306911

公告本

申請日期	84. 10. 24.
案號	84111244
類別	C07C 6/00, B01J 21/00, 23/36

（以上各欄由本局填註）

Int.·Cl⁶

A4
C4

306911

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	含錸及鋁之新穎支撐觸媒，其製法及用於烯烴置換反應之用途
	法文	"NOUVEAUX CATALYSEURS SUPPORTES CONTENANT DU RHENIUM ET DE L'ALUMINIUM, LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LA METATHESE DES OLEFINES"
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	多米尼各·康米雷
	國籍	法國
	住、居所	法國梅登市魯亞伯維其路32號
三、申請人	姓名（名稱）	法國石油協會
	國籍	法國
	住、居所（事務所）	法國洛埃馬美生市保士普勞大道4號
	代表人姓名	法蘭柯斯·安德瑞夫

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

306911

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

法　國（地區）　申請專利，申請日期：1994.4.11.　案號：94/13,349，☐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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

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（ 1 ）

本發明係關於新穎含有銖與鋁之經擔體化觸媒，其製法及其對於烯烴置換反應之用途。

對於烯烴置換反應具有活性之以銖爲主成份之擔體化觸媒並不多。最古老且最一般性使用者，係爲七氧化二銖，經沉積在無機氧化物上，於大部份情況中爲氧化鋁（英國專利1 054 864），以及經沉積在含有氧化鋁與另一種共氧化物之擔體上（R Nakamura, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 第96卷，1977，第M31頁）。有機金屬助觸媒之使用，譬如在氧化鋁上與包含銖氧化物之觸媒結合之四烷基錫，在其他優點中，係特別允許官能性烯烴之置換反應（J. C. Mol, C. Boelhouwer等人，J Chem Soc Chem Comm，1977，第198頁）。W Herrmann係請求譬如甲基三氧銖與五甲基環戊二烯基三氧銖之錯合物之用途，其係沉積在各種無機氧化物上，包括特別是氧化鋁與矽石-氧化鋁（Hoechst，歐洲專利373 488與522 067）。

本發明係描述以含有銖與鋁之化合物爲主成份之新穎觸媒，其係沉積在有機或無機擔體上，且其構成供烯烴置換反應用之優越觸媒。

更明確言之，本發明係關於含有至少一種銖與鋁化合物之擔體化觸媒，該化合物具有以下通式：

$$O_3Re\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3$$

其中R爲含有1至40個碳原子之烴殘基，L爲合成溶劑，x係等於0或1，且n爲1至10之整數。

此等銖與鋁化合物係相應於以下通式：

$$O_3Re\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3 \qquad (A)$$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

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（ 2 ）

其中R爲煙殘基，例如烷基、環烷基、烯基、芳基及經取代之芳基或環烷基，其含有1至40個碳原子，較佳爲具有2至30個碳原子之煙殘基，該殘基可被至少一個烷氧基或至少一個鹵素取代，L爲合成溶劑，x係等於0或1，且n爲1至10之整數。舉例而言，且此清單並非是限制性的，R可爲乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、第三-丁基、環己基、苄基、二苯甲基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2-甲氧苯基、4-甲氧苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二異丙基苯基、2-第三-丁基苯基、2-第三-丁基-4-甲基苯基、2,6-二-第三-丁基苯基、2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯基、2,4,6-三-丁基苯基、2-苯基苯基、2,6-二苯基苯基、2-氟苯基、4-氟苯基及五氟苯基殘基。

溶劑L將在後文製備方法說明中定義。

此等鋏與鋁化合物是不安定的，因其本身對於例如烯煙置換催化作用具有活性。爲對其作特徵鑒定，必須將其安定化，其方式是在其合成結束時，添加適當配位體。經安定化之化合物，對於催化作用是不活性的，其係相應於下列通式：

$$O_3Re(L')\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3(L') \qquad (B)$$

