

公告本

申請日期	2002,02,07
案號	91102180
類別	Cofe 500, 1/02

TP15696

548265

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	製造 1-辛烯之方法
	英文	PROCESS FOR PREPARING 1-OCTENE
二、發明 創作人	姓名	1. 德克羅特格 (Dr. Dirk Röttger) 2. 阿塞爾特哈藍斯基 (Dr. Axel Tuchlenski)
	國籍	1. ~ 2. 德國
	住、居所	1. 德國 D-45657 列林豪森, 魏斯特荷特威格 67 2. 德國 D-45657 列林豪森, 魏斯特荷特威格 69
三、申請人	姓名 (名稱)	奧塞諾石蠟化學有限公司 (OXENO Olefinchemie GmbH)
	國籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國瑪耳波耳巴曼街 1 號
	代表 姓名	1. 威漢卓斯特 (Wilhelm Droste) 2. 漢斯喬耶慶史瓦德菲格 (Hans-Joachim Schwerdtfeger)

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

2001.02.08 101 05 751.2

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明 (4)

具有累積雙鍵 (1,2-丁二烯、丙二烯等等) 及炔類 (特別是乙烯基乙炔) 之二烯類會在調節聚合反應中作為改質劑。因此，可事先優良地移除 C₄-炔類及 1,2-丁二烯 (若需要的話)。此可 (若可能的話) 利用物理方法 (諸如蒸餾或萃取) 來進行。可能的化學途徑為將炔類選擇性地氫化成烯類或烷烴類，和將累積二烯類還原成單烯類。此氫化反應的製程則描述在先述技藝中，例如在 WO98/12160、EP-A-0 273 900、DE-A-37 44 086 或美國 4,704,492 中。

至於在本發明之方法的步驟 1 中所使用之調聚劑類，則可使用具有式 I 形式之全部化合物。在式 I 中，X 為 O、N、S 或 P；及 Y 為 C、N 或 Si，其中 X 及 Y 可依 X 及 Y 的價數而進一步承載一些取代基。在 X 及 Y 上較佳的取代基為氫、具有 1-50 個碳原子之烷基、具有 6-50 個碳原子之芳基及 / 或雜芳基，其中該些取代基可相同或不同，且可依次地由烷基、芳基、-F、-Cl、-Br、-I、-CF₃、-OR、-COR、-CO₂R、-OCOR、-SR、-SO₂R、-SOR、-SO₃R、-SO₂NR₂、-NR₂、-N=CR₂、-NH₂ 取代，其中 R=H 或，經取代或未經取代而具有從 1 至 25 個碳原子之脂肪或芳香烴。較佳物為 X 為 O 或 N；且 Y 為 C。式 I 之調聚劑的特定實例有：

- 單醇類，諸如甲醇、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、苄醇、環己醇、環戊醇或 2,7-辛二烯-1-醇；
- 二醇類，諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-

五、發明說明 (5)

丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇及1,3-丁二醇；

- 羥基化合物類，諸如 α -羥基乙酸酯類；
- 一級胺類，諸如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、2,7-辛二烯胺、十二烷胺、乙二胺或己二胺；
- 二級胺類，諸如二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、雙(2,7-辛二烯基)胺、二環己胺、甲基環己基胺、吡咯啉、哌啉、嗎福啉、哌啉或六亞甲基亞胺。

可直接地使用本身可經由調節聚合反應而獲得的調聚劑，或是其可就地形成。因此，例如，2,7-辛二烯-1-醇可於調節聚合觸媒的存在下從水及丁二烯就地形成；2,7-辛二烯胺可從氨及1,3-丁二烯形成等等。

