

發明專利說明書

200523236

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97/30106

※申請日期：97-10-05

※IPC 分類：C07C29/14

一、發明名稱：(中文/英文)

經由 3-羥基丙醛於水合助催化劑存在下之催化氫化作用製備 1,3-丙二醇之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF 1,3-PROPANEDIOL BY
CATALYTIC HYDROGENATION OF 3-HYDROXYPROPANAL IN
THE PRESENCE OF A HYDRATION CO-CATALYST**二、申請人：**(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

蜆殼國際研究公司

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

代表人：(中文/英文)(簽章)

艾伯特 威爾賀慕 喬安娜 耶斯特丹

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭，2596 HR 海牙卡瑞拜蘭路 30 號

Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR The Hague, The Netherlands

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 / The Netherlands

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 葛倫 查理士 肯普林 / KOMPLIN, GLENN CHARLES

2. 約瑟夫 布朗 波威爾 / POWELL, JOSEPH BROWN

3. 保羅 理查 維德 / WEIDER, PAUL RICHARD

國 籍：(中文/英文)

1.~3. 美國 / USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2003.10.07；60/509,766

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種將 3-羥基丙醛氫化成 1,3-丙二醇之方法。更具體地，本發明關於一種併有促進副產物的水合及氫化成 1,3-丙二醇的雙重催化劑系統以改良製程產率的方法。

【先前技術】

發明背景

1,3-丙二醇(PDO)可經由 3-羥基丙醛水溶液之氫化製備。3-羥基丙醛(HPA)中間物溶液可經由一種方法來製備，該方法包括環氧乙烷之催化氫甲醯化反應(與合成氣 H_2/CO 反應)以形成 HPA 在有機溶劑中的稀釋混合物，接著將 HPA 萃取入水中以形成更濃縮的 HPA 溶液，隨後將 HPA 氫化成為 PDO。

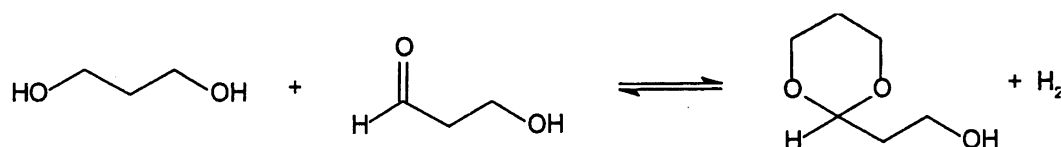
美國專利第 5,786,524 號係以引用方式納入本文中，其敘述一種方法，其中在 50 至 100°C 與 500 至 5000psig 下，在鈷和鉍催化劑及催化劑促進劑的存在下，使環氧乙烷與合成氣接觸，以產生一種含有 HPA 的中間產物混合物。將水加到 HPA 混合物及將大部分的 HPA 萃取入水中，以提供含較高濃度 HPA 的水相及含有至少一部份催化劑的有機相。將水相與有機相分離，然後用 1,3-丙二醇的水溶液稀釋。然後使此水溶液通入氫化區內，與固定床氫化催化劑接觸，而形成一種含 PDO 的水溶液，然後回收 PDO。

或者，可採用美國專利第 5,015,789 號中所述者，其以

引用方式納入本文中，將丙烯醛氫化以產生 3-羥基丙醛的中間物流。

美國專利第 5,945,570 號係以引用方式納入本文中，其敘述一種用於在 3-羥基丙醛之氫化作用中的新穎氫化催化劑。該催化劑係一種促進的鎳催化劑，其亦包括鉬及黏結劑材料，該黏結劑材料可為矽、鋯、鋁等的矽酸鹽或氧化物。該催化劑系統之特徵在於在氫化反應環境中之延長的催化劑壽命，這是因為相對於先前的催化劑系統，如美國專利第 5,786,524 號中所述的經支撐之氫化催化劑系統，該催化劑系統有增加的粉碎強度。

在氫化程序期間或在氫化程序之前的步驟中，相當濃度的 HPA 及 PDO 可共存。這些成分可反應以形成熱力學上有利的環狀縮醛 MW132：



此環狀縮醛的進一步反應可能發生，而產生額外的副產物。

若在氫化期間能激勵逆反應，即縮醛至 PDO 的反應，則將是高度有利的，因為此會增加 PDO 的產率。然而，美國專利第 5,945,570 號中所述的延長壽命催化劑並不能主動地促進縮醛裂化成 PDO 和 HPA(其中後者將然後被氫化成 PDO)。本發明容許在改良的空間-時間產率下將縮醛副產物裂化成 PDO。