其中L'係爲一種安定化配位體，選自包含至少一個氧、硫、氮、磷或砷原子之化合物，例如醚類，譬如乙醚、1,2-二甲氧基乙烷或四氫呋喃，硫化物類，譬如四氫噻吩、胺類，譬如三乙胺、吡啶、2,2'-聯吡啶或N,N,N',N'-四甲基乙二胺，膦類，譬如三苯膦或1,2-雙-(二苯基膦基)乙烷。R、L

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（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）

五、發明說明（ 3 ）

、x及n已被定義在化合物A之表示式中。

經安定化之化合物B之確認，使得能夠在後來鑒定化合物A之特徵：式A係推演自式B，其方式是抽除該安定化配位體L'。再者，藉由L'之脫除配位，則化合物A可得自化合物B。

於本發明中所使用之錸與鋁化合物，係經由七氧化二錸Re_2O_7與至少一種具有式$(RO)_qAlR'_r$之鋁化合物間之反應合成而得，其中R係如上文定義，R'爲含有1至20個碳原子之烷基殘基，較佳爲1至6個碳原子，例如甲基、乙基或異丁基，q與r係等於1或2，其方式係致使q+r總和等於3。

此反應係在溶劑L中達成，其較佳爲無水，且係選自藉下列物質所形成之族群，脂族或芳族烴類，譬如戊烷、己烷、苯、甲苯，鹵化烴類，譬如二氯甲烷、氯苯，醚類，譬如乙醚、二異丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃，或硫化物，譬如四氫噻吩。較佳係使用醚類。該溶劑L，正如定義，可包含在化合物A之通式中。

於鋁化合物與錸間之莫耳比，可選擇在0.2:1至10:1。較佳係使用0.5:1至5:1之比例。引進反應物之順序並不重要，但較佳係將鋁化合物引進七氧化二錸之溶液或懸浮液中。

化合物$(RO)qAlR'_r$之製備，係爲熟諳此藝者所已知的。製備該化合物之任何方法均適合，例如經由至少一種化合物AlR'_3與至少一種化合物ROH之反應，R與R'均如上文定義。將以該方式製成之化合物與七氧化二錸接觸。一般而言，係將以該方式製成之化合物單離，然後與七氧化二錸於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
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（ 4 ）

本發明所述之條件下接觸。

於另一具體實施例中，係將用以形成化合物$(RO)_qAlR'_r$之反應物，同時與七氧化二錸接觸，因此無需分離產物$(RO)_qAlR'_r$。

因此，此觸媒係根據此方法製成，其中係將七氧化二錸與至少一種式AlR'_3化合物反應，其中R'係爲含有1至20個碳原子之烷基殘基，及與至少一種式ROH化合物反應，R爲含有1至40個碳原子之烴殘基，此反應係發生在溶劑L中，並將所得之混合物沉積在擔體上，以及使所得之產物乾燥。

反應溫度可從-80至+100℃，較佳爲-30至+80℃。當反應結束時，可有利地將溶劑至少部份脫除(例如在眞空中蒸發溶劑)，並藉溶劑L_1萃取該(蒸發)殘留物，例如脂族、芳族或環脂族烴，或再一次爲鹵化烴或硝基衍生物，例如可有利地爲戊烷、庚烷、苯或甲苯。萃取溶液可直接使用於擔體化觸媒之製備。

根據一替代形式，係將所得之含有化合物A之溶液，直接用於擔體化觸媒之製備。前述溶劑之分離在此情況中亦是可行的。

若期望分離安定化合物B，這使其能夠在後來鑒定存在於萃取溶液中之化合物A之特徵，則將如上文定義之配位體L'加至其中，並將已安定化之化合物B藉任何常用方法分離，例如藉沉澱作用或結晶化作用。

將如前文所述之錸與鋁化合物沉積在有機或無機擔體(

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
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 ）