可使用之特別佳的調聚劑有甲醇、乙醇、正丁醇、乙二醇、1,3-丙二醇、二甲胺及二乙胺。非常特別佳的為使用甲醇。

爲了決定調節聚合反應中調聚劑與1,3-丁二烯的比率，必需考慮到調聚劑中活性氫原子的數目。因此，例如甲醇具有一個活性氫原子、乙二醇具有二個、甲胺具有二個等等。

對每莫耳可與1,3-丁二烯反應之調聚劑的活性氫原子來說，在調節聚合反應中可使用從0.001莫耳至10莫耳的1,3-丁二烯。當於液相中進行反應時，以每莫耳活性氫使用0.1莫耳至2莫耳的1,3-丁二烯之比率較佳。

至於調節聚合觸媒，可使用均相、非均相或固定式觸媒

五、發明說明 (7)

應中 (即起始材料、產物及過渡金屬觸媒皆存在於溶液中而呈單相溶液狀態)，通常使用從 0.1ppm 至 50000ppm 的金屬 (以反應混合物為準)。當使用鈀觸媒時，較佳地為使用從 1ppm 至 1000ppm 的觸媒金屬，特別佳地為 3ppm 至 100ppm。

若在多相系統 (例如非均相催化，或有二種液相，其中一相包含觸媒) 中進行調節聚合作用時，則其濃度範圍便不同。當在數個液相中進行調節聚合作用時，特別優良的是觸媒與產物存在於不同相中，因為觸媒可容易地利用相分離而去除。水經常是其中的一種液相。但是，亦可使用例如全氟化的烴類、離子型液體及超臨界二氧化碳 (在離子型液體主題中，可參見 P. 瓦色斯卻得 (Wasserscheid)，W. 錫 (Keim)，*Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3772-3789)。丁二烯利用離子型液體中的水之調節聚合作用則由 J. E. L. 杜利俄斯 (Dullius)，P. A. Z. 蘇阿瑞茲 (Suarez)，S. 愛羅福特 (Einloft)，R.F. 戴蘇拉 (de Souza)，J. 杜邦 (Dupont)，J. 費雪 (Fischer)，A. D. 西安 (Cian)，*有機金屬* 1999, 17, 997-1000 描述。水作為觸媒用之載體相的檢閱，例如可在 B. 康尼而斯 (Cornils)，W. A. 荷曼 (Herrmann) (Eds.) "水相有機金屬觸媒"，威利 (Wiley)-VCH，溫漢 (Weinheim)，紐約，奇雀斯特 (Chichester)，布里斯班 (Brisbane)，新加坡，多倫多 (Toronto)，1998 中發現。在數個使用液相之方法中，特別優良地為調聚劑

五、發明說明 (9)

磷酸鹽、三(2-第三丁基-4-甲基苯基)亞磷酸鹽、三(對-甲苯基)亞磷酸鹽；

亞膦酸鹽類，諸如甲基二乙氧基膦、苯基二甲氧基膦、苯基二苯氧膦、2-苯氧基-2H-二苯并[c,e][1,2]氧磷及其衍生物類，其中全部或某些氫原子可由烷基及/或芳基或鹵素原子取代；

次膦酸鹽類，諸如二苯基(苯氧基)膦及衍生物類，其中全部或某些氫原子可由烷基及/或芳基或鹵素原子、二苯(甲氧基)膦、二苯(乙氧基)膦等等取代。

對本發明之目的來說，膦鹽類亦可作為配位基。合適的膦鹽及將其使用在調節聚合作用之實例尤其是可在 EP-A-0 296 550 中發現。

當使用過渡金屬觸媒時，配位基與金屬之比率(莫耳/莫耳)正常地從 0.1/1 至 500/1，較佳地從 0.5/1 至 50/1，特別地較佳地從 1/1 至 20/1。配位基可以諸如已溶解的形式或金屬錯合物形式加入至反應中。可在任何時間點及在反應器的任何位置處，將額外的配位基(諸如，以溶液或金屬錯合物形式)加入至反應中。

經常優良的是於鹼的存在下進行調節聚合反應。合適的鹼之實例有金屬的氫氧化物類(特別是鹼金屬的氫氧化物及鹼土金屬的氫氧化物)、金屬的碳酸鹽類及金屬的碳酸氫鹽類(特別是鹼金屬及鹼土金屬的碳酸鹽，和鹼金屬及鹼土金屬的碳酸氫鹽)、四級銨或鎘之氫氧化物類、醇鹽

