sup>2</sup> (13,790 千帕) 下，以 1/4 (一氧化碳/氫氣) 合成氣進行
- c 在 130°C 下預處理鈷-鈦-配位基
- d 在 110°C 下預處理鈷-鈦-配位基
- e 新的氣相液相色層分析管柱，及新的 PDO 回應因子
- f 一些固體於水洗相中
- g 在紅外光元件中重複試驗 24285-117
- h 在此試驗中無水洗
- i 經 GC-ms/IR 確認，加上乙醇、1-丙醇、3-(2-羥乙氧基)-1-丙醇、3-羥基丙酸 3-羥丙酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 36 )

表 11

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收時 間 (小時)	產物相 重量 (克)	PDO 濃度 (%)	HPA (%)	PDO 產量 (毫莫耳)	PDO 選擇 性 (%)	PDO 產 率 (莫耳 %)
61	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $3/4 \text{TPTZ}]^a$	1,3-二 氧戊環	90 <sup>b</sup>	5.25	P 26.9 W/W	5.5 0.7	N.D. N.D.	22.7 <u>0.5</u> 23.2	73	29 <sup>c</sup>
62	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $3/4 \text{TPTZ}]^a$	1,4-二 噁烷	" <sup>b</sup>	5.5	P 28.5 W/W	13.9 1.7	0.1 N.D.	47.5 <u>1.2</u> 48.7	76	59 <sup>c</sup>
63	$2\{\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $\text{TPTZ}]\}^a$	1,3-二 氧戊環	" <sup>b</sup>	5.5	P 29.9 W/W <sup>e</sup>	11.6 1.1	0.1 N.D.	45.9 <u>0.8</u> 46.7	71	57 <sup>c</sup>
64	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $1/2 \text{TPTZ}]^a$	"	" <sup>b</sup>	5.25	P 28.5 W/W	12.7 1.4	0.3 N.D.	40.7 <u>1.0</u> 41.7	78	52 <sup>c</sup>
65	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $3/4 \text{TPTZ}]^a$	2-Et-2- Me-二 氧戊環	" <sup>b</sup>	6.5	P <sup>h</sup> 24.8 W/W	5.8 8.1	0.4 N.D.	22.6 <u>5.7</u> 28.3	66	35
66	$2\{\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $\text{TPTZ}]\}^a$	1,3-二 氧戊環	" <sup>b</sup>	F	P f W/W	4.3 g	0.5 g	14.0 <u>g</u> 14.0	61	29
67	$3/4\{\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $3/4 \text{TPTZ}]\}^a$	1,4-二 噁烷	" <sup>b</sup>	6	P 27.8 W/W	10.6 1.0	N.D. N.D.	39.5 <u>0.8</u> 40.3	66	47

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 續 )

- a 在 90°C 下預處理鈷-鈦-配位基
- b 在 2000 磅/英寸<sup>2</sup> (13,790 千帕) 下，以 1/4 (一氧化碳/氫氣) 合成氣進行
- c 新的氣相液相色層分析管柱，及新的 PDO 特性係數
- d 重複試驗，非常相似結果
- e 少量的固體於水洗中
- f 在紅外光元件中重複試驗 24285-167
- g 在此試驗中無水洗
- h 一些固體於反應器中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

40

訂

線

## 五、發明說明 ( 38 )

表 12

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	產物相 重量 ( 克 )	PDO 濃度 ( % )	HPA ( % )	PDO 產量 ( 毫莫耳 )	PDO 選擇 性 ( % )	PDO 產 率 ( 莫耳 % )
68	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4-(\text{MeCOO})$ $(1,10\text{-PHEN})_2]^{+a}$	MTBE	80°	P W/W 19.1	0.3 2.4	3.7 17.0	1.3 <u>2.0</u> 3.3	N.D.	3.7
69	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4-(\text{MeCOO})$ $(1,10\text{-PHEN})_2]^{+b}$	"	80°	P W/W 18.2	0.4 2.6	3.2 17.3	1.3 <u>2.3</u> 3.6	N.D.	4.3
70	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4-(\text{MeCOO})$ $(1,10\text{-PHEN})_2]^{+d}$	"	80°	P W/W 18.4	0.3 0.4	5.0 9.1	1.5 <u>0.4</u> 1.9	N.D.	2.1
71	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/2 聯啞啞	"	90	T B W/W 18.3 1.2	1.4 <sup>e</sup> 32.2 4.5	0.1 0.7 0.2	4.6 2.7 <u>3.0</u> 10.3	26 48	13
72	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/4 聯吡啶	"	90°	P W/W 19.1	1.1 2.8	0.1 0.2	4.4 <u>1.7</u> 6.1	29	7.3
73	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/2 聯啞啞	"	90°	P <sup>f.g</sup> W/W 19.5	0.3 <sup>e</sup> 1.0	0.6 3.4	1.2 <u>0.8</u> 2.0	N.D.	1.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 39 )

- a 產物 24090-75A，在 70°C 下所製
- b 產物 24090-75B，在 30°C 下所製
- c 以 1/2 (一氧化碳/氫氣) 氣體進行
- d 產物 24090-93
- e 經 PDO 尖峰信號檢驗
- f 一些黑色沉澱於液體產物混合物中
- g 較一般大之 EO 添加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