單獨或呈混合物形式)上，其方式是使用其製備結束時所獲得之溶液浸漬擔體，且較佳係使用萃取溶液。

此等有機擔體通常爲聚合體或共聚物，其可或可不經交聯，且其中可以舉例方式指出下列材料，但此清單並非限制性：聚苯乙烯，其可以或可以不被下列基團官能基化：醇、醚、酚、胺、膦，其可經交聯至不同程度，例如藉二乙烯基苯；聚氯乙烯；聚乙烯；聚丁二烯，其可以或可以不經官能基接枝；聚醚，譬如聚乙二醇類及其衍生物；聚醯胺；聚丙烯腈；聚乙烯基-吡啶；聚乙烯基-四氫吡咯酮；及天然聚合體，譬如纖維素或澱粉。

無機擔體係由耐火性氧化物及/或鋁矽酸鹽所形成，其可具有酸性、中性或鹼性。可舉例指出下列物質，但此清單並非限制性：氧化鋁、矽石、矽石-氧化鋁、沸石、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鈮、氧化鉻、氧化鎂及氧化錫。

所使用之擔體，較佳爲酸性或中性之無機擔體，更特定言之是具有比表面積爲10至400平方米/克之氧化鋁、矽石或矽石-氧化鋁。必須首先將此擔體去除任何微量水與空氣，例如藉焙燒處理，接著使用惰性氣體譬如氮氣或氬氣之掃射流動使其冷卻。

浸漬方法並不重要，但絕對必要的是在經保護而免於空氣與濕度之下操作。可將此擔體藉過量溶液浸漬，較佳爲含有化合物A之萃取溶液，其係在七氧化二錸與鋁化合物$(RO)qAlR'_r$間之反應結束時獲得。於接觸時間後，其範圍可從數分鐘至數天，使固體乾燥無需加熱，並將其使用

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
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（ 6 ）

溶劑洗滌，以移除未固著之化合物部份。而且，在一較佳操作模式中，可使用乾浸漬方法。在該情況中，錸在溶液中之濃度，係依欲沉積在擔體中之錸量而調整，其方式是致使該溶液之體積等於或稍低於欲被浸漬擔體試樣之孔隙體積。浸漬步驟可藉乾燥操作而終止，其係在眞空下或較佳爲惰性氣體之流動下，在0至1000℃，較佳爲0至200℃之溫度下進行。

因此，本發明亦關於含有至少一種錸與鋁化合物之擔體化觸媒之製備方法，該化合物具有下列通式：

$$O_3Re\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3$$

其中R爲含有1至40個碳原子之烴基，L爲溶劑，x係等於0或1，且n爲1至10之整數，其中該錸與鋁化合物係經由七氧化二錸與式$(RO)_qAlR'_r$之鋁化合物反應而製成，其中R'爲含有1至20個碳原子之烷基殘基，q與r係等於1或2，且總和q+r係等於3，此反應係發生在溶劑L中，其溫度爲-80至+100℃，且鋁化合物與錸間之莫耳比係在0.2:1與10:1之間，然後使該化合物沉積在擔體上，並將所得之產物乾燥。

因此，可將鋁與錸化合物沉積在擔體上，其係利用該化合物在用以製備該化合物之溶劑L之溶液，及/或較佳係利用該化合物在萃取溶劑L_1中之溶液。

本發明進一步關於此種錸與鋁化合物之用途，其係沉積在擔體上作爲供烯烴置換反應用之觸媒。無需化學或熱活化操作以起始此種觸媒之活性。僅必須使其與烯烴接觸，以使置換反應開始。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
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（ 7 ）

雖然並非必須的，但可在此觸媒中添加至少一種具有烷基化及/或路易士酸性質之助觸媒。此助觸媒可爲鋁、硼、鎵、錫或鉛之化合物。舉例而言，且此清單並非限制性，可指出者爲三氯化鋁、三溴化鋁、二氯乙基鋁、氯二乙基鋁、三乙基鋁、甲基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、三氟化硼、三氯化鎵、三溴化鎵、四甲基錫、四乙基錫、四丁基錫及四乙基鉛。亦可使用其互相混合之各種化合物。可將助觸媒在置換反應操作之前引至觸媒上，例如藉上述方法之一進行浸漬或在置換操作期間加入，於是使助觸媒與烯烴混合。