【發明內容】

本發明係一種製備 1,3-丙二醇的方法，其包括下列步驟：(a)製備一種 3-羥基丙醛和反應副產物的水性混合物，(b)使水性 3-羥基丙醛混合物通往氫化區，該氫化區係由至少兩個階段所構成，其中第一階段中之氫化反應係於 50 至 130°C 範圍內的溫度、於固定床或漿體氫化催化劑的存在下，在氫化條件下進行，且其中在稍後階段的至少一個中加有或存在有一種酸性助催化劑，其選自由酸性沸石、酸型陽離子交換樹脂、酸性或兩性金屬氧化物、雜多酸及可溶性酸所組成之族群，且在該稍後階段中之氫化反應係於比第一氫化階段較高且在 70 至 155°C 範圍內的溫度，在氫化條件下進行，以形成 1,3-丙二醇的水溶液；及(c)回收該 1,3-丙二醇。在一較佳的具體態樣中，氫化區係由至少三個階段所構成，第二階段中的氫化反應係在高於第一階段的溫度且範圍在 70 至 155°C，較佳 70 至 140°C 內的溫度進行，且其中酸性助催化劑係加入或存在於氫化區的最後階段中，其中最後階段中的氫化反應係在高於第二階段溫度且為 120°C 或更高，較佳 120°C 至 155°C 的溫度，於氫化條件下進行。在另一較佳具體態樣中，使用漿體氫化催化劑和酸型陽離子交換樹脂，且最後氫化階段中的溫度係 100 至 140°C。

【實施方式】發明之詳細說明

一種可用於由環氧乙烷及合成氣來製備 3-羥基丙醛的

水性混合物之氫甲醯化方法係詳細敘述於美國專利第 5,786,524 號中，其以引用方式納入本文中。美國專利第 5,015,789 號敘述一種由丙烯醛之水合所製備之 3-羥基丙醛的類似水性混合物。

輸入氫化段的水性物流係一種含有 HPA 的水性溶液，該 HPA 的濃度以水性液體(其通常為水)的重量為基準係在 3 至 50 重量%的範圍內，較佳在 10 至 40 重量%內。若使用固定床催化劑於氫化反應，則較宜將第一氫化反應器的進料中的 HPA 濃度稀釋到 0.2 至 15 重量%之值，且最佳係從 0.5 至 8 重量%之值。雖然可用任何不會干擾 HPA 氫化反應的水性溶液來稀釋 HPA 溶液至所欲的濃度，但較佳為採用含 PDO 的水溶液，如來自氫化步驟之產物流的一部分。以該含 PDO 的溶液稀釋係用於濃縮在系統水中的 PDO，而因此避免由於單獨使用水當作稀釋劑所造成的高成本及由水來回收稀釋的 PDO。較佳的稀釋物流將含有 PDO 和 HPA，其量在 20 至 40 重量%的範圍內。在與氫甲醯化輸出物流混合之前，較佳係將該稀釋物流冷卻以使合併物流之溫度達到適合輸入至固定床氫化反應的初階段者。

若於回混反應器中使用漿體催化劑，則可控制第一階段的反應程度以獲得 0.2 至 15 重量%HPA，較佳 0.5 至 8 重量%HPA 的類似濃度範圍，因此不需要將進料預先稀釋。

可在一個階段或二或多個相繼的溫度階段中進行氫化程序。在一較佳的具體態樣中，氫化反應係在 50 至 130°C 的範圍內之溫度進行，接著在第二階段中於高於第一階段

者且在 70 至 155°C 範圍內的溫度進行，然後視需要在第三階段中於高於第二階段的溫度且以 120°C 或更大的溫度，較佳 120°C 至 155°C 的溫度進行。氫化反應視需要可在二或多個分開的反應容器中進行。

氫化催化劑可用於將醛官能基(如 HPA 中所見者)，或經由縮醛裂化所形成的醛類，轉化成醇官能基(如 PDO 中所見者)，包括第 VIII 族金屬如鎳、鈷、鐵、鈮、銻、釷及鉑。亦已知銅為具活性的。