五、發明說明 (10)

類、烯醇化物類、苯酚鹽類、羧酸的金屬鹽類、金屬醯胺類(諸如鈉胺或鋰二乙基胺)、鹼金屬的硼氫化物、鹼金屬鋁的氫化物及有機的氮鹼(特別是胺類,諸如三乙胺、吡啶或三辛胺)。特別優良地為使用與式 IV 相符合的調聚劑金屬鹽類。



在此式中, M 為單價金屬或依化學計量而為多價金屬的一部分。X 及 Y 如上述所定義。M 較佳地為鹼金屬、鹼土金屬、硼或鋁,特別佳地為鋰、鈉或鉀。式 IV 之化合物可經常容易地從式 I 之調聚劑與金屬反應而獲得。此亦可就地進行。

加入至調節聚合反應的鹼量強烈地視所使用的鹼型式而定。當使用過渡金屬觸媒時,每莫耳的過渡金屬正常地使用從 0 至 50000 莫耳的鹼,較佳地從 0.5 至 5000 莫耳,特別佳地為每莫耳的過渡金屬使用 0.5 至 500 莫耳的鹼。亦可一次使用數種鹼。

可優良地加入其它輔助劑來進行本發明之方法的步驟 1。例如,可優良地使用能抑制丁二烯的聚合反應之抑制劑。此類抑制劑正常地存在於商業上(穩定的)純的 1,3-丁二烯中。標準穩定劑的實例為第三丁基兒茶酚。

本發明之方法的步驟 1 可於缺乏溶劑下進行或可加入溶劑來進行。所使用的溶劑應該大部分為惰性的。當所使用之調聚劑在反應條件下為固態或所獲得的產物在反應條件

五、發明說明 (12)

較佳地從 50%至 100%，特別佳地從 80%至 100%。

本發明之方法的步驟 1 可成連續或批式進行，且不限於需使用特別型式的反應器。

可進行反應之反應器實例有具攪拌的槽反應器、一系列的攪拌槽、流管及迴路反應器裝置。亦可為不同反應器的組合，例如攪拌槽反應器與下游流管一起。

在反應中釋放的反應熱可利用熟知的方法移除，例如可利用內部或外部冷卻器。特別地，此可包括使用殼管式反應器、具冷卻指狀閥、冷卻盤管或冷卻板之反應器或包含再循環液流冷卻之設備（再循環式反應器，含再循環的反應器）。

在本發明之方法的步驟 1 中所使用的調節聚合觸媒可在調節聚合反應後回收，其全部或部分可進一步使用在調節聚合反應中（參照 EP-A-0 218 100）。觸媒可利用例如蒸餾、萃取、沉澱或吸附法去除。若全部或部分的觸媒存在於第二相中，則可簡單地利用相分離去除。

對觸媒來說，亦可在去除之前或在分離期間改質。此可類似地應用在製程中全部或部分的再循環上，即可同樣地進行觸媒的改質。例如，美國 4 146 738 描述一種方法，其中該觸媒在去除之前先利用輔助劑穩定。在與其它產物分離後，可將該觸媒活化且再送回製程中。

再者，觸媒在反應後亦可作用於其它方面（參照 WO90/13531，美國 5 254 782）。

五、發明說明 (13)