42 訂

線

## 五、發明說明(4°)

表 13

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	產物相 重量(克)	濃度 (%)		PDO 產量 (毫莫耳)	PDO 選擇 性 (%)	PDO 產率 (莫耳%)
					PDO	HPA			
74	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> -1/2 4,4'-Me <sub>2</sub> -2,2'-聯吡啶	MTBE	90 <sup>a</sup>	P <sup>c</sup> 19.2 W/W	1.4	0.1	5.3	N.D.	7.6
					1.4	0.2	0.9 6.2		
75	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - 1/2 2,2'-聯吡啶胺	"	90 <sup>a</sup>	P <sup>b</sup> 19.0 W/W	0.2	0.6	0.6	N.D.	0.7
					N.D.	N.D.	N.D. 0.6		
76	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - 1/4 二-2-吡啶酮	"	90 <sup>a</sup>	P <sup>b</sup> 18.6 W/W	<0.1	0.6	0.4	N.D.	0.5
					N.D.	N.D.	N.D. 0.4		
77	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - 1/2 1,10-PHEN	"	90 <sup>a</sup>	P 19.0 W/W(T) W/W(B) <sup>d</sup>	0.9	0.3	3.8	N.D.	6.8
					2.6	0.9	1.5		
					3.1	1.2	0.4 5.7		
78	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - 1/2 4,7-Me <sub>2</sub> -PHEN	"	90 <sup>a</sup>	P 19.1 W/W <sup>d</sup>	1.1	0.1	3.8	N.D.	6.8
					2.7	0.1	1.9 5.7		
79	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - 1/2 5,6-Me <sub>2</sub> -PHEN	"	90 <sup>a</sup>	P 19.0 W/W <sup>d</sup>	0.9	<0.1	3.3	N.D.	7.8
					4.6	0.2	3.1 6.4		
80	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> -噁啶	"	90 <sup>a</sup>	P 18.7 W/W <sup>d</sup>	0.2	0.9	0.9	N.D.	1.6
					0.6	2.0	0.4 1.3		

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 41 )

- a 以 1/2 (一氧化碳/氫氣) 氣體進行  
 b 在試驗終了時，相當程度的黑色沉澱於反應器中  
 c 在試驗終了時，相當程度的極紅沉澱於反應器中  
 d 固體懸浮液於水洗相中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
44  
訂

線

## 五、發明說明 ( 續 )

表 14

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	產物相 重量 ( 克 )	PDO 濃度 ( % )	HPA ( % )	PDO 產量 ( 毫莫耳 )	PDO 選擇 性 ( % )	PDO 產率 ( 莫耳 % )
81	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 塔吡	MTBE	90 <sup>a</sup>	P 19.0 W/W <sup>b</sup>	0.2 0.5	0.9 2.2	0.8 0.4 1.2	N.D.	1.3
82	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 喹啉	"	90 <sup>a</sup>	P 18.4 W/W <sup>b</sup>	0.2 0.9	0.8 2.7	0.8 0.7 1.5	N.D.	1.9
83	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/2 新亞銅試劑	"	90 <sup>a</sup>	P 18.6 W/W <sup>b</sup>	0.2 0.6	0.4 1.1	1.0 0.5 1.5	N.D.	1.8
84	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/2 2,2'-聯吡啶基胺	THF	100 <sup>a,c</sup>	P 21.3 W/W <sup>d</sup>	0.1 N.D.	1.4 N.D.	0.6 N.D. 0.6	N.D.	1.3
85	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/4 3,6-聯吡啶基- 四氮吡	MTBE	90 <sup>a</sup>	P <sup>c</sup> 18.5 W/W <sup>b</sup>	0.2 2.6	1.1 1.1	0.9 1.1 2.0	N.D.	2.3
86	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/4 2,4,6-三吡啶基- s-三氮吡	"	90 <sup>a</sup>	P 18.7 W/W <sup>b</sup>	0.2 0.5	0.5 N.D.	0.8 0.3 1.1	N.D.	1.3
87	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/4 2,2:6,2-聯三吡啶	"	90 <sup>a</sup>	P <sup>c</sup> 19.5 W/W <sup>b</sup>	0.1 N.D.	2.1 N.D.	0.5 N.D. 0.5	N.D.	0.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明(續)

- a 以 1/2 (一氧化碳/氫氣) 氣體進行  
b 固體懸浮液於水洗相中  
c 一般 EO 充填之一半  
d 少量固體於水洗相中  
e 一些固體於產物相中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

46 訂

線

## 五、發明說明 ( 七 )

表 15

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	產物相 重量 ( 克 )	PDO 濃度 ( % )	HPA ( % )	PDO 產量 ( 毫莫耳 )	PDO 選 擇性 ( % )	PDO 產 率 ( 莫耳 % )
88	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -1/2 3,6-聯 吡啶基-四氮吡	THF	90 <sup>a</sup>	P 22.9 W/W <sup>b</sup>	0.2 N.D.	0.5 N.D.	0.8 <u>N.D.</u> 0.8	N.D.	1.0
89	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -1/2 2,3-雙(吡啶基)吡吡	MTBE	90 <sup>a</sup>	P <sup>c</sup> 18.8 W/W <sup>b</sup>	0.1 N.D.	1.0 N.D.	0.5 <u>N.D.</u> 0.5	N.D.	0.6
90	2[ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ]-1/2 3,6- 聯吡啶基-四氮吡	THF	90 <sup>a</sup>	P 23.9 W/W	0.1 N.D.	N.D. N.D.	0.4 <u>N.D.</u> 0.4	N.D.	0.5
91	$\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 1/2 3-吡啶基-5,6- 二苯基三氮吡 <sup>d</sup>	MTBE	90 <sup>a</sup>	P 19.6 W/W <sup>b</sup>	0.3 N.D.	0.5 N.D.	1.1 <u>N.D.</u> 1.1	N.D.	1.3

