

|      |                                    |
|------|------------------------------------|
| 申請日期 | 2002. 10. 3                        |
| 案號   | 91122819                           |
| 類別   | C07C 11/02, C07B 47/00, C08F 21/00 |

(以上各欄由本局填註)

TP16150

## 發 明 專 利 說 明 書

### 新 型

|             |               |  |
|-------------|---------------|--|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 使用鈀-碳烯化合物以製備 1-烯烴之方法   |
|             | 英 文           | PROCESS FOR PREPARING 1-OLEFINS USING PALLADIUM-CARBENE COMPOUNDS  |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | 1.梅西阿斯貝勒(Prof. Dr. Matthias Beller)<br>2.雷夫傑克斯帖(Dr. Ralf Jacketell)<br>3.侯格柯連(Holger Klein)<br>4.西維亞聖第牙哥弗南迪茲(Silvia Santiago Fernandez)<br>5.歐弗瑞德蓋茲(Dr. Alfred Kaizik) |
|             | 國 籍           | 1.-5.皆屬德國  |
|             | 住、居所          | 1.德國 D-18119 羅斯塔克本斯坦威格 16<br>2.德國 D-06886 威頓伯格路德街 26<br>3.德國 D-18069 羅斯塔克莫札特街 33<br>4.德國 D-46047 歐伯豪森貝克街 121<br>5.德國 D-45772 瑪耳珍多佛街 30                                 |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | 奧塞諾石蠟化學有限公司<br>OXENO Olefinchemie GmbH   |
|             | 國 籍           | 德國   |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 德國瑪耳波耳巴曼街 1 號  |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | 1.威漢卓斯特(Wilhelm Droste)<br>2.漢斯喬耶慶史瓦德菲格(Hans-Joachim Schwerdtfeger)  |

|      |  |
|------|--|
| 申請日期 |  |
| 案號   |  |
| 類別   |  |

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

### 新 型

|             |               |   |
|-------------|---------------|---|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           |   |
|             | 英 文           |   |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | 6.戴崔克瑪斯克梅爾(Dr. Dietrich Maschmeyer)<br>7.克勞斯戴德威斯(Dr. Klaus-Diether Wiese)<br>8.德克羅格(Dirk Rottger)<br>9.亞克士塔連斯基(Dr. Axel Tuchlenski) |
|             | 國 籍           | 6.-9.皆屬德國   |
| 三、申請人       | 住、居所          | 6.德國 45657 瑞克林豪森維琴街 5a<br>7.德國 45721 哈頓塔克馬卻威格 8<br>8.德國 D-45657 瑞克林豪森威斯特侯德威格 67<br>9.德國 D-45657 瑞克林豪森威斯特侯德威格 69                     |
|             | 姓 名<br>(名稱)   |   |
|             | 國 籍           |   |
|             | 住、居所<br>(事務所) |   |
|             | 代 表 人<br>姓 名  |   |

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大類：       |
| I P C 分類： |

本案已向：

德國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

2001.10.06 101 49 348.7

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

## 五、發明說明 ( 1 )

### 本發明之技術領域

本發明關係在有貴金屬調(節)聚(合)觸媒存在中用具有共軛雙鍵之化合物與調聚體作調節聚合，氫化調聚物並分裂經過氫化之中間物而製成 1-烯烴之方法。

其中此 1-辛烯之 1-烯烴，是大量用於生產各種化學產品。例如，表面活化物質、助塑劑、潤滑劑和各種聚合物產自 1-辛烯。另一種大的用途是在各種聚合物中，尤其在聚乙烯內，作為共單體。

實際上目前產業上用於生產 1-辛烯之各種方法是基於原材料乙烯。乙烯烴寡聚化而產生一系列以  $\alpha$ -烯烴為主要生成物之產品。若能適當選擇觸媒和方法條件，在生成物中 1-辛烯之含量可適切調整至約 25%。除了用以獲得所產 1-辛烯為主要部份之各種方法外，從以費托反應 (Fischer-Tropsch reactoin) 所得生成混合物中對 1-辛烯之分離佔有相當之重要性。

### 先前技術

除了以乙烯為基礎之方法外，用 1,3-丁二烯作原料以製成 1-辛烯之方法亦為文獻所已知。然而，1-辛烯並非直接獲自丁二烯，例如用二聚反應，但獲自多個方法步驟之後。所以，專利申請案 WO 92/10450 記述一種方法，在其中 1,3-丁二烯較佳與甲醇或乙醇反應而形成 2,7-辛二烯基醚，繼被氫化成辛醚而被分裂成為 1-辛烯。EP-A-0 440 995 依循相似途徑，但在第一步驟之反應中用羧酸。第一方法步驟，通常被稱為調聚作用，涉及兩

## 五、發明說明(2)

者之方法。在調聚作用中，調聚體(在 EP-A-0 440995 中之羧酸)通常與一種調聚體(1,3-丁二烯，2 當量)反應形成一種調聚物。

調聚反應之實例特別載於 E. J. Smutny, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6793; S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, Tetrahedron Lett. 1967, 2451; EP-A-0 561779, US 3 499 042, US 3 530 187, GB 1 178 812, NL 6 816 008, GB 1 248 593, US 3 670 029, US 3 670 032, US 3 769 352, US 3 887 627, GB 1 354 507, DE 20 40 708, US 4 142 060, US 4 146 738, US 4 196 135, GB 1 535 718, US 4 104 471, DE21 61 750 及 EP-A-0 218 100。

在所述以丁二烯為基礎製成 1-辛烯之已知製法中，例如 WO 92/10450 或 EP-A-0 440 995 中，1-辛烯是獲自被取代於 1 位之正辛烷之分裂。在此步驟中之可選擇性常難令人滿意。因此，WO 92/10450 之報告，在 80% 之 1-甲氧基辛烷之分裂中有 66% 有轉化為辛烯之可選擇性。

已發現對調聚作用有效之觸媒為無鹵素之鈮(0)和鈮(II)化合物(A. Behr, 於「均質觸媒之境況」; R. Ugo 編, D. Reide 出版公司, Doordrecht/Boston/Lancaster, 1984, 第 5 冊, 3)。此外，其他過渡金屬如鈷之化合物(R. Baker, A. Onions, R. J. Popplestone, T. N. Smith, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1975, 1133-1138)，如銦，鎳之化合物(R. Baker, D. E. Halliday, T. N. Smith, J. Organomet. Chem. 1972, 35, C61-C63; R. Baker,

### 五、發明說明 (3)

Chem. Rev. 1973, 73, 487-530; R. Baker, A. H. Cook, T. N. Smith, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1974, 1517-1524), 而且鉑也曾被用作觸媒。然而, 後者各系統在活性和可選擇性上不如鈀絡合物。

WO 91/09822 說明一種使用乙醯基丙酮化鈀/2 當量三苯基膦作單觸媒之連續法。觸媒效率(轉變數)可達 44,000。然而, 在如此之觸媒轉變數中對於標的製成物之化學選擇性 <85%。對於丁二烯之調聚作用, 鈀絡合物或鈀鹽與羧酸結合之使用已自 EP 0 440 995 得知。然而, 並未指明絡合劑。

用於製備辛二烯基醚之一種方法是於 1987 由 National Distillers and Chem. Corp. 所說明 (US 4,642,392, US 4,831,183)。生成之混合物以蒸餾從觸媒(乙酸鈀/5 當量之三苯基膦)分離, 留下觸媒於高沸點溶劑中成為溶液。若每次加入補充之膦, 觸媒可重用至十二次。然而, 原始批料(實施例 1)所產線性醚之產率只有 57%(相當於 2000 之 TON(轉變數))。調聚物之正/異比在此狀況中只有 3.7:1。在 US 4 831 183 中, 混合物例如用己烷從反應溶液中萃取而予分離。調聚作用是用乙酸鈀(II)/3 當量之三苯基膦單磺酸酯之觸媒混合物進行於二甲基甲醯胺或噻吩烷中。

長鏈之一級醇如乙醇、丙醇和丁醇(J. Beger, H. Reichel, J. Prakt. Chem. 1973, 315, 1067)也與丁二烯形成對應之調聚物。然而, 已知之觸媒之觸媒活性甚至低

## 五、發明說明 (4)

於以上各種狀況。所以，在相同反應條件下 [(乙醯基丙酮)<sub>2</sub>化鈮 / 三苯基膦 (PPh<sub>3</sub>) / 丁二烯 / 醇 = 1:2:2000:5000 ; 60°C / 10 小時] ; 甲醇之調聚物形成於 88% 之產率，丙醇者形成於 65% 之產率，而壬醇者形成於僅 28% 之產率。