若所使用的調聚劑在步驟 1 中不完全地反應時，則過量的調聚劑較佳地從本發明之方法的步驟 1 之輸出物中去除，而其可全部或部分地送回步驟 1。

本發明之方法的步驟 1 會產生式 II 之產物和一些副產物，該些副產物主要地有在 3 位置處經取代的 1,7-辛二烯、1,3,7-辛三烯及 4-乙基環己烯。亦存在有小量相當高沸點的組分。對進一步製程來說，可優良地將副產物全部或部分地與式 II 之產物分離。原則上，可使用任何能將式 II 之化合物與產物混合物分離之方法或該些方法之組合。較佳的分離技術為蒸餾。可使用全部可獲得的設備及技術來進行蒸餾，例如板式塔、填充塔、隔牆塔 (dividing wall columns)、萃取蒸餾、薄膜式蒸發器及降膜式蒸發器。可以一個或多個步驟來進行蒸餾分離，端視存在於產物混合物中的組分之沸點而定。若使用含丁二烯的 C₄-烴類混合物作為原料，則剩餘的具有最低沸點的 C₄-烴類可因此容易地在蒸餾設備的頂端處去除。

當異丁烯存在於剩餘的 C₄-烴類中且使用醇類作為調聚劑時，有可能會額外地將過量的醇與 C₄-烴類一起去除，而於其它製程中進一步地反應。例如，若異丁烯存在於 C₄-烴類中且使用甲醇作為調聚劑時，則在調節聚合作用後剩餘的 C₄-烴類可與過量的甲醇一起去除，而一起投入 MTBE 合成中。

亦可優良地從本發明之方法的步驟 1 輸出物中分離出其

五、發明說明 (14)

它組分，且若合適的話可將其送回製程中或可分別地使用它們。至於可用於此目的之技術，則與已在分離式 II 之產物的應用實例中所說明的類似。特別地，可有用地分離的組分有所使用的調聚劑、過量的 1,3-丁二烯、於 3 位置處經取代的 1,7-辛二烯、1,3,7-辛三烯、4-乙烯基環己烯、鹼或所使用的鹼及任何使用的溶劑。

式 II 之產物在步驟 2 中氫化以形成式 III 之產物。可使用於此的式 II 之產物可為純的形式，或可為與一種或多種從步驟 1 來的其它組分混合之混合物形式。

用來形成式 III 之產物的氫化反應可利用液相或氣相氫化反應來進行，或利用這些技術的組合來進行；同時可以一個或多個步驟(例如在初步氫化反應及最後氫化反應)來進行。

氫化反應可連續或成批地進行。所使用的反應器可為熟知的可用於氫化反應之標準反應器，例如滴液床反應器。在反應中釋放的反應熱可利用熟知的方法移除，例如可利用內部或外部冷卻器。特別地，此可包括使用殼管式反應器、具冷卻指狀閥、冷卻盤管或冷卻板之反應器或包含冷卻再循環液流之設備(再循環式反應器，具再循環的反應器)。

氫化反應可於觸媒的存在下進行。可使用均相或非均相的觸媒。例如，可使用過渡金屬類(特別是銅、鉻及週期表的過渡 VIII 族之金屬)作為此氫化反應之觸媒。

五、發明說明 (15)

當使用均相觸媒時，可將額外的配位基與觸媒金屬一起使用。合適的配位基實例有三價的磷化合物類(例如膦類或亞磷酸鹽類)、三價的砷或銻之化合物類、氮化合物類(例如胺類、吡啶類、脒類)、鹵化物類、一氧化碳及氰化物。

在非均相觸媒的實例中，上述提及的金屬可以其它金屬或改質劑來改質。因此，例如非均相鈀觸媒的活性及選擇性時常可藉由加入硫或一氧化碳而改質。時常加入一定比例的鉻至銅觸媒。

使用有支持的觸媒通常較優良，因為需要較小量的金屬且觸媒的特性可額外地由支持物的本質影響。已發現的有用的支持物材料有，例如活性碳、氧化鋁、二氧化矽、氧化矽鋁、碳酸鋇、硫酸鋇及矽藻土。

將 2,7-辛二烯基氫化成 2-辛烯基已從文獻中熟知。均相催化的氫化反應之實例可在化學快訊(Chemistry Letters)1977, 1083-1084 及 Bull. Chem. Soc. Jap. 1968, 41,254-255 中發現。美國 5 118 837 則描述使用非均相觸媒。