a 以 1/2 ( 一氧化碳/氫氣 ) 氣體進行

b 固體懸浮液於水洗相中

c 一些固體於產物相中

d 在試驗三天前製備催化劑

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

## 五、發明說明 ( 45 )

表 16

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	產物相 重量 ( 克 )	PDO 濃度 ( % )	HPA ( % )	PDO 產量 ( 毫莫耳 )	PDO 選擇 性 ( % )	PDO 產率 ( 莫耳 % )
92	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -3,6-聯吡啶 基-四氮吡	MTBE	90	P 18.5 W/W	0.2 1.6	1.1 2.6	0.9 1.1 2.0	N.D.	2.3
93	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 2,2:6,2-聯三吡啶	"	90	P 19.5 W/W	0.1 N.D.	2.1 N.D.	0.5 N.D. 0.5	N.D.	0.6
94	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -3,6-聯吡啶 基-四氮吡	THF	90	P 22.9 W/W	0.2 N.D.	0.5 N.D.	0.8 N.D. 0.8	N.D.	1.0
95	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 3-(2-吡啶基)-5,6- 二苯基-1,2,4-三氮吡	MTBE	90	P 19.6 W/W	0.3 N.D.	0.5 N.D.	1.1 N.D. 1.1	N.D.	1.3
96	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -3,6-聯吡啶 基-四氮吡	1,3-二氧 戊環	90	P 27.7 W/W	3.7 N.D.	1.7 N.D.	14.7 N.D. 14.7	N.D.	18
97	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 3-吡啶基-5,6-二苯基 三氮吡，二磺酸鹽	"	90	P 28.0 W/W	2.3 0.2	5.4 0.7	6.9 0.1 7.0	N.D.	8.5
98	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - 3-吡啶基-5,6-二苯基 三氮吡，二磺酸鹽	1,3-二氧 戊環 + 1,3-PDO	90	P 29.0 W/W	47.4 6.9	1.5 0.2	11.7 4.8 16.5	N.D.	>20

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

## 五、發明說明 ( 46 )

表 17

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	產物相 重量(克)	濃度 PDO (%)	HPA (%)	PDO 產量 (毫莫耳)	PDO 選 擇性(%)	PDO 產率 (莫耳%)
99	Co-RuCl <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2H <sub>2</sub> O	MTBE	90	P 18.4 W/W	N.D. N.D.	N.D. 0.1	N.D. N.D. <0.1	N.D.	<0.1
100	Co-Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - 2,2-聯吡啶	MTBE	90	P 19.9 W/W	0.4 N.D.	0.2 0.8	1.2 N.D. 1.2	N.D.	1.4
101	Co-Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - Et <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub>	MTBE	100	P 19.3 W/W	N.D. <sup>a</sup> N.D.	0.1 N.D.	N.D. N.D. <0.1	N.D.	<0.1
102	Co-Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	MTBE	100	P 19.0 W/W	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D. <0.1	N.D.	<0.1
103	Co-Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> <sup>b</sup>	MTBE	100	P 18.8 W/W	0.3 N.D.	0.3 N.D.	0.9 N.D. 0.9	N.D.	1.0
104	Co-1 1/2 Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - 1.2(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sup>c</sup>	MTBE	80	P 19.1 W/W	N.D. N.D.	0.4 N.D.	N.D. N.D. <0.1	N.D.	<0.1
105	1/2 Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> - Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> - 1/2 2,2-聯吡啶 <sup>d</sup>	MTBE	>80	P d	N.D.	0.8	N.D. N.D. <0.1	N.D.	<0.1

a 無數其他的產物尖峰

b 2,2'-聯吡啶基胺

c 1,2-聯吡咯啶基乙烷 (dipyrrolidinoethane) 樣品 23768-34

d 在原地紅外光元件中試驗，記錄溶液光譜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 47 )

表 18

實施例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收時間 (小時)	產物相 重量(克)	濃度 (%) PDO HPA	PDO 產量 (毫莫耳)	PDO 選擇 性 (%)	PDO 產率 (莫耳%)
106	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -1,7 DIPY	MTBE	90	3 1/4	P 19.9 W/W	0.4 N.D. 0.2 0.8	1.2 N.D. 1.2	N.D.	1.4
107	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -DIPY	MTBE	90	2 3/4	P 19.1 W/W	1.1 2.8 0.1 0.2	4.4 1.7 6.1	29	7.3
108	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -DIPY	THF	90 <sup>a</sup>	3	P 23.5 W/W	0.8 N.D. 3.4 N.D.	3.6 N.D. 3.6	N.D.	4.2
109	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -DIPY	THF	100 <sup>a,b</sup>	3/4	P 22.2 W/W	N.D. N.D. 1.5 N.D.	N.D. N.D. N.D.	N.D.	<0.1
110	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -DIPY	PDO	90 <sup>a</sup>	1	P 25.6 W/W	85.5 19.6 0.1 N.D.	e e e	N.D.	e
111	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -DIPY	THF <sup>c</sup>	90 <sup>a</sup>	1 1/4	P 23.1 W/W	0.6 N.D. 4.3 N.D.	2.6 N.D. 2.6	N.D.	N.D.
112	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - [ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}$ - (BIPY)] <sup>d</sup>	THF <sup>c</sup>	90 <sup>a</sup>	3	P 24.3 W/W	0.1 N.D. 0.7 N.D.	0.4 N.D. 0.4	N.D.	0.5