如同醇類，羧酸在調聚反應中可為適合之親核物。乙酸與丁二烯產生對應之辛二烯基衍生物於良好之產率 (DE 2 137 291)。線型與分支生成物 (正 / 異比) 之比率可以藉由在鈮上之配合基而予影響 (D. Rose, H. Lepper, J. Organomet. Chem. 1973, 49, 473)。用三苯基膦作配合基所達成 4/1 之比率，若用參(鄰-甲基苯基)亞磷酸酯則比率可增至 17/1。其他羧酸如特戊酸、苯甲酸和甲基丙烯酸，以及二羧酸等同樣能夠與丁二烯反應。

殼牌石油公司 (Shell Oil) 已於 US 5 030 792 說明一種用羧酸與共軛二烯之調聚作用製成  $\alpha$ -烯烴之方法。

用水作親核物之調聚反應已經過積極研究，尤以由可樂麗公司所研究者 (US 4 334 117, US 4 356 333, US 5 057 631)。在此等反應中，膦類，通常為水溶性膦，或膦鹽 (EP 0 296 550) 被用作配合基。水溶性二膦物用作配合基者載於 WO 98/08794。DE 195 23 335 揭示在有亞膦酸酯或次膦酸酯配合基之存在中二烯烴與水之反應。

GB 1 535 718 記述丁二烯與胺類用鈮 (O) 絡合物為觸媒之調聚作用。EP 939074 和 EP 773211 記述以氨與丁二烯之調聚作用製備 2,7-二乙基辛-1-胺。

## 五、發明說明 ( 5 )

丁二烯與親核物如甲醛、醛類、酮類、二氧化碳、二氧化硫、亞磺酸類、 $\beta$ -酮酯類、 $\beta$ -二酮類、丙二酸酯類、 $\alpha$ -甲醯酮類和矽烷類同載於文獻內。

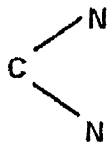
總之，在丁二烯與醇類之調聚反應中，可以說已知之鈀-膦觸媒並未產生令人滿意之觸媒轉變數(TONs，觸媒效率)。工業上所希望 $>100,000$ 之效率很少載於已知之系統內。同時， $>95\%$ 之高的化學選擇性和區位選擇性應予達成以獲得一種對生態有利之方法。

已發現 1-烯烴可以在有親核物和鈀-碳烯絡合物之存在中進行觸媒調聚作用，隨後氫化調聚物並分裂已氫化之調聚物而製備，有良好之產率和選擇性。

### 本發明之內容

因此本發明提供一種方法，在有鈀觸媒存在中，由至少具有兩個親核之共軛鍵之起始烯烴作調聚反應，氫化如此所得之調聚物，隨後分裂成爲 1-烯烴而製成具有 8 至 16 個碳原子之 1-烯烴。其中所用鈀觸媒爲一種鈀-碳烯絡合基。

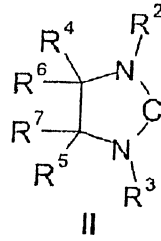
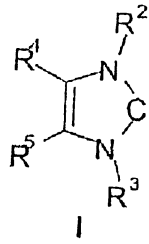
較佳之鈀絡合物是一種其中之碳烯碳結合兩個氮原子。此指碳烯配合基含有結構單元



其 C 爲碳烯之碳，結合於鈀原子。

特優之鈀-碳烯絡合物爲至少有一種如式 I 或 II 之碳烯配合基：

## 五、發明說明 (6)



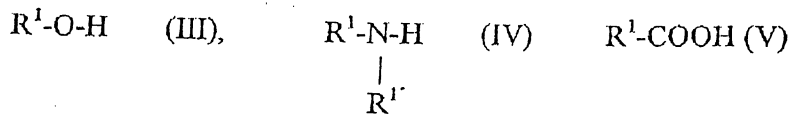
其  $R^2$  和  $R^3$  各自獨立而為線型、分支或環狀之  $C_1-C_{24}$  烷基或  $C_5-C_{18}$  芳基，其烷基或芳基可互為獨立而帶有取代基如  $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-(C_6-C_{18} \text{ 芳基})$ 、 $-(C_1-C_{24} \text{ 烷基})$ 、 $-COO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-CO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-O-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-O-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-N-(C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 、二茂鐵基，

且  $R^4$  至  $R^7$  各自獨立而為氫、 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-COO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-CO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-O-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-O-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-N-(C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 、或線型、分支或環狀之  $C_1-C_{24}$ -烷基或  $C_6-C_{18}$ -芳基，且烷基或芳基可各自獨立帶有各取代基如  $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-(C_1-C_{24} \text{ 烷基})$ 、 $-COO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-CO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-O-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-O-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-N-(C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ ，且  $R^4$  和  $R^5$  等基也可以是橋接之脂肪族或芳香族環之一部份。

在本發明方法中所用親核物較佳為 III、IV 和 V 等式

## 五、發明說明 ( 7 )

之化合物：



其  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^1$  為獨立選自氫，線型、分支或環狀之  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -烷基、烯基、炔基、羧基和  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{18}$ -芳基，其中各基可帶有各取代基，選自包括  $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}-(\text{C}_1-\text{C}_8 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{CO}-(\text{C}_1-\text{C}_8 \text{ 烷基})$ 、 $-(\text{C}_5-\text{C}_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-\text{COO}-(\text{C}_6-\text{C}_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-\text{CO}-(\text{C}_6-\text{C}_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_8 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{C}_1-\text{C}_8 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{N}-(\text{C}_1-\text{C}_8 \text{ 烷基})_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$  等之一組，且  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^1$  各基可經由共價鍵互相連結。

本發明方法適於製備具有 8-16 個碳原子之 1-烯烴，特別適合之生成物為 1-辛烯。作為起始之烯烴，較佳者為使用 1,3-丁二烯或異戊間二烯。

## 實施方式

在本發明之調聚方法中，可以使用純的起始烯烴，或此等烯烴與其他烴之混合物。其他烴類例如為單不飽和之化合物或炔烴或累接雙鍵烴或烷烴。如為含 1,3-丁二烯之混合物，較佳為選擇使用 1,3-丁二烯與其他  $\text{C}_4$ -或  $\text{C}_5$ -之烴。此等混合物是獲自於例如在生產乙烯之裂解法中，在中之煉油氣、石腦油、氣油、LPG(液化石油氣)、NGL(天然氣液體)等經過反應。在此等方法中所得作為副產品之  $\text{C}_4$  餾份，隨裂解方法而定，包含不同量之 1,3-丁二烯。通常從石腦油蒸汽裂解塔所得之  $\text{C}_4$  餾

## 五、發明說明 ( 8 )

中，1,3-丁二烯濃度為 20-70%。

正丁烷、異丁烷、1-丁烯、順-2-丁烯、反-2-丁烯和異丁烯，為同樣存在於各餾份內，在調聚步驟中不生干擾或不生明顯之干擾。另一方面，具有累積雙鍵之二烯(1,2-丁二烯、丙二烯等)與鏈炔，尤其乙烯基乙炔，在調聚反應中可以當作緩和劑。因此，其係有利於除去 C<sub>4</sub> 炔烴，且若適合，先除去 1,2-丁二烯(DE 195 23 335)。如若可能，此可用物理方法如蒸餾或萃取方法進行。若用化學方法，炔烴可被選擇性氫化成為烯烴或烷烴而除去，而累積二烯可被氫化成單烯物。如此之氫化方法為先前之技術，並且載於例如 WO 98/12160，EP-A- 0 273 900、DE-A-37 44 086 或 US 4 704 492。

作為親核物者(調聚體)，可以使用所有具有 III 至 V 式之一化合物，尤其是如：

- 水、氨；
- 單醇物和酚類如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、烯丙醇、正丁醇、異丁醇、辛醇、2-乙基己醇、異壬醇、苯甲醇、環己醇、環戊醇或 2,7-辛二烯-1-醇、酚；
- 二醇物如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇和 1,3-丁二醇；
- 羥化合物如  $\alpha$ -羥乙酸酯；
- 一級胺如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、2,7-辛二烯基胺、十二烷基胺、乙二胺或六伸甲基二胺；
- 二級胺如二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、雙(2,7-辛二

## 五、發明說明 (9)

烯基)胺、二環己基胺、甲基環己基胺、吡咯烷、哌啶、嗎啉、哌嗪或六伸甲基亞胺；

- 羧酸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、苯甲酸、1,2-苯二酸(酞酸)。

特佳之親核物為甲醇、乙醇、2-乙基己醇、辛醇、辛烯醇、辛二烯醇、異丙醇、正丙醇、異丁醇、正丁醇、異壬醇、甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、異丁酸、苯甲酸、酞酸及/或水。

其本身經由調聚反應獲得之親核物，可以直接使用，或另於原位址形成。因此，例如 2,7-辛二烯基醇可於原位由水與丁二烯在有調聚觸媒之中形成；2,7-辛二烯基胺可獲自於氨和 1,3-丁二烯等。