較佳的這種氫化催化劑係敘述於美國專利第 5,945,570 號中，其以引用方式納入本文中。較佳的氫化催化劑含有當作主要活性成分的 25 至 60 重量%之鎳(為 Ni^0)，較佳 30 至 45 重量%。活性催化劑中的鎳主要係為還原形式。該催化劑含有 5 至 20 重量%的鉬(為 Mo^0)，較佳 6 至 16 重量%。鉬同時以金屬和氧化物形式存在於催化劑中。鉬具有黏結功能且亦為活性促進劑。

催化劑的黏結劑部分係充當一種”膠”以將分離的成分保持在一起及提供抗粉碎性抵抗橫越過催化劑床的壓降。黏結劑係構成催化劑的 30 至 70 重量%且係由矽的氧化物及鋅、鋁、鈣、鎂及/或鋁的矽酸鹽和氧化物所構成。典型地，催化劑將含有 30 至 70 重量%，較佳 35 至 55 重量%的矽；0 至 2 重量%，較佳 0 至 1 重量%的鋅；及 0 至 2 重量%的鋁。黏結劑將含有不超過 2 重量%的鈣，且較佳將含有 0 至 1 重量%的鈣。催化劑的一較佳具體態樣本質上不含有鋅或鈣。在水溶液中將 3-羥基丙醛氫化至 1,3-丙二醇的第一階

段所用的較佳催化劑組成物含有 35 重量%的鎳及 8-12 重量%的鉬，其餘為如上述的黏結劑材料。

可藉由併入活性鎳成分、鉬成分及固體膨鬆形式的黏結劑材料的任何程序來製備催化劑。

較佳的催化劑製備方法牽涉將氧化鎳、黏結劑材料如活性白土及三氧化鉬粉末混合成均勻粉末。其次，將膠態矽石在足以形成可擠壓性混合物之水中的溶液攪拌入固體混合物中。然後將濕混合物擠壓經過一具有 0.040-0.070" 直徑孔的模板。在 100-125°C 將擠出物乾燥一段足夠時間以使水分含量減到少於 5 重量%。乾燥後的擠出物然後在空氣中於 450-550°C 被煨燒至少 3 小時，直到展現所要的強度為止。在使用之前，於氫氣下在 350 至 450°C 範圍內的溫度將催化劑還原一段足夠時間以還原至少 60% 的鎳。若還原的催化劑不立刻使用，則將其冷卻到周圍溫度並在保護性介質如 1,3-丙二醇中儲存直到被使用為止。

在本發明的一具體態樣中，酸性助催化劑係於氫化反應的稍後階段中添加。酸性助催化劑促進 MW132 縮醛回到 PDO 和 HPA 的水合反應，而因此增加總氫化反應程序中 PDO 的產率。可用於本發明中的酸性助催化劑可選自於酸性沸石、酸型陽離子交換樹脂、雜多酸、相對於所用之氫化催化劑表現增強酸性的兩性金屬氧化物，以及可溶性酸類。它們的添加量就相對於固定床或漿體氫化催化劑的比例而言通常係 1:5 至 2:1。在一高度較佳的具體態樣中，酸性助催化劑係在氫化反應的第三階段中加入及/或其係用在

二
)