本發明亦關於在上文定義之觸媒存在下進行烯烴置換反應之方法，其溫度爲-20至+200℃，較佳爲0至+100℃，於可改變之壓力條件下進行，依反應欲在氣相中或在液相中進行而定。

於液相操作中，其壓力應足以使得反應物與溶劑保持在至少使其大部份(超過50%)呈液相(或呈凝結相)。然後，可將此觸媒使用在純烯烴(或烯烴類)中，或在藉由脂族、環脂族或芳族烴、鹵化烴或硝基衍生物所形成之溶劑存在下使用。較佳係使用烴或鹵化烴。

能夠進行置換反應之烯烴，係爲具有2至30個碳原子之單烯烴，例如乙烯、丙烯、丁烯及戊烯，具有3至20個碳原子之環烯烴類，例如環戊烯、環辛烯及原冰片烯，具有4至30個碳原子之多烯烴類，例如己-1,4-二烯、辛-1,7-二烯，及具有5至30個碳原子之環多烯烴類，例如環辛-1,5-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
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（ 8 ）

二烯、原冰片二烯及二環戊二烯。

能夠被置換之其他烯烴，係爲單烯烴類或多烯烴類，其係呈直鏈或環形式，帶有官能基，例如鹵素或酯基。此方法亦可使用在共置換反應操作或前述烯烴之混合物中。

下述實例係說明本發明，但非限制其範圍。

實例1

雙-(2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁之製備

使用一個置於氬大氣中並具有磁力攪拌棒之250毫升球形燒瓶，於其中引進2毫升三異丁基鋁在30毫升戊烷中之溶液，然後逐滴引進3.49克2,6-二-第三-丁基-4-甲基酚在40毫升戊烷中之溶液，並攪拌且於環境溫度下進行。於反應約30小時後，使戊烷在眞空下蒸發，且殘留白色固體之分析顯示，其基本上由雙-(2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁所形成。

錸與鋁化合物(化合物A)之製備：

於氬大氣下，使用250毫升球形燒瓶，並提供磁力攪拌棒，此程序係涉及引進2.75克七氧化二錸Re_2O_7，其係溶解於40毫升四氫呋喃(THF)中。將此溶液在固態二氧化碳-丙酮浴中冷卻，並將2.97克雙-(2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁在50毫升四氫呋喃中之溶液，加至其中，歷經30分鐘。其係相應於Al:Re莫耳比爲0.5:1。於添加操作結束時，使溫度上升至環境溫度，並再持續攪拌2小時。然後，將溶劑在眞空下蒸發，而獲得灰黑色固體團塊，再將其使用30毫升戊烷萃取五次。此戊烷萃取溶液爲褐紅色，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
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（ 9）

使其蒸乾而獲得3.32克含有化合物A之褐色粉末。使該粉末再次溶解於30毫升庚烷中。

鉻與鋁化合物(化合物B)之特徵鑒定：

取出4.5毫升上文所製成化合物A在庚烷中之溶液。使溶劑蒸發至乾燥，並使用10毫升甲苯以產生新溶液。於該溶液中添加已溶於3毫升甲苯中之0.11克2,2'-聯吡啶(bipy)。藉冷卻至-20℃，獲得0.1克化合物B，呈黑色微結晶形式。藉NMR $^1H(CD_2Cl_2)$分析：$\delta[C(CH_3)_3]=1.40(s)$，$\delta$(對-$CH_3$)=2.23，$\delta(C_6H_2)=6.95$，$\delta$(配位bipy)=7.32-7.81-8,41-8,64 ppm。元素分析：C=47.46；H=5.66；N=3.17；Al=4.33；Re=26.4%重量比；對B：$O_3Re(bipy)-O-[Al(O-C_6H_2-CH_3-(t-C_4H_9)_2)(THF)-O]_2-ReO_3(bipy)$之計算值：C=47.54；H=5.33；N=3.82；Al=3.69；Re=25.4%重量比。自其推演出上文製成之化合物A，係相應於下式：$O_3Re-O-[Al(OC_6H_2-CH_3-(t-C_4H_9)_2)(THF)-O]_2-ReO_3$。