在調聚反應中，親核物對具有至少兩個共軛雙鍵之起始烯烴之比率，須考慮在調聚體內活性氫原子之數目。所以，例如甲醇有一個活性氫原子，乙二醇有兩個，甲胺有兩個，等等。

在調聚反應中，可與起始烯烴反應之親核物之活性氫原子，其每一莫耳使用 0.001 莫耳至 10 莫耳之起始烯烴。若反應進行於液相，以每莫耳活性氫用自 0.1 莫耳至 2 莫耳起始烯烴之比率為特別適合。

用於調聚反應之溶劑，通常用於在液態反應條件下製成親核物者。然而，也可能使用其他溶劑。所用各種溶劑應係充份惰性。較佳係在親核物在反應條件下為固體之時使用溶劑，或在反應條件下將所形成之生成物為固

## 五、發明說明 ( 11 )

Köcher, Angew. Chem. 1997, 109, 2257; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 2162; V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 2000, 595, 186; DE 44 47 066)。

供本發明目的所用之碳烯配合基包括可用作配合基之自由碳烯和配位於鈮之碳烯兩者。

在本發明方法中可以同時使用不同之碳烯配合基。

在反應條件下形成活性觸媒之觸媒金屬鈮可依各種途徑引入於方法中：

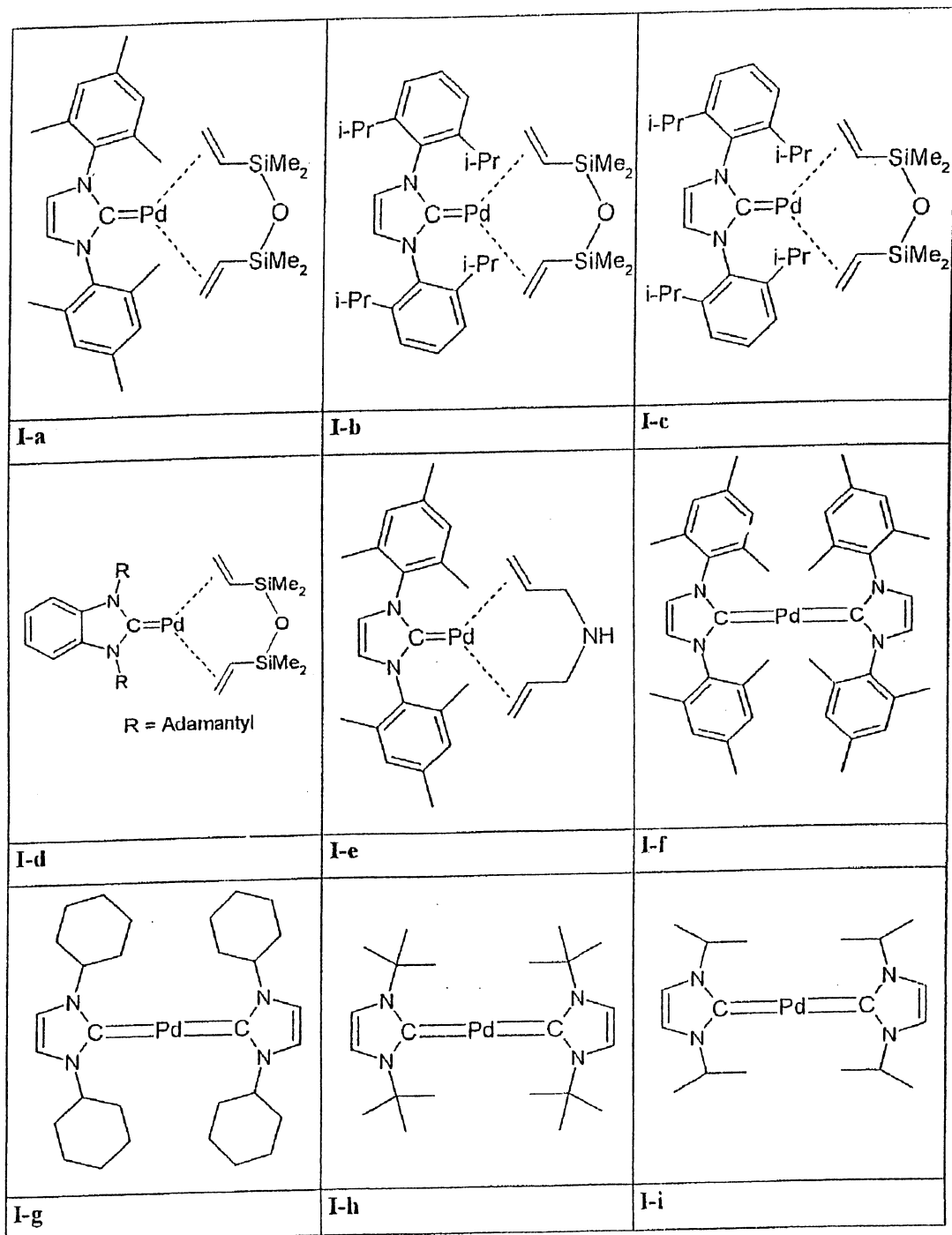
a) 成爲鈮-碳烯絡合物，在其中鈮最好爲(II)或(0)之氧化態。

b) 爲先驅物形式，於原位址形成觸媒。

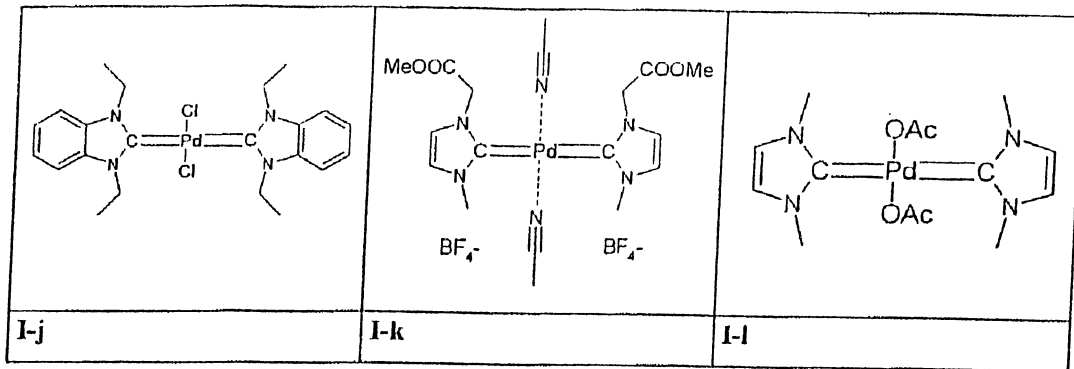
如爲 a) 狀況：

其實例爲鈮(0)-碳烯-烯烴絡合物，鈮-碳烯-膦絡合物，鈮(0)-二碳烯絡合物和鈮(II)-二碳烯絡合物，鈮(0)-碳烯-1,6-二烯絡合物。能作1,6-二烯功能之化合物例如爲二烯丙胺，1,1'-二乙烯基四甲基二矽氧烷，2,7-辛二烯基醚或2,7-辛二烯基胺。可適用之鈮-碳烯絡合物之特別實例見於下表。

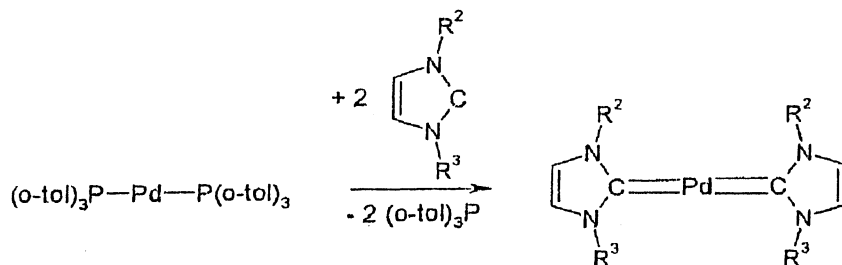
## 五、發明說明 ( 12 )



## 五、發明說明 ( 13 )



用於本發明方法中鈀之碳烯絡合物可製自各種途徑。一種簡單方法例如為用碳烯配合基加至鈀絡合物上，或用碳烯配合基取代在鈀絡合物上之配合基。例如 I-f 至 I-i 等絡合物可獲自於絡合物雙(三-鄰-甲苯基磷)鈀(0)之磷配合基之取代(T. Weskamp, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 2000, 595, 186)。



I-f  $\text{R}^2 = \text{R}^3 =$  苄基

I-g  $\text{R}^2 = \text{R}^3 =$  順己基

I-h  $\text{R}^2 = \text{R}^3 =$  反丁基

I-i  $\text{R}^2 = \text{R}^3 =$  異丙基

如為 b) 狀況：

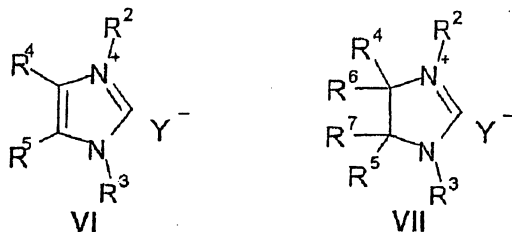
作為鈀觸媒之前驅物者，可以用鈀鹽如乙酸鈀(II)、氯化鈀(II)、溴化鈀(II)、四氫鈀酸鋰、乙醯基丙酮化鈀