a 以 1/2 (一氧化碳/氫氣) 氣體進行

b 一般 EO 充填之一半

c 未禁止 THF 溶劑

d 產物 24090-155

e 在 PDO 中試驗，不計算 PDO 產率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 ( 68 )

表 19

實施 例	催化劑	溶劑	溫度 °C	EO 吸收時 間 ( 小時 )	產物相 重量 ( 克 )	PDO 濃度 ( % )	HPA ( % )	PDO 產量 ( 毫莫耳 )	PDO 選 擇性 ( % )	PDO 產率 ( 莫耳 % )
113	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - DIPY	1,3-二氧 戊環	90 <sup>a</sup>	2	P 27.6 W/W <sup>b</sup>	2.1 N.D.	3.4 N.D.	7.9 <u>N.D.</u> 7.9	29	9.7
114	$2[\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - DIPY]	THF	90 <sup>a</sup>	2 1/2	P 23.6 W/W	1.0 N.D.	2.1 N.D.	3.6 <u>N.D.</u> 3.6	N.D.	4.5
115	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - DIPY]	1,3-二氧 戊環	90	3	P 28.2 W/W	3.4 N.D.	6.3 N.D.	13.3 <u>N.D.</u> 13.3	22	16
116	$2\{\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - DIPY]}	1,3-二氧 戊環	90	2	P 52.9 W/W <sup>b</sup>	1.2 N.D.	4.1 N.D.	7.6 <u>N.D.</u> 7.6	16	9.3
117	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - DIPY] <sup>c</sup>	1,3-二氧 戊環	90 <sup>a</sup>	3	P 28.0 W/W	6.3 N.D.	3.8 N.D.	23.7 <u>N.D.</u> 23.7	42	31
118	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $2[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - DIPY] <sup>c</sup>	1,3-二氧 戊環	90 <sup>d</sup>	2 3/4	P 28.3 W/W	6.0 N.D.	2.7 N.D.	25.1 <u>N.D.</u> 25.1	43	31

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

五、發明說明 ( 49 )

- a 以 1/2 ( 一氧化碳/氫氣 ) 氣體進行
- b 少量固體於水洗中
- c 無促進劑
- d 在 1800 磅/英吋<sup>2</sup>下，以 1/4 ( 一氧化碳/氫氣 ) 合成氣進行

(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：)

使用具有 N-雜環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羰基鈷化合物之鈷成分；和 b)包含與選自雙牙和多牙 N-雜環配位基所組成族群之 N-雜環配位基絡合的羰基鈦化合物之鈦成分；以及使用此等催化劑組成物來製備 1,3-丙二醇之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

## 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 N-HETEROCYCLIC LIGAND)

A catalyst composition comprising: a) a cobalt component comprising one or more non-ligated cobalt carbonyl compounds; and b) a ruthenium component comprising a ruthenium carbonyl compound ligated with a N-heterocyclic ligand selected from the group consisting of bidentate and multidentate N-heterocyclic ligands; and a process for preparing 1,3-propanediol using such a catalyst composition.

## 六、申請專利範圍

- (i) 一或多種非絡合羰基鈷化合物；和
- (ii) 與選自雙牙和多牙 N-雜環配位基所組成族群之 N-雜環配位基絡合之羰基鈦化合物；並且
- (b) 將該混合物加熱至 30 至 150 °C 的溫度及 100 至 4000 磅/英吋<sup>2</sup> (690 至 27,580 千帕) 的壓力，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：含有大部分的溶劑、至少 50 重量% 之催化劑組成物、加上未反應環氧乙烷之上層相，以及含有大部分的 1,3-丙二醇之下層相。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