實例2

經擔體化觸媒之製備：

所使用之擔體係爲呈球形之γ氧化鋁，其具有比表面積爲180平方米/克及孔隙體積爲0.55毫升/克。將18.2克該氧化鋁裝填在可使用體積爲100毫升之Pyrex管中，將其置於垂直烘箱中，並在550℃下，於含有低於300 ppm水重之空氣流動中焙燒，當調整至正常條件時其速率爲25升/小時，歷經2小時。於該期間結束時及於開始冷卻之前，將空氣流動以含有低於30 ppm水之氮氣流動取代，然後使氧化鋁在該條件下冷卻下來。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
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（ 10）

然後，將氧化鋁轉移至置於氬大氣下之100毫升球形燒瓶中，再將10毫升實例1中所製成化合物A在庚烷中之溶液，注入該球形燒瓶中，並手動攪拌。此溶液係完全被氧化鋁吸收。於1小時後，使觸媒在眞空及環境溫度下乾燥。此等球體係爲褐紅色，並將其保存在氬大氣下。此觸媒之鉻含量爲2.2重量%。

實例3

此觸媒供戊-2-烯置換反應之用途：

於氬大氣下，取出5.5克實例2中所製成之觸媒，並轉移至具有磁力攪拌棒之100毫升球形燒瓶中，且將其浸沒在25℃下之恆溫控制浴中。然後，將5毫升庚烷，接著是3毫升戊-2-烯(順式+反式混合物)引進該球形燒瓶中。於反應4分鐘後，戊-2-烯之轉化率爲26%，且於反應15分鐘後爲50%(其係表示在熱力學平衡下之最大轉化率)。此產物僅由順式與反式丁-2-烯及順式與反式 己-3-烯所形成，丁烯：己烯莫耳比爲1:1。

將此觸媒於環境溫度下留置一週，與上述試驗所形成之庚烷、丁烯、戊烯及己烯接觸。於該時間後，抽除液體，並將觸媒使用20毫升庚烷沖洗3次。然後將含有觸媒之球形燒瓶，再一次浸沒在25℃下之恆溫控制浴中。再一次於其中注入5毫升庚烷，然後是3毫升戊-2-烯(順式+反式混合物)。於反應5分鐘後，戊-2-烯之轉化率爲32%，而於反應15分鐘後爲48%。此產物僅由順式與反式丁-1-烯及順式與反式己-3-烯所形成，丁烯：己烯莫耳比爲1:1。此第二

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
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（ 11）

次試驗顯示此觸媒實際上於一週後不會失活。

於此第二次試驗結束時，將溶液抽除並使觸媒在眞空下短暫乾燥，然後放回氬大氣中，並於環境溫度下，在該條件下保存兩個月。於該時間後，將含有該觸媒之球形燒瓶再一次浸沒在25℃下之恆溫控制浴中。將5毫升庚烷，然後是3毫升戊-2-烯(順式+反式混合物)再一次注入球形燒瓶中。於反應15分鐘後，轉化率係爲48%。此產物僅由順式與反式丁-2-烯及順式與反式 己-3-烯所形成，丁烯：己烯莫耳比爲1：1。此第三次試驗顯示該觸媒實際上在2個月後不會失活。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