氫化反應的進行溫度從 0 至 400°C，較佳地從 20 至 200°C。壓力範圍從 0.01 至 300 巴，較佳地從 0.1 至 125 巴，特別佳地從 1 至 64 巴。

在液相中的氫化反應(無論其為均相或非均相地催化)可在缺乏溶劑下或可於其它的溶劑存在下進行。合適的溶劑

五、發明說明 (16)

之實例有脂肪及環脂肪烴類，諸如 C_3 - C_{16} -烷烴類、較低或較高的烷烴類 (C_3 - C_{20}) 之混合物、環己烷、環辛烷及乙基環己烷；醇類，諸如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、2-乙基己醇、異壬醇及異十三醇；多元醇類，諸如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇及 1,4-丁二醇；羧酸酯類，諸如醋酸乙酯；醚類，諸如二丙基醚、二乙基醚、二甲基醚、甲基第三丁基醚、甲基辛基醚、3-甲氧基辛烷、環氧己烷、四氫呋喃、乙二醇、二甘醇和聚乙二醇的烷基醚類；環丁砜、二甲基亞砜、碳酸亞乙酯、碳酸丙二酯及水。該些溶劑可單獨地使用或與不同的溶劑混合著使用。

當在液相中進行氫化反應時，可存在有數種液相。催化劑與產物存在於不同相的方法特別優良，因為觸媒可利用相分離而容易地去除。水經常亦為該些液相中的一種。但是，亦可使用例如全氟化的烴類、離子型液體及超臨界二氧化碳 (在離子型液體主題中，參見 P.瓦色斯卻得，W. 錯，*Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3772-3789)。水作為觸媒用之載體相的檢閱可於，例如 B.康尼而斯，W.A. 荷曼 (Eds.) “水相有機金屬觸媒”，威利-VCH，溫漢，紐約，奇雀斯特，布利斯班，新加坡，多倫多，1998 中發現。

在氣相氫化反應的實例中，除了氫及基質外尚可存在其它氣體。例如，可加入氮及 / 或氫及 / 或在氫化反應條件下為氣體的烷烴類，例如甲烷、丙烷或丁烷。

在氣相氫化反應及在液相氫化反應二者中，從本發明之

五、發明說明 (17)

方法的步驟 1 來的一種或多種組分可完全或部分地存在。這些組分亦可在氫化反應條件下還原。因此，例如，於 3 位置處經取代的 1,7-辛二烯類(其為副產物)可至少部分地氫化，同時 1,3,7-辛三烯同樣地可至少部分地轉換成較少不飽和或飽和的物種(辛二烯類、辛烯類、辛烷)。

在本發明之方法的步驟 2 中之氫化反應可連續、半連續或批式地進行。較佳地為連續地進行。

在本發明之方法的步驟 2 中，式 II 之化合物較佳地達成非常完全的轉換。但是，亦可在部分轉換時終止反應，而將未反應的化合物 II 與剩餘組分分離，再將其送回步驟 2 或，若必要時可將其使用在其他方面。

從步驟 2 來之式 III 的產物可在第三步驟中轉換成 1-辛烯和進一步的分解產物。可利用物理方法事先有用地純化式 III 之產物。原則上，可使用任何能將副產物完全或部分地與式 III 之化合物分離的方法或此些方法之組合。較佳的分離技術為蒸餾。可使用全部可獲得的設備及技術來進行蒸餾，例如板式塔、填充塔、隔牆塔、萃取蒸餾、薄膜式蒸發器及降膜式蒸發器。亦可以一個或多個步驟來進行蒸餾分離，端視存在於產物混合物的組分之沸點而定。

在本發明之方法的步驟 3 中，式 III 之化合物可分解(裂解)以形成 1-辛烯。進一步的分解產物則視於步驟 1 中所使用的調聚劑而不同。例如，當在本發明之方法的步驟 1 中使用甲醇作為調聚劑時，則會形成甲醛；同時若使用

五、發明說明 (18)