## 五、發明說明 ( 14 )

(II)、鈀(0)-二亞甲基苯基丙酮絡合物、丙酸鈀(II)、氯化雙乙腈鈀(II)、二氯化雙三苯基膦鈀(II)、氯化雙苯甲腈鈀(II)、雙(三-鄰-甲基膦)鈀(0)和其他之鈀(0)和鈀(II)絡合物。

各碳烯是以自由碳烯或金屬絡合物之形式而被使用；或在原位由碳烯前驅物產生。

式 I 和 II 之碳烯之適當前驅物例如為具有式 VI 和 VII 之碳烯之鹽，



其中  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  如在式 I 和 II 所界定，而 Y 為簡單之帶電陰離子基；或根據化學計算，為多個帶電陰離子基之一部份。

Y 之實例為鹵化基、氫硫酸根、硫酸根、烷基硫酸根、芳基硫酸根、硼酸根、氫硫酸根、碳酸根、烷基羧酸根、磷酸根或芳基羧酸根。

對應之碳烯可以釋放自碳烯鹽，例如與鹼反應。

觸媒之濃度，正常是基於總質量鈀金屬之 ppm(以質量計百萬分之一)表示，為自 0.01ppm 至 1000ppm，較佳自 0.5 至 100ppm，特別是自 1 至 50ppm。

碳烯對 Pd 之比率[莫耳/莫耳]為自 0.01:1 至 250:1，較佳自 1:1 至 100:1，特佳為自 1:1 至 50:1。

## 五、發明說明 ( 15 )

調聚方法可以在有其他配合基之存在下進行。原則上，所有增進反應速率，改善形成調聚物之選擇性，增進觸媒壽命等等之配合基均可適合此項目的。適用之其他配合基之實例為含一或多個三價磷、砷、銻或氮原子之化合物。磷配合基之實例為：

磷類如三苯基磷、參(對-甲苯基)磷、參(間-甲苯基)磷、參(鄰-甲苯基)磷、參(對-甲氧基苯基)磷、參(對-二甲基胺苯基)磷、三環己基磷、三環戊基磷、三乙基磷、參(1-萘基)磷、三苯甲基磷、三-正丁基磷、三-三級丁基磷、參(3-磺基苯基)磷(金屬鹽)，雙(3-磺基苯基)苯基磷(金屬鹽)、3-磺基苯基二苯基磷(金屬鹽)；亞磷酸鹽如三甲基亞磷酸酯、三乙基亞磷酸酯、三-正丙基亞磷酸酯、三異丙基亞磷酸酯、三-正丁基亞磷酸酯、三-異丁基亞磷酸酯、三-三級丁基亞磷酸酯、參(2-乙基己基)亞磷酸酯、三苯基亞磷酸酯、參(2,4-二-三級丁基苯基)亞磷酸酯、參(2-三級丁基-4-甲氧基苯基)亞磷酸酯、參(2-三級丁基-4-甲基苯基)亞磷酸酯、參(對甲苯)亞磷酸酯；磷酸酯如甲基二乙氧基磷、苯基二甲氧基磷、苯基二苯氧基磷、2-苯氧基-2H-二苯並[c,e][1,2]噁磷和其衍生物，在其中所有或部份氫原子被烷基及/或芳基或鹵素原子所取代。

亞磷酸酯如二苯基(苯氧基)磷和其衍生物，在其中全部或部份氫原子被烷基及/或芳基或鹵素原子所取代；二苯基(甲氧基)磷，二苯基(乙氧基)磷等。

## 五、發明說明 ( 16 )

用於本發明之目的，磷鹽也可作為其他配合基之功能。適合之磷鹽實例及其在調聚作用中之用途可見於 EPA-0 296 550。

其他配合基對鈮之比率可自 0.1/1 至 500/1，較佳自 0.5/1 至 50/1，特佳自 1/1 至 20/1[莫耳/莫耳]。此種其他配合基可以作為溶液或以金屬絡合物形式引入於反應中。

另加之配合基可以在任何反應時點於反應器之任何一點被導入於反應中，或為溶液或以金屬絡合物形式。

由於觸媒之活性和穩定性，可以使用少量之觸媒於發明方法中。此使在改變使用重複利用觸媒之程序時，有免回收觸媒之好處。兩者之變數曾載於專利文獻(WO 90/13531, US 5254782, US 4642392)。

進行調聚反應於有鹼之存在中常為有利。較佳者使用  $pK_b$  小於 7 之鹼成分，尤其是選自包括胺類、鹼金屬鹽和鹼土金屬鹽一組之化合物。

適當之鹼性成分例如胺類如三烷基胺，其係可為脂環及/或開鏈；醯胺類；脂肪族及/或芳香族羧酸之鹼金屬及/或鹼土金屬鹽，例如乙酸鹽、丙酸鹽、苯甲酸鹽、或對應之碳酸鹽、碳酸氫鹽、二氧化碳，鹼金屬及/或鹼土金屬之醇鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽、及/或氫氧化物，較佳者為鋰、鈉、鉀、鈣、鎂、銻、或銻或磷之化合物。較佳為採用鹼金屬和鹼土金屬之氫氧化物和式 III-V 親核物之金屬鹽。

## 五、發明說明 ( 17 )

一般而言，所用鹼成分之量為自 0.00001 莫耳%至 10 莫耳%(基於起始之烯烴)，較佳自 0.0001 莫耳%至 5 莫耳%而且最佳自 0.001 莫耳%至 1 莫耳%。

增加之鹼可於任何時點在反應器內任何地點加入參加反應，以如此之情況或使成為溶液。

在本發明之方法中，所用起始烯烴和親核物之比率[莫耳/莫耳]為自 1:100 至 100:1，較佳自 1:50 至 10:1，特佳為自 1:10 至 2:1。

本發明方法之調聚反應可以採連續或批式進行，而且不限於使用特別型式之反應器。反應器之實例，在其中可使反應進行者為攪拌槽反應器，攪拌槽組、流動管和盤管反應器。採各種反應器之聯結亦為可能。例如一攪拌槽反應器與下游之流動管之結合。

在本發明方法中，碳烯配合基被用於調聚反應。令人驚奇者，此等觸媒優於已知之鈀-膦觸媒，包括選擇性和效率兩者。在本發明方法中，觸媒之轉變數(觸媒效率)，例如在丁二烯與醇之調聚作用中，易達 100,000 以上之層次。

調聚作用也可進行於多相系統(例如不均性之觸媒作用，或有二液相存在，其一含有觸媒)。所用觸媒之濃度範圍為可變。在多個液相內之調聚作用中，對觸媒和生成物特別有利者為使二者存在於不同之相內，然後可使觸媒用相分離之簡單形式將觸媒分出。在如此之情形中，水常成為各個液相之一。然而，也用例如全氟化烴

## 五、發明說明 ( 18 )

、離子性液體和超臨界二氧化碳(參見 P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3772-3789, 於離子液體之標題)。在離子液體內丁二烯與水之調聚作用載於 J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. D. Cian, *Organometallics* 1999, 17, 997-1000。對於以水作為觸媒載相之詳述可見於例如 B. Cornils, W. A. Herrmann(編者)之「液相有機金屬觸媒作用」, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998, 第 442-446 頁。在有多個液相存在之方法中,特別有利於使用一種調聚體,其為與觸媒共存於一相中而生成物主要存在於第二相內。

在調聚步驟進行之時,加入其他助劑可能有益,例如使用抑阻丁二烯聚合之抑制劑。此種抑制劑正常狀況也存在於市售(經過安定化)之純 1,3-丁二烯內。一種標準安定劑之實例為一種反-丁基兒茶酚。

調聚反應最好不進行至完全將起始烯烴轉化。其係經常限制最大轉化率為 95%,較佳為 88%而為有利。

在調聚反應之後,調聚觸媒可被回收,且其全部可以用於另次之調聚反應(參考 EP-A-0 218 100)。觸媒可以例如用蒸餾、萃取、沉澱或吸附予以分離。如果全部或某些觸媒存在於第二相,分離可以簡單分離各相而進行。