四、中文發明摘要（發明之名稱：含錸及鋁之新穎支撐觸媒，其製法及用於烯烴置換反應之用途）

本發明係關於以含有錸與鋁之化合物爲主成份之新穎觸媒，其係沉積在有機或無機擔體上。此錸與鋁之化合物係相應於以下通式：$O_3Re\text{-}O[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3$，其中R爲含有1至40個碳原子之烴殘基，例如烷基、環烷基、烯基、芳基及經取代之芳基或環烷基，該殘基可被烷氧基或鹵素取代，L爲合成溶劑，x係等於0或1，且n爲1至10之整數。本發明亦關於此種觸媒之製法，及其對於烯烴置換反應之用途。

法文發明摘要（發明之名稱：NOUVEAUX CATALYSEURS SUPPORTES CONTENANT DU RHENIUM ET DE L'ALUMINIUM, LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LA METATHESE DES OLEFINES）

La présente invention concerne de nouveaux catalyseurs à base de composés contenant à la fois du rhénium et de l'aluminium, déposés sur un support organique ou minéral. Les composés du rhénium et de l'aluminium répondent à la formule générale : $O_3Re\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)x\text{-}O]n\text{-}ReO_3$ où R est un reste hydrocarbyle, par exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, et aryle ou cycloalkyle substitués, contenant de 1 à 40 atomes de carbone, ce reste pouvant être substitué par des groupes alkoxy ou par des halogènes, L est le solvant de synthèse, x est égal à 0 ou 1 et n est un nombre entier de 1 à 10. L'invention a aussi pour objet la préparation de ces catalyseurs et leur utilisation pour la métathèse des oléfines.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

85年1月 修正 補充

六、申請專利範圍

1. 一種擔體化觸媒，其含有至少一種具下列通式之錸與鋁化合物：

$$O_3Re\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3$$

其中R爲含有1至40個碳原子之烴殘基，L爲合成溶劑x係等於0或1，且n爲1至10之整數。

2. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其中R係選自藉下列殘基所形成之族群：烷基、環烷基、烯基、芳基，及被至少一個烷基所取代之芳基或環烷基。

3. 根據申請專利範圍第1或2項之觸媒，其中R係選自藉下列殘基所形成之族群：烷基、環烷基、烯基、芳基，及被至少一個烷基所取代之芳基或環烷基，該殘基係被至少一個烷氧基或至少一個鹵素所取代。

4. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其中R含有2至30個碳原子。

5. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其中R係選自藉下列殘基所形成之族群：乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、第三-丁基、環己基、苄基、二苯甲基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2-甲氧苯基、4-甲氧苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二異丙基苯基、2-第三-丁基苯基、2-第三-丁基-4-甲基苯基-2,6-二-第三-丁基苯基、2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯基、2,4,6-三-第三-丁基苯基、2-苯基苯基、2,6-二苯基苯基、2-氟苯基、4-氟苯基及五氟苯基。

6. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其中L係選自藉脂族烴

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

六、申請專利範圍

類、芳族烴類、鹵化烴類、醚類及硫化物類所形成之族群。

7. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其中該擔體係選自藉下列材料所形成之族群，聚合體、共聚物、交聯聚合體、交聯共聚物、被官能基接枝之聚合體、被官能基接枝之共聚物、天然聚合體、耐火性氧化物、鋁矽酸鹽及其混合物。

8. 根據申請專利範圍第7項之觸媒，其中該擔體具有比表面積爲10至400平方米/克，其係選自藉鋁、矽石及矽石-氧化鋁所形成之族群。

9. 一種製備根據申請專利範圍第1項之觸媒之方法，其特徵在於該鉻與鋁化合物係經由將七氧化二鉻與通式$(RO)_qAlR'_r$之鋁化合物反應而製成，其中R'係爲含有1至20個碳原子之烷基殘基，q與r係等於1或2，且總和q+r係等於3，此反應係發生在溶劑L中，其溫度爲-80至+100℃，且鋁化合物與鉻之莫耳比係在0.2:1與10:1之間，將該化合物沉積在擔體上，並將所得之產物乾燥。