乙醇時則形成乙醛；若使用正丁醇時則形成丁醛；及若使用二乙基胺時則為乙基亞乙基亞胺。

該分解可在液相或在氣相中進行。該分解可於任何量的在分解條件下為惰性(或大部分為惰性)的其它物質之存在下進行。例如，可加入氮或氫或其它水、水蒸氣或烷烴類，諸如甲烷、丙烷或丁烷。

式 III 之化合物可在 100 至 800°C 的溫度範圍內進行分解，較佳地為 150 至 600°C，特別佳地為 250 至 500°C。

壓力從 0.05 至 300 巴，較佳地從 1 至 125 巴，特別佳地從 1 至 64 巴。

分解反應可在缺乏觸媒下或於非均相觸媒存在下進行。較佳地為使用具有路易士-酸中心的觸媒，例如非晶狀二氧化矽-氧化鋁類、氧化鋁類、矽石類、矽凝膠類、含鋁的矽凝膠類、黏土礦物類及沸石類。

在本發明之方法的步驟 3 中之分解可連續、半連續或批式進行。

進一步的製程轉化為，式 III 之化合物分解和同時地去除所分解的產物。例如，所分解的產物可經由氣相去除。例如，此可利用蒸餾法技巧性地達成；可在蒸餾的較低、較熱部分處分解式 III 之化合物而形成 1-辛烯，及若合適的話可進一步在頂端處去除分解的產物。

在分解時，式 III 之化合物會全部或部分地分解。在部分轉換的實例中，從分解製程來的輸出物中仍然包含有未

五、發明說明 (19)

反應的式 III 起始材料。其可在 1-辛烯形成後及若合適的話在已去除其它分解產物後，將其送回分解步驟中。但是，亦可僅將 1-辛烯及部分的其它分解產物去除，而將該再循環的液流再循環至實際分解的預純化上游。

1-辛烯可利用熟知的方法將其與其它從分解步驟輸出的組分分離，例如相分離、萃取、洗滌、蒸餾或沉澱。此強烈地視在調節聚合作用中所使用的調聚劑而定。因此。在 1-甲氧基-2-辛烯分解時所形成的甲醛可簡單地以水萃取，而將其與 1-辛烯分離。若在 1-甲氧基-2-辛烯分解時加入水或水蒸氣，則可在操作時形成甲醛水溶液。在二情況中，包含 1-辛烯的有機相可接著例如利用蒸餾而進一步純化。另一方面，若例如在調節聚合作用步驟中使用丁醇作為調聚劑，則 1-丁氧基-2-辛烯之分解尤其是會形成丁醛。於此實例中，該些分解的產物可利用例如蒸餾來分離成各別的組分。

式 III 之化合物的分解反應除了會形成 1-辛烯外，還會形成其它包含不飽和鍵(雙及/或三鍵)的分解產物，而其於本描述中指為分解產物 IV。根據本發明的一個選擇，可利用氫來氫化這些分解產物。此氫化反應可在分解期間、在分解後或在從本發明之方法的步驟 3 將該產物部分或完全分離後直接地進行。該經氫化的產物可(若必要時可在純化之後)完全或部分使用作為步驟 1 之調聚劑。例如，若使用乙醇作為調聚劑，則本發明之方法的步驟 3 所形成

五、發明說明 (20)

之乙醛可藉由氫化反應轉換回乙醇；相同地，丁醇會形成丁醛，而其又可再經氫化再形成丁醇等等。

分解產物 IV 的氫化反應可於觸媒的存在下以一個或多個階段進行。在各別階段中的氫化反應可於氣相或液相中進行。其可使用均相溶解的觸媒或非均相的觸媒。較佳地為使用非均相觸媒。例如，可使用過渡金屬作為分解產物 IV 之氫化反應的觸媒。特別的觸媒有銅、鉻及週期表之過渡 VIII 族的金屬。