在分離步驟之前或在其當中,觸媒也可以被改質。如此之作為與在方法中完全或局部循環者相似,其係可以

## 五、發明說明 ( 19 )

同樣提前使觸媒改質。例如，US 4 146 738 記述觸媒在被分離出之前用助劑使其安定。在從其他生成物分離之後，被活化並重回至方法程序之中。

作為一項變更，觸媒也可以在反應之後以其他方式整理(參見 WO 90/13531, US 5 254 782)。

如果所用調聚體未全部反應，超出之調聚體最好從調聚反應之產物分離而出，並全部或局部回至反應之中。

如果本發明之方法被用於以 1,3-丁二烯之調聚作用製成 1-辛烯，所得副產物主要為 3 種之 1,7-辛二烯、1,3,7-辛三烯、4-乙炔基環己烯和其他的 C<sub>8</sub>-烯烴。此外，有少量之高沸點成分。對於其他之方法，可以從調聚反應生成物除去全部或某些副產品而有利。原則上，可以用所有的方法或結合各種方法，以使調聚物可從生成混合物中分離而出。較佳之分離技術為蒸餾。對於用蒸餾之分離，可以利用所有可用之技術，例如盤塔、填充塔、分壁塔、萃取蒸餾、薄膜蒸發器和降膜蒸發器。以蒸餾分離可於一或多個步驟中進行，視所生成混合物中存在各成分之沸點而定。如果用 C<sub>4</sub>-烴之含丁二烯混合物為起始材料，所餘 C<sub>4</sub>-烴具有最低之沸點，因而可以經由塔頂而簡單分離。

如果異丁烯存在於所餘 C<sub>4</sub>烴內，而醇類被用作調聚體，另外之可能性是分離出過量之醇，合併 C<sub>4</sub>烴而進一步使反應於其他程序內。例如，如果異丁烯存在於 C<sub>4</sub>-烴內，而甲醇被用作調聚體，在調聚作用後所剩 C<sub>4</sub>-

## 五、發明說明 ( 20 )

烴可被分出而與過量甲醇合併，一起給至 MTBE 之合成。此外，其可有利於面對殘餘未反應之二烯，作選擇性之氫化成烯烴於分離之前。

再者，其為可以有利於分離調聚反應輸出之其他成分，如果合適，將其送回至程序中，或分別利用。此可採用已提及如上述分離方法之技術。可被分離之各成分可為例如所用之調聚體、超量之 1,3-丁二烯、3 種取代之 1,7-辛二烯、1,3,7-辛三烯、4-乙炔基環己烯，所用之鹼和所用之任何溶劑。

如果適於與副產品一併氫化，從調聚反應之輸出物，隨後用氫或含氫之氣體氫化。

在此氫化作用中，不飽和之烯烴雙鍵被轉化成為單鍵。

若用醇作為親核物(調聚體)而 1,3-丁二烯作為主鏈物，例如，在調聚作用中所形成之主要生成物為 2,7-辛二烯基醚，被轉化成為正辛基醚於氫化作用中。相似者，正辛基酯獲自於 2,7-辛二烯基酯，而正-辛基胺獲自 2,7-辛二烯基胺。

氫化作用可以進行於液相及/或氣相氫化作用，或於結合此等技術，並且可以進行於一或多個步驟，例如以預氫化和最後氫化之作用。

作為氫化作用之反應器，可用已知用於氫化之標準反應器，例如，淋滴床反應器。在反應當中所發出之反應熱用已知之方法除去，例如用內裝或外設之冷卻器。尤其，對此可表示使用殼管式反應器、冷卻器、冷卻盤管

## 五、發明說明 ( 21 )

或冷卻板、環流(有循環之反應器，循環反應器)之冷卻。

氫化是進行於觸媒存在之中，可用均質或非均質觸媒。較佳為非均質而至少含有元素週期表內第 6-11 族之一種金屬。

此種氫化所用觸媒特別適合含有銅、鉻和至少週期表第 8-10 族中之一種金屬。

若用均質觸媒，除觸媒金屬外使用配合基。適當之配合基例如為三價磷化合物(例如磷類或亞磷酸鹽)、三價砷或銻之化合物、氮化合物(例如胺、吡啶、脲類)、鹵化物、一氧化碳氰化物和碳烯。

若用非均質觸媒，上述金屬可用其他金屬或緩和劑予以改質。所以，例如非均質鈀觸媒之活性和選擇性常常加入硫或一氧化碳予以改質。若用銅觸媒，則常多加鉻之比例。

支持於載體上之觸媒之使用，因為所需金屬之量較少而觸媒性質可以額外受支持物之性質所影響，一般均較有利。支持材料之已發明合用者例如活性碳、氧化鋁、二氧化矽、矽-鋁氧化物、碳酸鋇、硫酸鋇或矽藻土。

在本發明之一較佳具體例中，含鈀、鎳或鉑之非均質觸媒被用於調聚物和任何未反應之起始烯烴之氫化。

特佳者為使用有支持載體之非均質鈀或鉑觸媒，其中金屬含量較佳為 0.01-10%，更佳為 0.1-1%。

氫化是進行於自 0 至 400°C 之溫度，較佳自 20 至

## 五、發明說明 ( 22 )

200°C。壓力在自 0.01 至 300 巴範圍內，較佳自 0.1 至 125 巴，特佳自 1 至 64 巴。

若在液相內氫化，每小時重量之空間速度 (Weight hourly space velocity-WHSV)，以每小時每克觸媒之基質之克數計，較佳為自 0.01 至 100 小時<sup>-1</sup>(h<sup>-1</sup>)，特佳為 0.1-50h<sup>-1</sup>，最佳為 0.5-10h<sup>-1</sup>。若在氣相內氫化，WHSV，以每小時每克觸媒之基質克數計，較佳為自 0.1 至 200h<sup>-1</sup>，特佳自 0.5-100h<sup>-1</sup>，最佳為 1-50h<sup>-1</sup>。

在液相中氫化，不論用均質或非均質觸媒，可以進行於有或無外加溶劑之中。適合之溶劑例如為脂肪族和環脂族烴，如 C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>-烷烴、較低或較高烷烴 (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) 之混合物，環己烷、環辛烷和乙基環己烷；醇類如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、2-乙基己醇、異壬醇和異十三烷醇；多元醇類如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇；羧酸酯如乙酸乙酯；醚類如二丙基醚、二乙基醚、二甲基醚、甲基三級丁基醚、甲基辛基醚、3-甲氧基辛烷、二噁烷、四氫呋喃，乙二醇、二乙二醇和聚乙二醇之烷基醚；噻吩烷、二甲基亞砷、碳酸乙二醇酯、碳酸丙二醇酯和水。各種溶劑是單獨或以各種之混合物使用。

若為液相氫化，也可以於多種液相。此方法特別有利於觸媒和生成物處於不同之相內，其係因為觸媒可於其後以相之分離簡單分開。若為如此，水常成為各個液相之一。然而，也可使用例如全氟化烴類、離子液體和超

## 五、發明說明 ( 23 )

臨界之二氧化碳(參見 P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3772-3789, 於離子液體之標題)。以水作為觸媒載體相之評論可見於例如 B. Cornils, W. A. Herrmann(編者)之「水相有機金屬觸媒」, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998, 第 352-361 頁。

在氫化作用中, 不僅氫有基質, 且有其他氣體存在。例如, 氮及/或氫及其他在氫化條件下為氣態之烷類, 例如甲烷、丙烷或丁烷, 可被加入, 或可為已存在於氫化氣體之中。

在本發明方法中之氫化作用可以連續、半連續或以批式進行。較佳者用連續之氫化作用。調聚物之大幅完全轉化是在氫化作用中所亟力追求。然而, 其也可能在局部轉化時停止轉化, 從所餘各成分中分離出未反應之調聚物, 回歸至氫化反應, 或依需要予以利用於其他途徑。

氫化生成物(經氫化之調聚物)被轉化成為烯烴和進一步之分裂產物, 能在氫化反應之後用物理方法純化生成物。原則上, 其為可以使用用以使從已氫化之之調聚體全部或局部分離出副產品之所有各種方法, 或各方法之結合。較佳之分離技術為蒸餾。以蒸餾分離之作用可以用所有可提供之技術, 例如盤塔、填充塔、分壁塔、萃取蒸餾、薄膜蒸發器和降膜蒸發器。以蒸餾而分離者可進行於一或多個步驟, 且依存在生成混合物內各成分之

## 五、發明說明 ( 24 )

沸點而定。

在本發明方法中之分裂程序中，已氫化之調聚物被分裂形成所需之 1-烯烴。

分裂作用可進行於液相中或氣相內；分裂於氣相中者較佳。已氫化之調聚物之分裂可以進行於存在有任何在分裂作用條件下為惰性或大致惰性之其他物質之中。例如氮或氫，以及水、水蒸汽或烷烴如甲烷、丙烷或丁烷，可被加入。此種惰性材料之比例較佳自 0 至 98 容積%，特佳為自 0 至 50 容積%。