P111062

圖 1

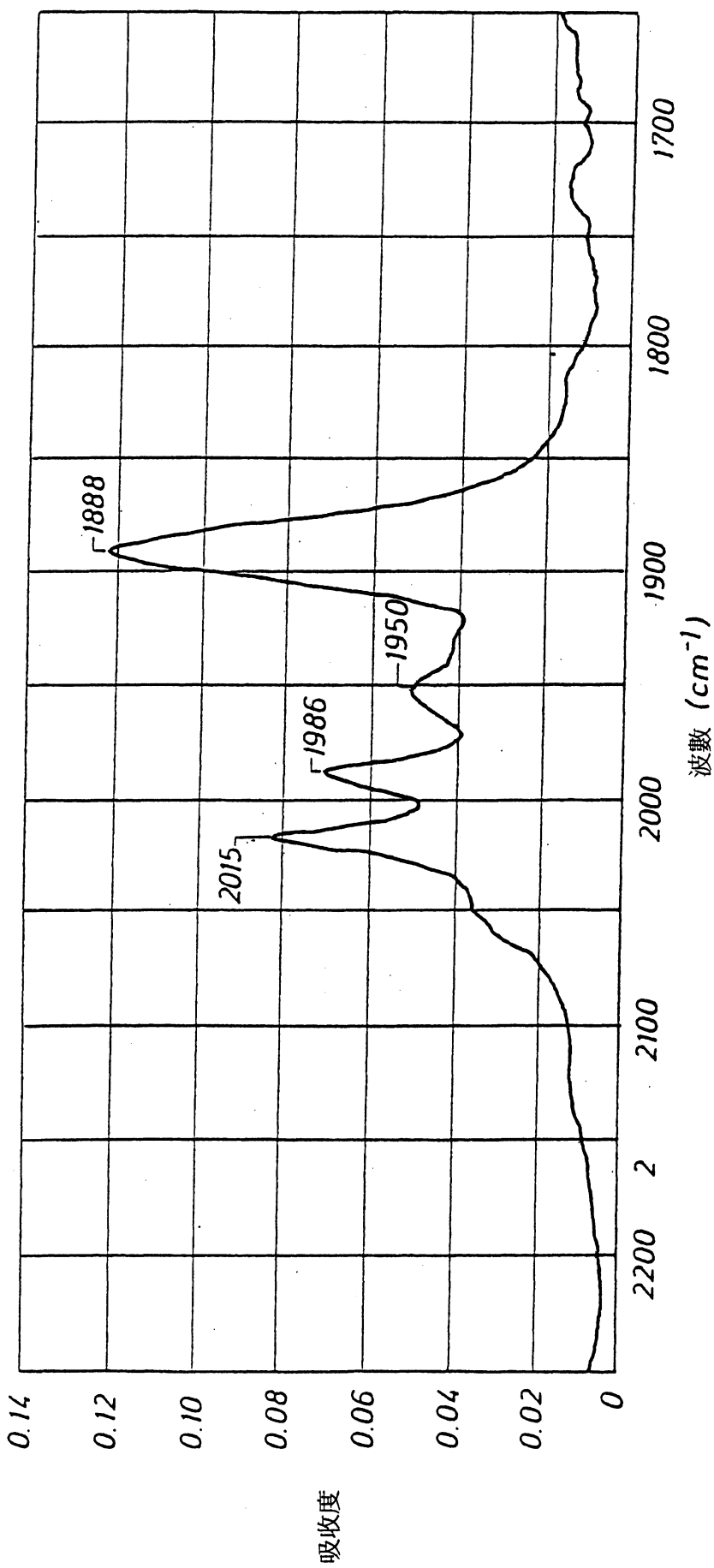


圖 2