- 主要氫化反應之水性 PDO 產物的後氫化中。

亦可在全部氫化階段中含有酸性助催化劑與固定床促進鎳氫化催化劑。

或者，酸性助催化劑可為被添加或在製程中以共產物所產生的可溶性酸，以獲得 2 至 5.5 的 pH。

較佳的沸石催化劑含有一或多種經改質的沸石，較佳為酸形式。這些沸石應含有孔隙尺寸大到足以容許丙烯酸或脂族化合物的進入。較佳的沸石例如包括以下結構類型的沸石：MFI(例如 ZSM-5)、MEL(例如 ZSM-11)、FER(例如 ferrierite 及 ZSM-35)、FAU(例如沸石 Y)、BEA(例如 β)、MFS(例如 ZSM-57)、NES(例如 NU-87)、MOR(例如絲光沸石)、CHA(菱沸石)、MTT(例如 ZSM-23)、MWW(例如 MCM-22 及 SSZ-25)、EUO(例如 EU-1、ZSM-12 及 TPZ-3)、OFF(例如 offretite)、MTW(例如 ZSM-12)及沸石 ITQ-1、ITQ-2、MCM-56、MCM-49、ZSM-48、SSZ-35、SSZ-39 及混合結晶相的沸石，例如沸石 PSH-3。各種沸石的結構類型及合成之參考可見於 W.M. Meier, D.H. Olson 及 Ch. Baerlocher 以“沸石結構類型集”(代表國際沸石協會的結構委員會所發行)，由 Butterworth-Heinemann 所出版，為 1996 年的第四修訂版。上述沸石的結構類型及參考可由全球網站的網址 www.iza-structure.org 取得。這類沸石在市場上可得自於 Zeolyst 國際公司及 ExxonMobil 公司。更宜地，沸石係一種結晶鋁-矽酸鹽，其可含有痕量來自於原料的硼，而不需刻意添加硼源以提高硼含量。

其它適合的催化劑包括酸型陽離子交換樹脂。這些包括凝膠型或大網絡(大孔)離子交換樹脂，其酸形式具有磺酸官能基，其中磺酸官能基係直接或間接鍵結至有機聚合物主鏈。例子包括：Rohm and Haas AMERLITE® 或 AMBERLYST® A200、A252、IR-118、IR120、A15、A35、A36、XN-1010 或均勻粒度 A1200 樹脂；Dow MSC-1 或 DOWEX® 50 系列樹脂；SYBRON® C-249、C-267、CFP-110 樹脂；PUROLITE® C-100 或 C-150 樹脂；RESINTECH® CG8；IWT C-211；SACMP；IWT C-381；及其它相當的商業樹脂。這些陽離子交換樹脂的另一個例子為 NAFION® 磺酸的酸化全氟化聚合物。

耐水性固體酸催化劑最近被 T. Okuhara 所評論，在美國化學學會所出版的化學評論 2002 之第 3461-3665 頁中。雜多酸係由二或多個不同的氧陰離子所形成且典型上包括四邊配位的矽石或被六價鉬、鎢、鈾、鈮或釷所連結的磷。具有鉯($\text{Cs}^{2.5}$)的酸陰離子在水存在下對酸催化反應表現高的活性。

兩性或酸性氧化物包括氧化鋁、矽石、矽石氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯及其變體，包括硫酸化氧化鋯、鎢酸鋯、磷酸鹽、鉬酸鹽及鉬酸。

可溶性酸助催化劑可包括磺酸，如氯化氫、溴化氫、氟化氫或碘化氫，以及硝酸。亦可採用弱酸如磷酸或羧酸，如乙酸及丙酸。

固定床氫化催化劑用的金屬可為第 VIII 族金屬，如

鎳、鈷、鈦、鉑或鈀，以及銅、鋅、鉻及這些的合金和混合物。較佳的催化劑為粒狀以鎳為主的組成物在水穩定(例如陶瓷)載體上，如美國專利第 5,945,570 號中所述的較佳催化劑。此催化劑的粒度將與固定床操作成一致且通常範圍將從 100 微米至 3 毫米，於犧牲活性的代價下，較大的粒子係產生較低的壓降。

實施例 1

以乙醇當作共溶劑(67 重量%)所製備且含有相當高量(約 5 重量%)MW132 縮醛的 PDO 水溶液係在 500 毫升批式高壓釜反應器中被氫化，以評估 MW132 縮醛及其它雜質變成 PDO 的裂化。

催化劑係如美國專利第 5,945,570 號中所述的較佳固定床促進鎳氫化催化劑，其顯示雖然使用 7.8 重量%催化劑(克-催化劑/克-液體混合物)，但是在 150°C 及 1000psi H₂ 下 5 小時中縮醛沒有裂化。在總共 11 小時及添加 1.5 重量%的酸性 USY 沸石後，終止反應。在下二小時中，75%的 MW132 縮醛裂化成 PDO，儘管溫度減少 20°C 至 130°C。在 150°C 以酸性沸石當作助催化劑的另 2.5 小時後，獲得最後 95%的縮醛轉化率。結果清楚地顯示添加沸石助催化劑對於 MW132 縮醛的裂化速率之有利的影響。

實施例 2-17

在 1000 psi 氫氣下，於 500 毫升高壓釜中，使用 240 克由 2.7 重量%MW132 縮醛在 31 重量%PDO 中所構成的混合物，及含有其它溶劑的水(表 1)，進行一系列的批式氫化