分裂反應可以用熱進行於無觸媒或有非均質觸媒之中，各為連續、半連續或批式。

在本發明之分裂程序中，已氫化之調聚物被分裂形成所求之 1-烯烴。此型分裂反應已載於文獻內。所以，醇類和酯類之分裂為用於烯烴製備之標準方法(參閱 Houben-Weyl, 「有機化學之方法」, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 第 4 版, 第 5/1b 冊, 第 55 頁與 105 頁)。

JP 02172924 記述從調聚反應所得之 1-辛醇之分裂和隨後氫化而形成 1-辛烯。所用觸媒特別是用氫氧化鈉改質之磷酸鈣。

EP 0 440 995 記述獲自調聚反應之烷酯經分裂和隨後之氫化而形成 1-辛烯。在分裂反應中未用觸媒。

醚類之分裂同樣為已知。在 20 世紀早期已刊出許多研究，例如於日本酸黏土上使醚分裂(W. Ipatiew,

## 五、發明說明 ( 25 )

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1904, 37, 2961; K. Kashima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1930, 25)。

在氧化鋁、磷酸鋁、矽酸鋁和矽酸鋁與金屬磷酸鹽和金屬硫酸鹽之混合物上使甲基醚分裂已揭示於 US 2561483。

在 WO 92/10450 內，以使用酸觸媒為較佳，主要為可改質之氧化鋁。

CN 1158277 A 所申請專利之觸媒選自改質之  $\text{SiO}_2$ 、氧化鈦；鹼土金屬、稀土金屬和第 IVB 族金屬等之氧化物，用於醚類之分裂。專利申請案 CN 1165053 記述使用鎂-矽氧化物供分裂辛基甲基醚。利用此等觸媒可以獲得在超過 80% 之辛基甲基醚轉化率中有超過 95% 之辛烯選擇性。

在本發明方法中，形成 1-烯烴之分裂最好進行於用非均質觸媒之氣相反應。作為觸媒者，可用酸和超酸兩者之觸媒，例如天然黏土，在支持載體上之酸、酸性金屬氧化物和金屬硫化物、金屬鹽、金屬氧化物、沸石、以及鹼性或強鹼性觸媒如在支持載體上之鹼、鹼性金屬氧化物、金屬鹽、混合氧化物和沸石(通常經用鹼或鹼土金屬離子交換)。

上述各觸媒之實例已發現，例如，在 Elsevier Science Publishers 1989 出版 K. Tanabe 等人之「New Solid acids and bases: Their catalytic properties」中第 1-3 頁。

較佳者使用鹼性和強鹼性觸媒，特別是使用鹼金屬氫

## 五、發明說明 ( 26 )

氧化物/氧化物或鹼土金屬氫氧化物/氧化物，適當選於支持載體上如矽石、氧化鋁或碳酸鹽。在支持載體上金屬氫氧化物之比例較佳自 0.01 重量%至 20 重量%，特佳為自 0.1 重量%至 10 重量%。再者，用於分裂之觸媒可以包含鹼金屬氧化物、鹼土金屬氧化物、氧化鋅、氧化鋁、氧化鈮、氧化釩、氧化鈾、氧化鈷、氧化鈦、氧化鈳、氧化錫、鹼金屬或鹼土金屬之碳酸鹽、碳酸氫鹽和鎢酸鹽，矽及/或鋁與鹼金屬和鹼土金屬、鋅、鈷、鈦、鈳、鎢、錫、鉬等之混合氧化物。較佳同樣使用水滑石。

各觸媒是製自已知之方法。習用方法例如為沉澱或浸漬與隨後之煨燒。

分裂作用可以進行於自 100 至 800°C 之溫度，較佳自 200 至 450°C，特佳自 300 至 350°C。進行分裂所處之壓力(絕對)通常自 0.1 至 25 巴，較佳使壓力在自 1 至 2 巴，特佳自 1 至 2 巴。每小時重量空間速度(WHSV)，為每小時每克觸媒基質之克數，較佳為自 0.01 至 30h<sup>-1</sup>，特佳 0.1-15h<sup>-1</sup>，最佳 0.5-10h<sup>-1</sup>。

分裂作用可以進行至全部或部份轉化。未反應之起始材料，可以在分離出所形成 1-烯烴和其他如若適合之生成物之後，回至分裂作用。其亦可能只分離出 1-烯烴和如若適合之一部份分裂生成物，將所餘材料循環送回至實際分裂之預純化上游。

分裂較佳進行至局部轉化。於此情況之轉化率為自 10

## 五、發明說明 ( 27 )

至 95% 範圍內，特別以自 30 至 90% 為佳，最佳為自 40 至 95%。

目標生成物，亦即 1-烯烴以已知之方法如相分離、萃取、洗滌、蒸餾或沉澱從分裂輸出中與其他成分分離。較佳之方法為蒸餾。

在分裂中所獲親核物(例如甲醇)可以視狀況回至調聚反應器。

在用本發明方法自 1,3-丁二烯獲得 1-辛烯之製備中，除 1-辛烯外，小量之其他 C<sub>8</sub>-烯烴可能形成。所以，2-辛烯可能因 1-辛烯之異構化而形成，3-辛烯可能由 2-辛烯形成等等。辛烷和辛二烯也可能形成。為使有極高之 1-辛烯純度 (>97%)，因而可能需要分離去部份等 C<sub>8</sub> 成分。純化作用可用蒸餾完成。其為可以進行於合併除去分裂步驟之其他生成物；或分開純化先被隔離之 C<sub>8</sub> 組份。以副產品獲自本發明方法而具有內位鍵雙之 C<sub>8</sub>-烯烴，其本身為化學程序中有價值之起始材料，例如可以用於加氫甲醯化反應。

本發明方法所得 1-烯烴特別適合在乙烯或丙烯之聚合反應內作為共單體。1-辛烯特別適合用於此目的。

因此本發明也提供所述方法製成之 1-烯烴供於聚合反應中作為共單體。

1-烯烴適合用作共單體於橡膠、交聯或未交聯之聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丙烯摻合物或共聚物，含 EPDM 之彈性體、聚醯胺、聚環烯烴、聚矽氧烷及/或 PET 聚合

## 五、發明說明 ( 28 )

物。

因此本發明更提供獲自至少一種烯烴與獲自所述方法之 1-烯烴共聚合之聚烯烴。

較佳之聚烯烴為聚丙烯或聚乙烯(單體：乙烯及/或丙烯)，含有根據本發明製成之 1-烯烴，尤其為 1-辛烯。聚烯烴較佳含有自 1 至 35 莫耳%之 1-烯烴。

以下各實施例說明本發明，但不限制其範圍，其係依申請專利範圍和說明書所界定。

### 實施例 1-3

1,3-丁二烯與甲醇之調聚。

#### 實施例 1

以 286 克已除氣之甲醇，562 克 1,3-丁二烯，0.74 克氫氧化鈉，50 克環辛烷(內部 GC 標準)和 0.54 克 4-反-丁基兒茶酚被置於有保護氣體之 3 公升壓力釜(Büchi 所供)內，並加熱於混合物至 80°C。分別溶解 0.0543 克之乙醯基丙酮化鈹和 0.1208 克 1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)咪唑化氮於 47.4 克在保護氣體下之已除氣甲醇內。以加入此溶液(用壓力滴管)至壓力釜內而開始反應，在反應過程中於規則之間隔取樣作氣體色層分析。180 分鐘後，有 85%之丁二烯已反應；420 分鐘後反應高於 99%。以冷卻壓力釜停止實驗。成為 2,7-辛二烯基 1-甲基醚(1-甲氧基-2,7-辛二烯，1-MODE)之選擇性為 >96%，根據反應器所輸出之氣體色層分析。

#### 實施例 2

### 五、發明說明 ( 29 )

以 209 克已除氣之甲醇，478 克 1,3-丁二烯，1.36 克氫氧化鈉，50 克環辛烷(內部 GC 標準)和 0.52 克 4-反-丁基兒茶酚等置入有保護氣體之 3 公升壓力釜(Büchi 所供)，並加熱混合物至 80°C。分別溶解 0.0500 克乙醯基丙酮化鈹和 0.1253 克 1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氫咪唑四氟硼酸酯於 51 克有保護氣體已除氣之甲醇內。反應始於此溶液之加入(由一壓力滴管)至壓力釜，且在反應過程中於規律之間隔取樣作氣體色層分析。在 105 分鐘後已有 85%之丁二烯反應，在 285 分鐘後有 98%以上已反應。以冷卻壓力釜而停止實驗。依反應器輸出物之氣體色層分析，成為 2,7-辛二烯基 1-甲基醚之反應選擇性為 >96%。