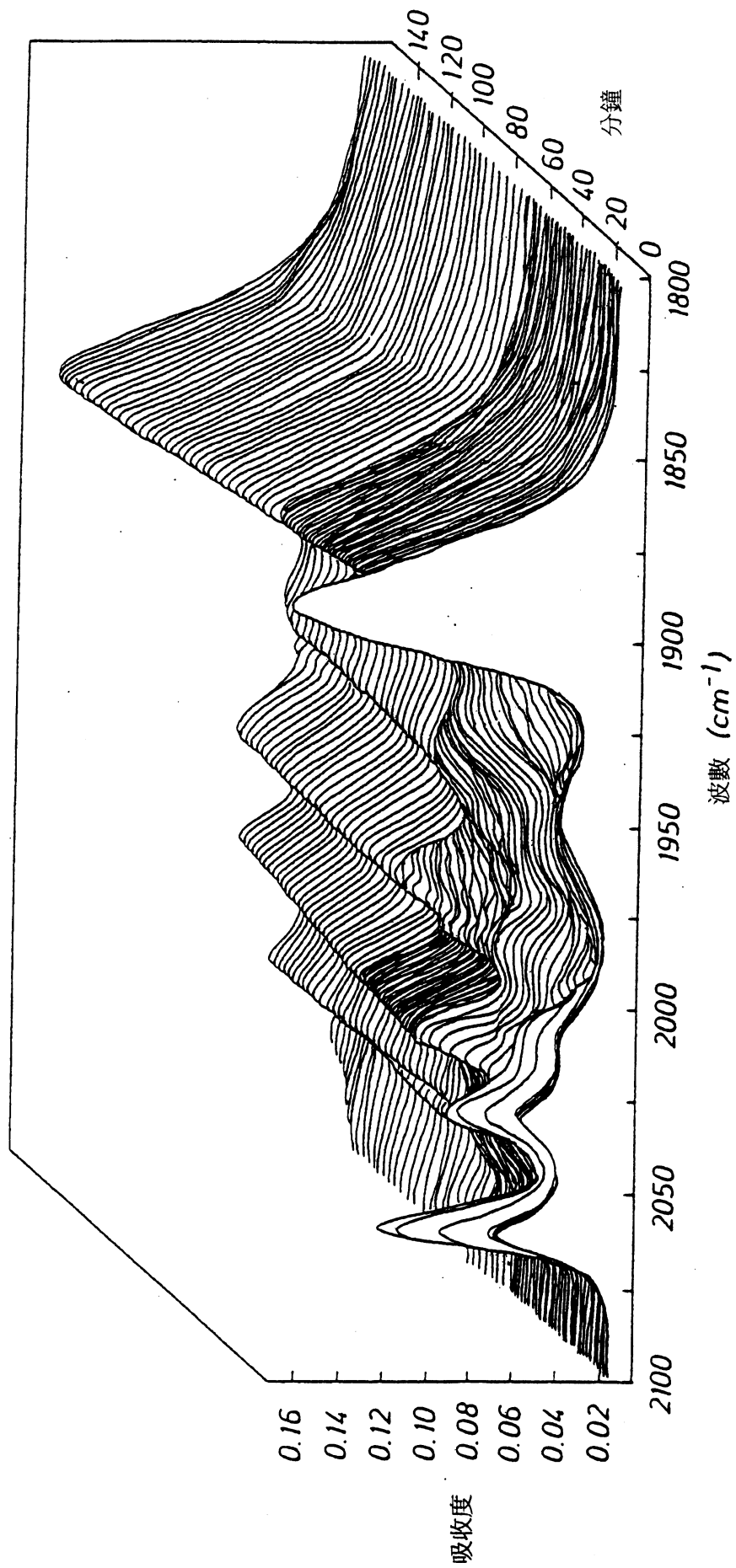


圖 3

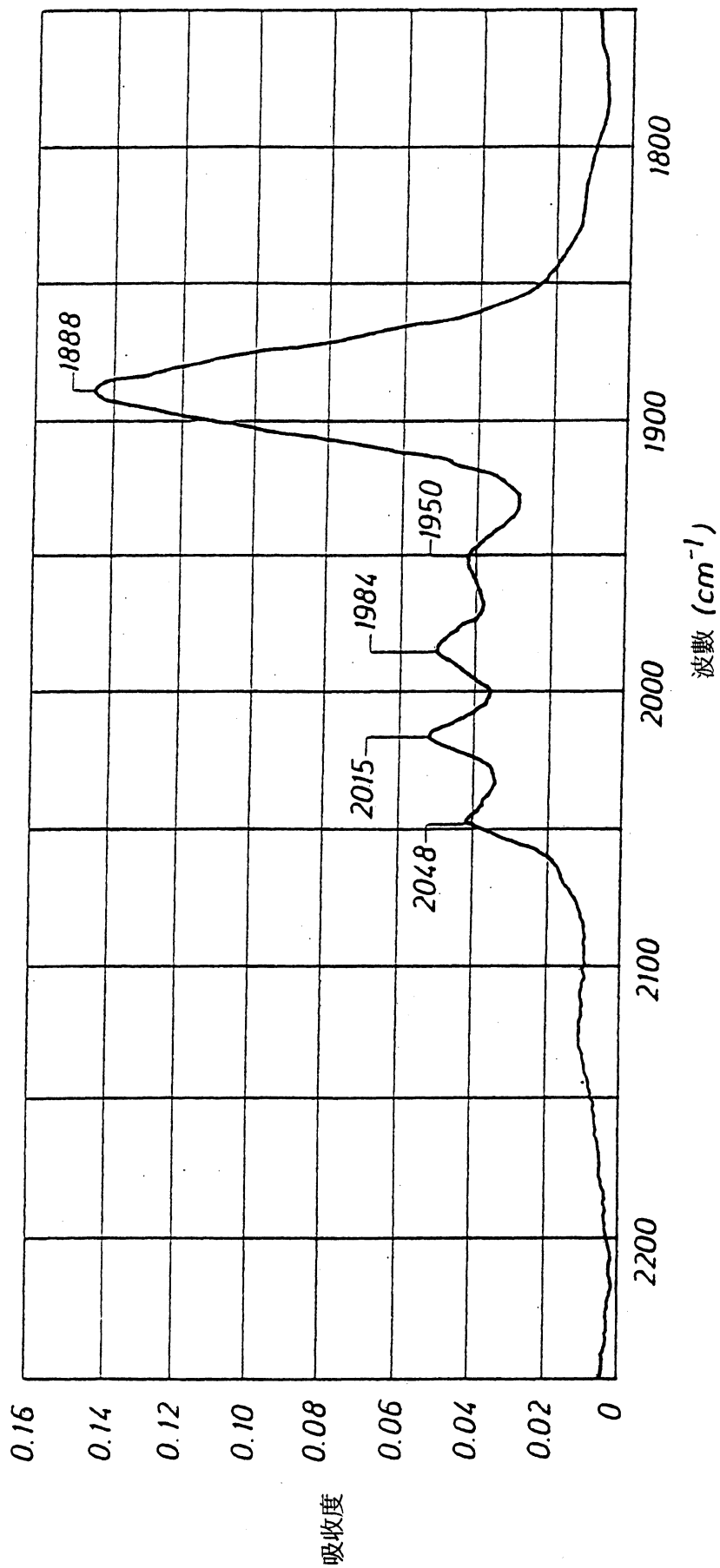


圖 4