10. 一種製備根據申請專利範圍第1項之觸媒之方法，其特徵在於將七氧化二鉻與至少一種式AlR'_3化合物反應，其中R'爲含有1至20個碳原子之烷基殘基，及與至少一種式ROH化合物反應，R爲含有1至40個碳原子之烴殘基，此反應係發生在溶劑L中，將所得之混合物沉積在擔體上，並將所得之產物乾燥。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

修正 本 年 月 日
補充 85. 1. 04

六、申請專利範圍

11. 根據申請專利範圍第9或10項之製備方法，其中溶劑L係爲無水。

12. 根據申請專利範圍第9或10項之方法，其特徵在於該銖與鋁化合物係藉由該化合物之溶液浸漬而沉積於擔體上。

13. 根據申請專利範圍第9或10項之方法，其特徵在於該經沉積在擔體上之化合物，係在用以製備該化合物之合成溶劑L中呈溶解狀態。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其特徵在於該溶劑L係選自藉脂族烴類、芳族烴類、鹵化烴類、醚類及硫化物類所形成之族群。

15. 根據申請專利範圍第9項之方法，其特徵在於該銖與鋁化合物已在溶劑L中製成後，將該溶劑至少部份脫除，並將所得之殘留物使用溶劑L_1萃取，然後將溶劑L_1中呈溶解狀態之化合物沉積在擔體上。

16. 根據申請專利範圍第15項之方法，其特徵在於溶劑L_1係選自藉脂族烴類、環脂族烴類、芳族烴類、鹵化烴類及硝基衍生物所形成之族群。

17. 一種置換烯烴之方法，其特徵在於其係在-20至+200℃之溫度下，及在根據申請專利範圍第1項~~所獲得~~之觸媒存在下操作。

18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其特徵在於其係在0與100℃之間操作。

19. 根據申請專利範圍第17或18項之方法，其特徵在於該烯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)

修正
年 月 日
補充 95. 1. 04

六、申請專利範圍

烴類係選自藉下列烯烴所形成之族群，具有2至30個碳原子之單烯烴類，具有3至20個碳原子之環烯烴類，具有4至30個碳原子之多烯烴類，具有5至30個碳原子之環多烯烴類，具有2至30個碳原子之單烯烴類，具其帶有官能基，選自藉鹵素與酯基團所形成之族群，具有4至30個碳原子之多烯烴類，且其帶有官能基，選自藉鹵素與酯基團所形成之族群。

20. 根據申請專利範圍第17項之方法，其特徵在於該烯烴類係選自藉乙烯、丙烯、丁烯類、戊烯類、環戊烯、環辛烯、原冰片烯、己-1-4-二烯、辛-1-7-二烯、環辛-1,5-二烯、原冰片二烯、二環戊二烯及油酸甲酯所形成之族群。

21. 根據申請專利範圍第17項之方法，其特徵在於其係在至少一種具有烷基化作用及/或路易士酸性質之助觸媒存在下進行。

22. 根據申請專利範圍第21項之方法，其特徵在於該觸媒係選自藉鋁化合物、硼化合物、鎵化合物、錫化合物及鉛化合物所形成之族群。

23. 根據申請專利範圍第21項之方法，其特徵在於該助觸媒係選自藉三氯化鋁、三溴化鋁、二氯乙基鋁、氯二乙基鋁、三乙基鋁、甲基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、三氟化硼、三氯化鎵、三溴化鎵、四甲基錫、四乙基錫、四丁基錫及四乙基鉛所形成之族群。

24. 根據申請專利範圍第17項之方法，其特徵在於其係在氣

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（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 X 297公釐)

A8
B8
C8
D8

修正
本 年 月 日
補充 85. 1. 04

六、申請專利範圍

相中進行。

25. 根據申請專利範圍第17項之方法，其特徵在於反應物與任何溶劑係至少部份在液相中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)