#### 實施例 3

以 207 克已除氣之甲醇，521 克 1,3-丁二烯，1.38 克氫氧化鈉，50 克環辛烷(內部 GC 標準)和 0.46 克 4-反-丁基兒茶酚，置入有保護氣體之 3 公升壓力釜(Büchi 所供)，並加熱於混合物至 80°C。分別溶解 0.0494 克乙醯基丙酮化鈹和 0.1382 克 1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)咪唑化氮於有保護氣體之 49.1 克已除氣之甲烷內。反應始於溶液加入(由壓力滴管)至壓力釜，在反應過程中於規律間隔取樣作氣體色層分析。210 分鐘後，有 85%丁二烯已反應；在 420 分鐘後，98%以上被反應。實驗以冷卻壓力釜而終止。根據反應器輸出物之氣體色層分析，成為 2,7-辛二烯基 1-甲基醚之反應選擇性為 87%；而成

## 五、發明說明 ( 30 )

為 1,3,7-辛三烯之選擇性為 4%。2,7-辛二烯-1-基甲基醚對 3-甲氧基辛二烯之比為 91.6:8.4。

### 實施例 4

在一 Schlenk 燒瓶內，於氬氣氛下溶解 111.1 毫克氫氧化鈉和 1.6 毫克鈀絡合物 I-a 於 17.8 克甲醇。在保護氣體下將溶液轉至壓力釜 (Parr 所供)，冷卻壓力釜並冷凝 15 克 1,3-丁二烯進入其中。加熱於壓力釜於 90°C 歷經 16 小時。在此期中，87%之 1,3-丁二烯已反應。成為 1-甲氧基-2,7-二烯之反應選擇性為 95%而成為 3-甲氧基辛-1,7-二烯者為 2.4%。

### 實施例 5

以 6.4 公斤甲醇置於一 70 公升鋼質壓力釜內。溶解 35 克氫氧化鈉於甲醇，加入 1.9 克 4-反-丁基兒茶酚，1.8 克乙酸鈀 (II) 和 6 克 1,3-雙 (2,4,6-三甲基苯基) 咪唑化氬至溶液內。加入 15 公斤 1,3-丁二烯後，加熱於壓力釜。在放熱反應開始後 (約在 70°C)，內部溫度升至最高 125°C，其後再冷卻反應混合物並加熱保持恆於 80°C。6 小時後，冷卻反應器至室溫。根據 GC 分析，95%之 1,3-丁二烯已反應，而成為 1-甲氧基辛-2,7-二烯之選擇性為 93.0%，成為 3-甲氧基辛-1,7-二烯者為 2.9%。

### 實施例 6-9

#### 調聚物之氫化

在由 Hewlett-Packard 所供之 FFAP 管柱以氣體色層法分析反應混合物。作為氫化觸媒者是用市售 Degussa AG

## 五、發明說明 ( 31 )

所產之觸媒 H 14184r。其性質依廠家提供如下：

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| Pd 含量   | 0.5 重量 %                 |
| 支持載體    | $Al_2O_3$                |
| 形狀      | 擠出物                      |
| 直徑      | 1.2 毫米                   |
| 長度      | 2-8 毫米                   |
| 總密度     | 600 公斤 / 米 <sup>3</sup>  |
| BET 表面積 | 200 米 <sup>2</sup> / 克   |
| 孔容積比    | 0.65 厘米 <sup>3</sup> / 克 |
| 還原方法    | 無，觸媒已先還原                 |

## 實施例 6

以 50 克觸媒置於 1000 毫升壓力反應器之觸媒籃內，並加入 492 克液態 1-甲氧基-2,7-辛二烯 (1-MODE)。在 1-MODE 內之反 / 順比率為 0.94。1-MODE 之氫化用純氫於 20 巴之壓力和 40°C 之溫度進行。10 小時後氫化結束。1-MODE 之轉化率於是為 99.9%。1-甲氧基辛烷 (1-MOAN) 之產率為 99.9%。

## 實施例 7

置 50 克觸媒於 1000 毫升壓力反應器之觸媒籃內，加入 492 克液體 1-甲氧基-2,7-辛二烯 (1-MODE)。1-MODE 內之反 / 順比率為 0.94。1-MODE 之氫化用純氫進行於 20 巴之壓力和 60°C 之溫度。6 小時後氫化結束。1-MODE 之轉化率於是為 99.9%。1-甲氧基辛烷 (1-MOAN) 之產率為 99.9%。

## 五、發明說明 ( 32 )

### 實施例 8

置 50 克觸媒於 1000 毫升壓力反應器之觸媒籃內，加入 492 克液體 1-甲氧基-2,7-辛二烯 (1-MODE)。1-MODE 內之反/順比率為 0.94。1-MODE 之氫化用純氫進行於 30 巴之壓力和 40°C 之溫度。5.5 小時後結束氫化。1-MODE 之轉化率於是為 99.9%。1-甲氧基辛烷 (1-MOAN) 之產率為 99.9%。

### 實施例 9

置 50 克觸媒於 1000 毫升壓力反應器之觸媒籃內，加入 492 克液體 1-甲氧基-2,7-辛二烯 (1-MODE)。1-MODE 內之反/順比率為 0.94。1-MODE 之氫化用純氫進行於 30 巴之壓力和 60°C 之溫度。4 小時後結束氫化。1-MODE 之轉化率於是為 99.9%。1-甲氧基辛烷 (1-MOAN) 之產率為 99.9%。

### 實施例 10

氫化之生成物，亦即 1-甲氧基辛烷 (1-MOAN，甲基正辛基醚) 以約 98 重量 % 之純度 (有 2% 之高餾物) 被用於有矽石-氧化鋁觸媒之流通固定床反應器中作分裂作用。觸媒為市售來自 Süd-Chemie AG，代號 K306。

液體起始材料在進入反應器之前在汽化器內於 220°C 汽化。在反應器內於 250°C 之反應溫度，起始材料以 7.7 克/小時以氣態通過為顆粒狀之 10 克觸媒，相當於  $0.77\text{h}^{-1}$  之 WHSV。氣態生成物冷卻於冷凝器內，並以液態被收集於玻璃承接器內。

## 五、發明說明 ( 33 )

分裂之生成物 GC 分析列於表 1。

表 1 1-MOAN 通過矽石-氧化鋁觸媒 K306

| 成分              | MOAN 之分裂生成物(重量%) |
|-----------------|------------------|
| 1-辛烯            | 2.7              |
| 反-4-辛烯          | 2.0              |
| 反-3-辛烯 / 順-4-辛烯 | 5.3              |
| 順-3-辛烯          | 1.6              |
| 反-2-辛烯          | 6.2              |
| 順-2-辛烯          | 3.8              |
| 甲醇              | 6.2              |
| 1-MOAN          | 67.1             |
| 其餘              | 5.1              |

如在表 1 所見，1-MOAN 被分裂，以比較低之成 1-辛烯選擇性 ( $\approx 8.7\%$ ) 成爲所需之 1-辛烯。

## 實施例 11

氫化之生成物，亦即 1-甲氧基辛烷 (1-MOAN，甲基正辛基醚) 以約 98 重量%之純度 (2% 爲高沸物) 被用於流經固定床反應器內所存在用氫氧化鈉改質之氧化鋁 (含 1 重量%  $\text{Na}_2\text{O}$  之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 而行分裂。

液態起始材料在進入反應器之前在汽化器中於  $220^\circ\text{C}$  汽化。在反應器內以  $350^\circ\text{C}$  之反應溫度 20 克/小時之起始材料以氣態通過 18 克球粒狀之觸媒，相當於  $1.1\text{h}^{-1}$  之 WHSV。氣態生成物在冷凝器內被冷卻，並以液體被收集於玻璃承接器內。分裂生成物之 GC 分析列於表 2。

## 五、發明說明 ( 34 )

表 2 1-MOAN 在 Na 改質之  $Al_2O_3$  觸媒上之分裂

| 成分              | MOAN 之分裂生成物(重量%) |
|-----------------|------------------|
| 1-辛烯            | 32.95            |
| 反-4-辛烯          | 0.02             |
| 反-3-辛烯 / 順-4-辛烯 | 0.01             |
| 順-3-辛烯          | 0.01             |
| 反-2-辛烯          | 0.77             |
| 順-2-辛烯          | 1.25             |
| 甲醇              | 9.16             |
| MOAN            | 47.38            |
| 其餘              | 8.47             |

如在表 2 所見，1-MOAN 被分裂成爲具有高的 1-辛烯選擇性所求生成物 1-辛烯 (>92%)。

列於「其餘」之副產物包括同樣可以被分裂成爲 1-辛烯之各成分，包含二辛基醚。如有需要，這些也可以再循環至分裂作用。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 使用鈀-碳烯化合物以製備 1-烯烴 ）  
之方法

本發明關係一種製備 1-烯烴之方法，由具有共軛雙鍵之化合物與調聚體在有貴金屬調聚觸媒存在下所作調聚作用，調聚物氫化作用，和已氫化中間產物之分裂作用製備。1-烯烴作為共單體之用途。

英文發明摘要（發明之名稱： )

Process for preparing 1-olefins using palladium-carbene compounds

The invention relates to a process for preparing 1-olefins by telomerization of compounds having conjugated double bonds with a telogen in the presence of a noble metal telomerization catalyst, hydrogenation of the telomer and cleavage of the hydrogenated intermediate.