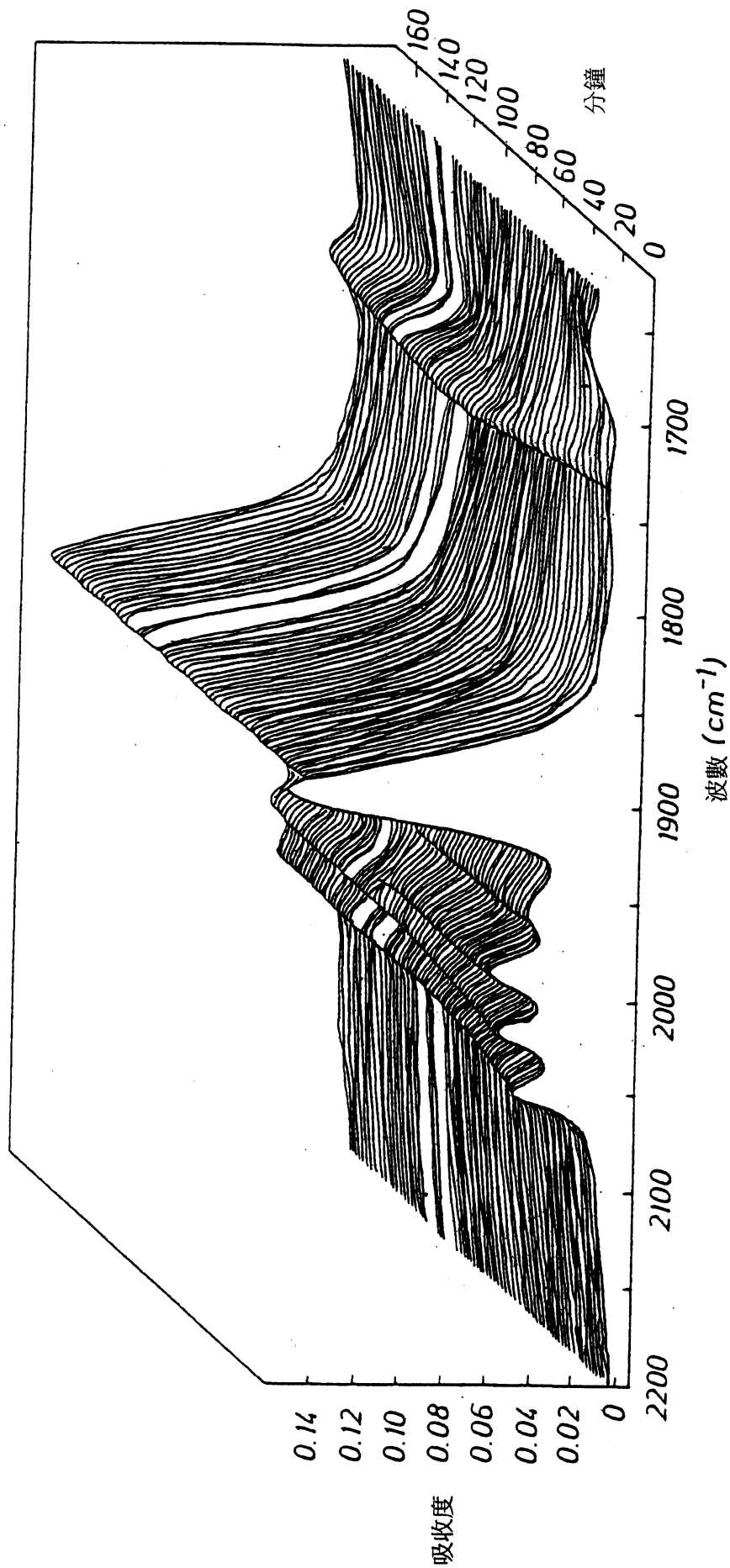
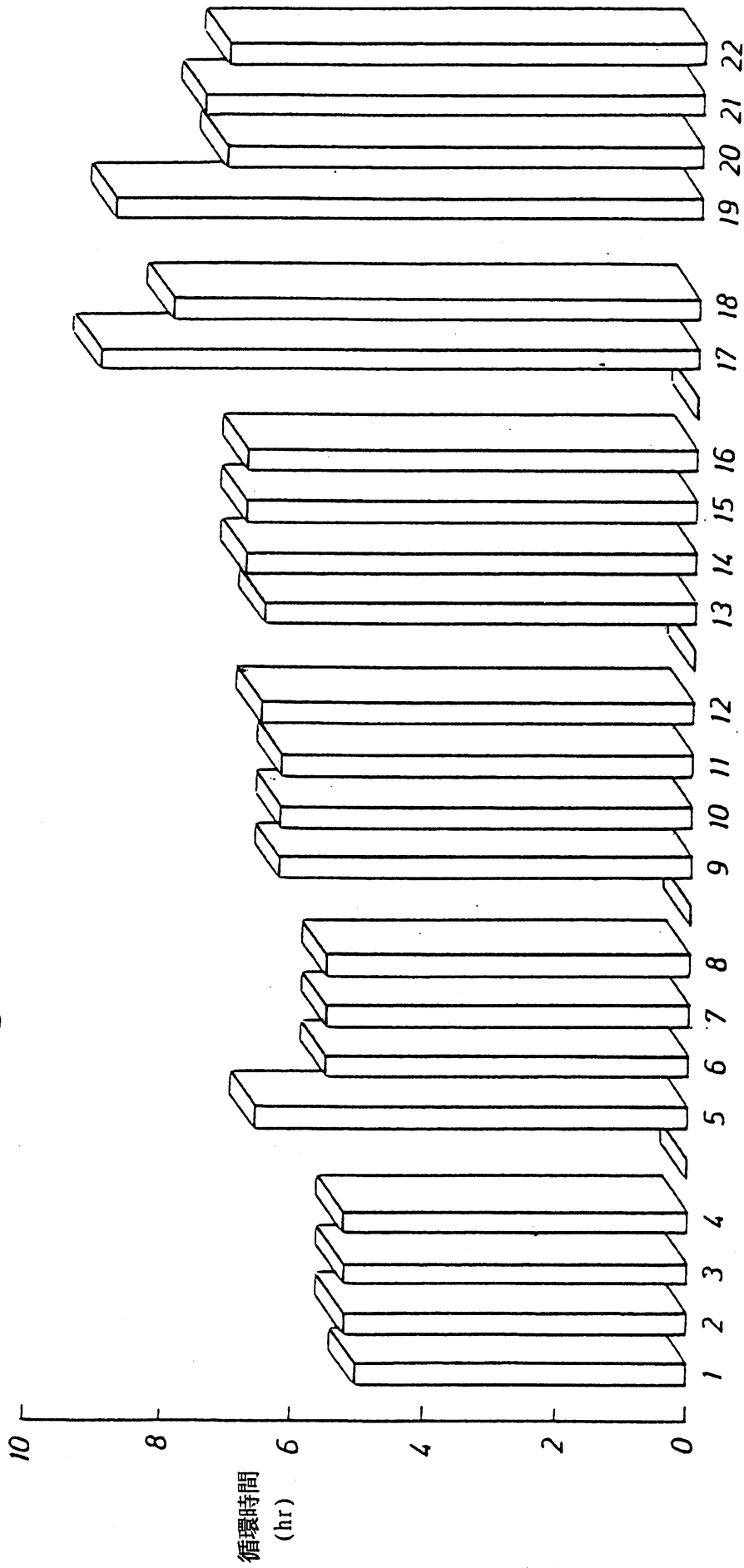