實驗。在所有的案例中，使用總共 4 克的催化劑。就”驗案例錄”而言，採用 4 克美國專利第 5,945,570 號中所述的較佳催化劑當作氫化催化劑。當採用助催化劑時，則減少氫化催化劑的量（2 克），且採用等量的助催化劑以給予總共 4 克的合併催化劑。在 3-5 小時的期間中，定期地取出樣品以供氣相層析分析，俾監視 M.W.132 的反應及正丙醇(NPA)的形成、縮醛裂化成 PDO 時之主要不想要得到的副產物。

速率常數 k 係計算成 MW132 轉化率相對時間的斜率，其在一給定時間” t ”可表示如下：

$$k = \frac{-\ln(1-X)}{t \cdot f_{cat}}$$

X 係 MW132 縮醛的轉化分率，或

$$X = 1 - \frac{[MW132]}{[MW132]_0}$$

其中下標”0”係指初始濃度。參數 f_{cat} 代表催化劑的重量分率，或總催化劑的重量(典型 4 克)，除以液體溶液的總質量(典型 240 克)。

對於不想要的正丙醇之選擇性亦被定義為相對於所裂化的 MW132(主要形成 PDO 和正丙醇)之質量所形成的丙醇之質量。

若一種能給予良好空間時間產率的最適高溫氫化催化劑將會使所欲產物(PDO)之速率和選擇性達到最佳化，則生產率因數” P ”係定義為 MW132 反應速率除以丙醇選擇性(不想要的)的比值。較高的 P 值因此反映對於縮醛之高溫裂化的更經濟性能。

表 1 中的運轉 2 和 3 代表鹼案例 Ni 催化劑以不添加助催化劑重複。就運轉 3-8(系列 "A") 而言，添加兩性或酸氧化物助催化劑，代替等量的鹼鎳氫化催化劑。結果顯示助催化劑的使用，就氧化物氧化鋅、二氧化鈦、矽石、氧化鋁及矽石-氧化鋁而言，增加 MW132 縮醛的裂化速率。就運轉 #9(系列 "A") 而言，添加非常酸性的 NiO/WO₃/氧化鋁助催化劑，且相對於沒有添加酸助催化劑的鹼案例，其亦增加縮醛裂化的速率。

藉由回滴定法，於室溫(並攪拌)使 0.1N 氫氧化鉀或碳酸鉀的水溶液接觸固體酸助催化劑過夜，接著取上清液用 0.1N HCl 滴定以評估殘餘的 KOH 之量，而評估數種固體氧化物助催化劑的水性酸度。表 2 中顯示此方法的結果。所試驗的氧化物助催化劑及 NiO/WO₃/氧化鋁催化劑皆實質上更酸於鎳鹼案例催化劑，因此解釋它們在 MW132 裂化中增加的活性。就這些實驗而言，限制鹼(氫氧化鉀或碳酸鉀)量以避免固體氧化物的溶解。用於測定在水介質中酸度之固體氧化物的回滴定係敘述於 H. P. Boehm 的 "表面基團之化學鑑定"，在高等催化劑"第 16 冊第 179-273 頁(1968)。

在表 1 之系列 "A" 中，酸性助催化劑的添加係明顯地增加正丙醇的形成。系列 "B" 檢驗出將氫化溫度減少至 130°C 會減少不想要的正丙醇之形成量，同時就相對於在 140°C 較熱 10°C 操作的鹼案例而言仍提供增加的 M.W.132 縮醛裂化速率。溫度減低的可行性係特別吸引人的，因為已知固定床氫化催化劑的安定性會受到溫度不利影響。對於相同空

間-時間轉化率所需者，本發明容許在比其他低的溫度下獲得改良的速率，而因此可延長高溫氫化催化劑的壽命。

系列 C 和 D(表 1)檢驗當作 Ru/氧化鋁催化劑及鹼案例 Ni 催化劑之酸性助催化劑的可溶性有機酸(3-羥基丙酸)。就兩種催化劑而言，當經由 pH 的調整而使反應混合物更酸性時，M.W.132 縮醛的裂化被改善。此結果顯示縮醛的裂化為質子(H^+)濃度的函數，如由 pH 所證實者。較具 pH 容忍性之催化劑與低 pH(2-5)在高溫氫化階段中的組合，會增進縮醛重尾餾份之裂化。Ni 催化劑之操作 pH 範圍係 4-7.5，但是較佳為保持在 5.0 以上，更佳 5.2-5.5，否則會不利地影響催化劑壽命。在 4 至 5 範圍內的操作會大大地增加裂化速率。