Use of the 1-olefin as comonomer.

## 五、發明說明 ( 10 )

體時而使用。適合之溶劑包括脂肪族，環脂族和芳香族烴，例如  $C_3$ - $C_{20}$ -烷烴，較佳各烷烴 ( $C_3$ - $C_{20}$ )之混合物，環己烷、環辛烷、乙基環己烷、烯烴和多元烯、乙烯基環己烯、1,3,7-辛三烯、源自  $C_4$  裂解餾份之  $C_4$  烴、苯、甲苯、和二甲苯；極性溶劑如三級和二級醇，醯胺類如乙醯胺、二甲基乙醯胺和二甲基甲醯胺，脲類如乙脲和苯甲脲，酮類如丙酮、甲基異丁基酮和二乙基酮；羧酯如乙酸乙酯；醚類如二丙醚、二乙醚、二甲醚、甲基辛基醚、3-甲氧基辛烷、二噁烷、四氫呋喃、茴香醚、乙二醇、二乙二醇和聚乙二醇等之烷酯和芳香酯，和其他極性溶劑如噻吩烷、二甲亞砷、碳酸乙二醇酯、碳酸丙二醇酯和水。離子性液體，例如咪唑鹽或吡啶鹽，也可用作溶劑。

所用溶劑為單獨使用或以多種溶劑之混合物使用。

進行調聚反應之溫度在自 10 至 180°C 範圍內，較佳自 30 至 120°C，特佳自 40 至 100°C。反應壓力自 1 至 300 巴，較佳自 1 至 120 巴，特佳自 1 至 64 巴，而且以 1 至 20 巴為極佳。

發明方法之主要目的為利用含有碳烯配合基之鈀絡合物為基礎之觸媒進行調聚反應。

鈀-碳烯絡合物可被引入於調聚反應，或可在反應當中在原位址被產生。

對應於 I 或 II 式之碳烯配合基，和存在如此之配合基之絡合物之實例已載於技術文獻 (W. A. Herrmann, C.

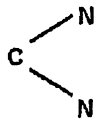
## 六、申請專利範圍

第 91122819 號「使用鈀-碳烯化合物以製備 1-烯烴之方法」  
專利案

(2005 年 7 月 27 日修正)

六 申請專利範圍：

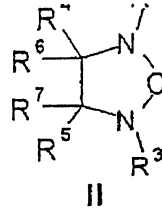
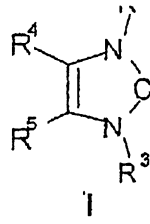
1. 一種製備  $C_{8-16}1$ -烯烴之方法，其特徵在於起始烯烴至少具有兩個親核物之共軛鍵，在鈀觸媒存在下，所獲調聚物在其中氫化，並隨後予以分裂成爲 1-烯烴，其中所用鈀觸媒爲鈀-碳烯絡合物，其中之碳烯配合基含有結構單元如下，



其 C 爲碳烯之碳，鍵結於鈀原子，調聚作用只進行至起始烯烴之轉化率不大於 95%，調聚作用進行於 10 至 180 °C 之溫度和自 1 至 300 巴之壓力，碳烯配合基對 Pd 之比率 [莫耳 / 莫耳] 爲自 0.01:1 至 250:1，在調整之反應混合物中鈀之濃度爲自 0.01 至 1000ppm，且重量時空速度 (WHSV)，以每小時每克觸媒之基質克數計，在液相內氫化爲之情況爲 0.01 至 100h<sup>-1</sup>，在氣相內氫化之情況爲 0.1 至 200h<sup>-1</sup>。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用碳烯配合基爲式 I 或 II 之一或多種化合物

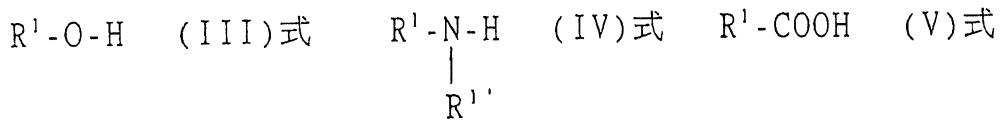
## 六、申請專利範圍



其  $R^2$  和  $R^3$  各自獨立之一種線型、分支或環狀之  $C_1-C_{24}$  烷基或  $C_5-C_{18}$  芳基，烷基與芳基上各自獨立帶有取代基如  $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-(C_6-C_{18} \text{ 芳基})$ 、 $-(C_1-C_{24} \text{ 烷基})$ 、 $-COO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-CO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-O-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-O-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-N-(C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 、鐵戊基，而  $R^4$  至  $R^7$  為各自獨立之氫、 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-COO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-CO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-O-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-O-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-N-(C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$  或二種線型、分支或環狀之  $C_1-C_{24}$  之烷基或  $C_6-C_{18}$  之芳基，且烷基和芳基可各自獨立帶有取代基如： $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-(C_1-C_{24} \text{ 烷基})$ 、 $-COO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-CO-(C_6-C_{10} \text{ 芳基})$ 、 $-O-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-O-CO-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-N-(C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ ；而  $R^4$  與  $R^5$  基也可以為橋接之脂肪族或芳香族環之一部份。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以式 III、IV 和 V 之化合物作為親核物，

## 六、申請專利範圍



式中  $R^1$ 、 $R^{1'}$  為獨立選自自氫，線型、分支或環狀之  $C_1$ - $C_{22}$  烷基、烯基、炔基、羧基和  $C_5$ - $C_{18}$  芳基，此中各基可以帶有取代基，選自一組，包括  $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-$  ( $C_1$ - $C_8$  烷基)、 $-CO-$  ( $C_1$ - $C_8$  烷基)、 $-(C_5$ - $C_{10}$  芳基)、 $-COO-$  ( $C_6$ - $C_{10}$  芳基)、 $-CO-$  ( $C_6$ - $C_{10}$  芳基)、 $-O-$  ( $C_1$ - $C_8$  烷基)、 $-O-CO-$  ( $C_1$ - $C_8$  烷基)、 $-N-$  ( $C_1$ - $C_8$  烷基) $_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ ，且  $R^1$ 、 $R^{1'}$  各基可藉共價鍵互相連結。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中以甲醇、乙醇、2-乙基己醇、辛醇、辛烯醇、辛二烯醇、異丙醇、正丙醇、異丁醇、正丁醇、異壬醇、甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、異丁酸、苯甲酸、苯二酸及 / 或水，用作親核物。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中以非均質或均質觸媒用於調聚物之氫化作用。
6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中非均質觸媒至少含有元素週期表第 6-11 族之一種金屬而被用於氫化作用。
7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中以非

## 六、申請專利範圍

均質觸媒用於氫化之調聚物之分裂作用。

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中以鹼性或強鹼性或酸性或強酸性觸媒用於已氫化之調聚物之分裂作用。
9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中含有鹼金屬氫氧化物 / 氧化物或鹼土金屬氫氧化物 / 氧化物之觸媒被用於已氫化之調聚物之分裂作用。
10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中以含有鹼金屬氧化物、鹼土金屬氧化物、氧化鋅、氧化鉛、氧化鉍、氧化釩、氧化鈾、氧化鈦、氧化鈦、氧化鈳、氧化錫、鹼金屬和鹼土金屬之碳酸鹽、氫碳酸鹽或鎢酸鹽之觸媒用於已氫化調聚物之分裂作用。
11. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中以含有水滑石、矽及 / 或鋁與鹼金屬和鹼土金屬、鋅、鈦、鈦、鈳、鎢、錫或鉬等之混合氧化物之觸媒用於已氫化調聚物之分裂作用。
12. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中已氫化之調聚物之分裂是進行於氣相。
13. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中已氫化之調聚物之分裂進行於自 100 至 800°C 範圍內之溫度。
14. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中之分裂作用進行至氫化調聚物之轉化率為 10-95%。

## 六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中以 1,3-丁二烯或異戊間二烯用作至少具有兩個共軛雙鍵之起始烯烴。
16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中起始烯烴是與其他烴物成混合物而使用。
17. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中鈀-碳烯絡合物被引入調聚反應。
18. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中鈀-碳烯絡合物在調聚反應當中產生於原位址。
19. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中碳烯配合基在調聚反應當中產生於原位址。
20. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中具有  $pK_b$  小於 7 之鹼性成分被加入至調聚反應。
21. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中製自該方法之 1-烯烴可作為聚合反應中之共單體。
22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚烯烴係由至少一種烯烴與該所得之 1-烯烴進行共聚合反應所獲得。
23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中乙烯或丙烯被用作烯烴，而 1-辛烯被用作 1-烯烴。
24. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之方法，其中在聚烯烴內 1-烯烴之比例為 1-35 莫耳%。