圖 5



E0 合成氣添加次數

修正  
P2 9/25/82  
補充

A7

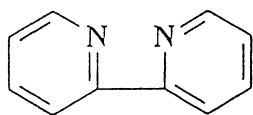
B7

### 五、發明說明(7)

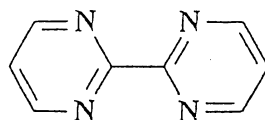
)、1,10-啡啉 (PHEN)、二-2-吡啶基酮、4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啶、5,6-二甲基啡啉、4,7-二甲基啡啉、2,2'-聯喹啉、新亞銅試劑 (neocuproine) 和 2,2'-聯吡啶基胺；多吡啶類，像是 2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡 (TPTZ)、3,6-二-2-吡啶基-1,2,4,5-四氮吡、2,2':6',2''-聯三吡啶、2,3-雙(吡啶基)吡啶和 3-(2-吡啶基)-5,6-二苯基-1,2,4-三氮吡；以及特定 2,6-吡啶基-二亞胺，像是 2,6-雙(N-苯基, 甲基亞胺基)吡啶和 2,6-雙[N-(2,6-二異丙基苯基)甲基亞胺基]吡啶。

在本文中使用的 2,2'-聯吡啶 (DIPY)、2,2'-聯嘧啶 (BPYM) 和 2,4,6-三吡啶基-s-三氮吡 (TPTZ) 之實施例已展現良好的結果。此三種 N-雜環的結構如下：

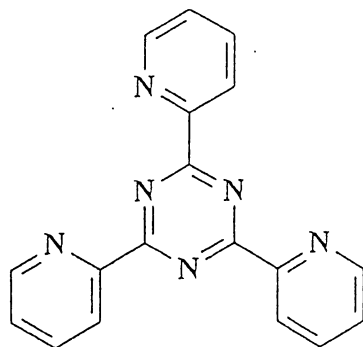
DIPY



BPYM



TPTZ



## 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羰基鈷化合物之鈷成分；和
  - b) 包含與選自雙牙和多牙 N-雜環配位基所組成族群之 N-雜環配位基絡合的羰基鈦化合物之鈦成分。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 N-雜環配位基為二氮吡或苯并二氮吡。
3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中 N-雜環是選自嘓啖、吡吡、嗒吡、喏啖啖和喏啖啖所組成之族群。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 N-雜環為雙吡啖。
5. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中 N-雜環是選自 2,2'-聯吡啖 (DIPY)、2,2'-聯嘓啖 (BPYM)、1,10-啡啖 (PHEN)、二-2-吡啖基酮、4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啖、5,6-二甲基啡啖、4,7-二甲基啡啖、2,2'-聯喏啖啖、新亞銅試劑和 2,2'-聯吡啖基胺之族群。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 N-雜環為多吡啖。
7. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中 N-雜環是選自 2,4,6-三吡啖基-s-三氮吡 (TPTZ)、3,6-二-2-吡啖基-1,2,4,5-四氮吡、2,2':6',2''-聯三吡啖、2,3-雙(吡啖基)吡吡和 3-(2-吡啖基)-5,6-二苯基-1,2,4-三氮吡所組成之族群。
8. 一種製備 1,3-丙二醇之方法，其包含下列步驟：
  - (a) 在反應混合物中，將環氧乙烷、一氧化碳、氫氣、惰性反應溶劑及催化劑組成物接觸，該催化劑組成物包含：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表  
訂  
線