系列 E 檢驗在 120°C 之較低溫度操作的阮來(Raney)鈷漿體催化劑(W.R. Grace #18659-21)，其適用磺酸樹脂(經磺化的聚苯乙烯 Amberlyst® 15，來自 Rohm and Hass)當作助催化劑。於強酸樹脂助催化劑不存在下，在此溫度無法測到 M.W.132 縮醛的裂化。用此樹脂助催化劑，速率係超過鎳鹼催化劑的兩倍以上，而僅有一半量的不想要之正丙醇形成，儘管在溫度比沒有酸性催化劑的鹼案例低 20°C 下操作。較低的溫度將有助於延長催化劑的壽命，同時維持將縮醛裂化成 PDO 的能力。

表 1：實施例 2-17：縮醛裂化

系列	實施例	氫催化劑	助催化劑	氫化催化劑 克	酸性助催化劑 克	溫度 °C	pH	NPA 選擇性%	MW132 速率 (1/h)	P = 速率/np a 1/h/%
A	2	Ni-鹼	無	4	0	140	5.5	11.7	12.1	1.0
A	3	Ni-鹼	無	4	0	140	5.5	10.8	7.3	0.7
A	4	Ni-鹼	氧化鋁	2	2	140	5.5	14.2	24.2	1.7
A	5	Ni-鹼	二氧化鈦	2	2	140	5.5	16.7	44.2	2.6
A	6	Ni-鹼	55/45 矽石/氧化鋁	2	2	140	5.5	19.6	45.0	2.3
A	7	Ni-鹼	氧化鋁	2	2	140	5.5	22.5	34.4	1.5
A	8	Ni-鹼	矽石	2	2	140	5.5	24.2	40.8	1.7
A	9	Ni-鹼	NiO/WO3/氧化鋁	2	2	140	5.5	22.3	54.8	2.5
B	2	Ni-鹼	無	4	0	140	5.5	11.7	12.1	1.0
B	3	Ni-鹼	無	4	0	140	5.5	10.8	7.3	0.7
B	10	Ni-鹼	55/45 矽石/氧化鋁	2	2	140	5.5	19.6	45.0	2.3
B	11	Ni-鹼	55/45 矽石/氧化鋁	2	2	130	5.5	5.2	19.8	3.8
C	12	Ru/氧化鋁	C3-酸	4	n.a.	140	3.9	5.6	159.7	28.7
C	13	Ru/氧化鋁	n.a.	4	n.a.	140	5.5	6.9	26.5	3.8
D	14	Ni-鹼	C3-酸	4	0	140	4.4	10.7	42.3	3.9
D	15	Ni-鹼	C3-酸	4	0	140	5	12.7	32.7	2.6
D	2	Ni-鹼	無	4	0	140	5.5	11.7	12.1	1.0
D	3	Ni-鹼	無	4	0	140	5.5	10.8	7.3	0.7
E	16	阮來 Co	A15 樹脂	2	2	12	5.5	5.9	23.2	4.0
E	17	阮來 Co	無	2	0	120	5.5	0.0	0.0	0.0

二氧化鈦
氧化鋁
氧化鋁
矽石
矽石-氧化鋁
A15
1/h = 1/小時 - 空間速度單位

Norton #XT25376, 1/16-吋
Engelhard #803A-6-2-31 1/16-吋
AX-200, CRI-催化劑, 1/32-inch
Davisil Grade 57, Grace Davison 60/80 網目
Ghent 654/CB01-149 CRI-催化劑, 1/16-吋
Amberlyst 15 強酸樹脂, Rohm and Haas

表 2：催化劑/助催化劑酸度的回滴定

催化劑/助催化劑	滴定劑	催化劑酸度 meq/g
Ni-鹼	0.1N KOH	0.68
55/45 矽石-氧化鋁	0.1N KOH	0.93
氧化鋁(Ax200)	0.1N KOH	0.95
二氧化鈦	0.1N KOH	0.86
NiO/WO ₃ /氧化鋁	0.1N KOH	0.98
Ni-鹼	0.1K ₂ CO ₃	0.78
無	0.1K ₂ CO ₃	1.00

1.0 meq/g = 鹼滴定劑的 100%消耗

實施例 18

以 2.0 克先前實施例中所用的不同批催化劑，在 150°C 和 1180 psi (8135 kPa) 氫壓力下，操作雙重連續流動式反應器。設定液體流速以得到介於 0.9 和 1.3 之間之每小時空間速度的平均重量 (WHSV)，其中：

$$\text{WHSV} = \text{克液體進料} / \text{克催化劑} / \text{小時}$$

在標準溫度和壓力下，以 8-10 毫升的流速將氫一起送入反應器入口，如以出口轉子流量計所測量者，以提供在三相範圍(氣-液-固)中的操作，如適合於固定泡罩塔反應者。定期地取出樣品以便對流出物 MW132 縮醛含量作氣相層析(GC)。液體進料溶液在 27-31 重量%PDO 於水中的混合物中包含 2.2-2.3 重量%MW132 縮醛，其係經由添加 1N KOH 而調整至 pH 4.9 供反應器”A”用及至 pH5.5 以供反應器”B”用。此實施例模擬往最後高溫氫化階段的進料。如上述計算縮醛裂化的速率常數。就固定床催化劑，如此實施例中所用者而言， $f_{\text{cat}}=1$ 。

表 3 中顯示 1 個月運轉的結果。在具有 pH 4.9 之進料

的反應器 A，其流出物中的 MW132 係少於以 pH 5.5 之進料所操作的反應器 B 者。速率常數(如上述計算者)顯示催化活性在 pH 4.9 係約兩倍大於在 pH 5.5 進料中所觀察到者。此實驗證明在較低 pH 值操作以增加環狀縮醛裂化速率的優點，在連續操作一段商業上有意義之時間期間確實被保持。

表 3：pH 對縮醛裂化的影響之連續流動微反應器試驗

天	反應器 A: pH 4.9 進料 2.22 重量% MW132				反應器 B: pH 5.5 進料 2.29 重量% MW132			
	總共 克-進料/ 克-催化劑	出口 MW132 重量%	速率 常數 1/小時		總共 克-進料/ 克-催化劑	出口 MW132 重量%	速率 常數 1/小時	
	WHSV				WHSV			
0.00	0.0	n.a	n.a	n.a	0.0	n.a	n.a	n.a
6.00	137.1	0.95	0.295	1.92	157.6	1.09	0.438	1.78
7.00	159.4	0.93	0.166	2.41	177.4	0.83	0.265	1.75
8.00	182.6	0.97	0.112	2.89	192.1	0.61	0.124	1.77
9.00	206.2	0.98	0.055	3.64	219.2	1.13	0.251	2.46
12.00	267.4	0.85	0.046	3.29	270.5	0.71	0.105	2.17
26.00	649.0	1.14	0.001	8.75	795.2	1.56	0.248	3.42
27.00	676.2	1.13	0.001	8.73	818.9	0.99	0.125	2.84
28.00	703.5	1.14	0.001	8.78	841.4	0.94	0.131	2.65
29.00	731.1	1.15	0.001	8.85	871.6	1.26	0.154	3.36

五、中文發明摘要：

一種製備 1,3-丙二醇的方法，其包括下列步驟：(a)製備 3-羥基丙醛的水性混合物，(b)使該水性 3-羥基丙醛混合物通往氫化區，其中該氫化區係由至少兩個階段所構成，其中在第一階段中之氫化反應係於在 50 至 130°C 範圍內的溫度、於固定床或漿體氫化催化劑的存在下，在氫化條件下進行，且其中在稍後階段的至少一個中加有或存在有一種酸性助催化劑，且在該稍後階段中的氫化反應係於比第一氫化階段高且在 70 至 155°C 範圍內的溫度下，在氫化條件下進行，以形成 1,3-丙二醇的水溶液；及(c)回收該 1,3-丙二醇。

六、英文發明摘要：

A process for preparing 1,3-propanediol comprising the steps of: (a) preparing an aqueous mixture of 3-hydroxypropanal, (b) passing said aqueous 3-hydroxy-propanal mixture to a hydrogenation zone wherein the hydrogenation zone is comprised of at least two stages wherein the hydrogenation in the first stage is carried out under hydrogenation conditions at a temperature in the range of 50 to 130°C in the presence of a fixed bed or slurry hydrogenation catalyst and wherein an acidic co-catalyst is added or present in at least one of the later stages and the hydrogenation in said later stages is carried out under hydrogenation conditions at a higher temperature than that of the first hydrogenation stage and in the range of 70 to 155°C to form an aqueous solution of 1,3-propanediol; and (c) recovering said 1,3-propanediol.

十、申請專利範圍：

1.一種經由 3-羥基丙醛的氫化作用製備 1,3-丙二醇之方法，其包括下列步驟：

(a)製備 3-羥基丙醛的水性混合物，

(b)使水性 3-羥基丙醛混合物通往氫化區，其中該氫化區係由至少兩個階段所構成，其中第一階段中之氫化反應係於 50 至 130°C 範圍內的溫度、於固定床或漿體氫化催化劑的存在下，在氫化條件下進行，且其中在稍後階段的至少一個中加有或存在有一種酸性助催化劑，其選自由酸性沸石、酸型陽離子交換樹脂、酸性或兩性金屬氧化物、雜多酸及可溶性酸所組成之族群，且在該稍後階段中之氫化反應係於比第一氫化階段高且在 70 至 155°C 範圍內的溫度下，在氫化條件下進行，以形成 1,3-丙二醇的水溶液；及

(c)回收該 1,3-丙二醇。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氫化區係由至少三個階段所構成，其中在第二階段中的氫化反應係在高於第一階段溫度且在 70 至 155°C 範圍內的溫度下進行，且酸性助催化劑係加入或存在於氫化區的最後階段中，其中最後階段中的氫化反應係在高於第二階段溫度且為 120°C 或更高的溫度下，在氫化條件下進行。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中第二階段的溫度為 70 至 140°C，且最後階段的溫度為 120°C 至 155°C。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中酸性助催化劑係選自由酸性沸石、酸型陽離子交換樹脂、酸

性或兩性固體金屬氧化物、雜多酸及可溶性酸所組成之族群。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中步驟(b)中的 pH 值為 5 以上。

6.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中係使用漿體氫化催化劑及酸性陽離子交換樹脂且最後氫化階段的溫度為 100 至 140°C。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中通往氫化區的水性 3-羥基丙醛混合物為一種以水性溶劑的重量為基準含有濃度為 3 至 50 重量%的 3-羥基丙醛之水溶液。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中通往氫化區的水性 3-羥基丙醛混合物為一種以水性溶劑的重量為基準含有濃度為 10 至 40 重量%的 3-羥基丙醛之水溶液。

9.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中對於氫化反應係使用固定床催化劑，且在通往氫化區的水性 3-羥基丙醛混合物中，3-羥基丙醛之濃度以水性溶劑的重量為基準係為 0.2 至 15 重量%。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中藉由添加 1,3-丙二醇的水溶液而將步驟(a)的水性 3-羥基丙醛混合物稀釋到 0.2 至 15 重量%，此係以水性溶劑的重量為基準。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中經稀釋的混合物中，以水性溶劑的重量為基準，3-羥基丙醛和 1,3-丙二醇的總量為 20 至 40 重量%。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中 1,3-丙二醇的

水溶液在被添加至步驟(a)的水性 3-羥基丙醛混合物之前係先被冷卻。

13.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中對於氫化反應係使用固定床催化劑，且在通往氫化區的水性 3-羥基丙醛混合物中，3-羥基丙醛之濃度以水性溶劑的重量為基準係為 0.5 至 8 重量%。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中藉由添加 1,3-丙二醇的水溶液而將步驟(a)的水性 3-羥基丙醛混合物稀釋到 0.5 至 8 重量%，此係以水性溶劑的重量為基準。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中在稀釋的混合物中，以水性溶劑的重量為基準，3-羥基丙醛和 1,3-丙二醇的總量為 20 至 40 重量%。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中 1,3-丙二醇的水溶液在被添加至步驟(a)的水性 3-羥基丙醛混合物之前係先被冷卻。

17.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中係使用固定床氫化催化劑，且在所有的氫化階段中，酸性助催化劑係與氫化催化劑一起加入。

十一、圖式：

(無)

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（ 無 ）