在非均相觸媒的實例中，上述提及的金屬可以其它金屬或改質劑來改質。例如，經常將一定比例的鉻加入至銅觸媒。

使用有支持的觸媒通常較優良，因為需要較小量的金屬且觸媒的特性可額外地由支持物的本質影響。已發現有用的支持物材料有，例如活性碳、氧化鋁、二氧化矽、氧化矽鋁、碳酸鋇、硫酸鋇及 / 或矽藻土。

分解產物 IV 之氫化反應若不在條件分解下進行，則於 0 至 400°C 的溫度下進行，較佳地從 50 至 250°C。壓力範圍從 0.01 至 300 巴，較佳地從 0.1 至 125 巴，特別佳地從 1 至 64 巴。

所使用的反應器可為熟知的可用於氫化反應之標準反應器，例如滴液床反應器。反應時所釋放的反應熱可利用熟知的方法移除，例如可使用內部或外部冷卻器。特別地，此可包括使用殼管式反應器、具冷卻指狀閥、冷卻盤管或

五、發明說明 (21)

冷卻板之反應器或包含冷卻再循環液流之設備(再循環式反應器,含再循環的反應器)。

若在單一步驟中進行式 III 之化合物分解及分解產物 IV 之氫化反應,則上述描述的用於各別反應之非均相觸媒可一起使用。亦可使用能催化此二反應的觸媒,例如在路易士-酸支持物上的過渡金屬類。於此實例中,該分解反應必需於氫的存在下進行。

在液相中的氫化反應(無論是均相或非均相地催化)可於缺乏溶劑下或於其它溶劑存在下進行。合適的溶劑實例有水、脂肪及環脂肪烴類,諸如 C_3-C_{16} 烷烴類、較低或較高的烷烴類(C_3-C_{20})之混合物、環己烷、環辛烷及乙基環己烷;醇類,諸如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、2-乙基己醇、異壬醇及異十三醇;多元醇類,諸如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇及1,4-丁二醇;羧酸酯類,諸如醋酸乙酯;醚類,諸如二丙基醚、二乙基醚、二甲基醚、甲基第三丁基醚、甲基辛基醚、3-甲氧基辛烷、環氧己烷、四氫呋喃、乙二醇、二甘醇及聚乙二醇之烷基醚類;環丁砜、二甲基亞砜、碳酸亞乙酯及碳酸丙二酯。此些溶劑可單獨地使用或與其它不同的溶劑混合著使用。

在分解中,除了 1-辛烯外尚會形成小量的其它 C_8 烯烴類。例如,2-辛烯可由 1-辛烯的異構化反應而形成,3-辛烯可從 2-辛烯形成等等。亦會形成辛烷及辛二烯。爲了獲得非常高純度(>97%)的 1-辛烯,因此需要去除這些 C_8 組

五、發明說明 (22)

分的部分。此可利用蒸餾來進行。此蒸餾可與從分解步驟中分離其它產物(及選擇性地分解產物 IV 的氫化產物)的步驟一起進行，或其可分別地進行做為預先分離的 C₈ 餾分之純化。

下列實例僅用做闡明本發明用並不欲限制其範圍，其範圍則定義在描述及申請專利範圍中。

實例

實例 1(甲醇作為調聚劑，1-甲氧基-2,7-辛二烯)

在 70 升壓力鍋中，將 14 公斤的甲醇、21 公斤的 1,3-丁二烯、7.5 克的醋酸鈹(II)、85 克的三苯膦及 160 克的三乙胺在無水及氧下加熱至 80°C。觀察壓力提升至 8 巴。在這些條件下開始反應。壓力再次隨著 1,3-丁二烯反應的開始而減少。在 24 小時後，將壓力鍋冷卻至室溫且釋放殘餘壓力。根據 GC 分析，98%的 1,3-丁二烯已經反應。所獲得的主要產物為：

組分	CAS 編號	比例%
甲醇	64-56-1	32.3
1,3,7-辛三烯	1002-35-3	9.3
4-乙基環己烯	100-40-3	0.2
3-甲氧基-1,7-辛二烯	20202-62-4	7.8
1-甲氧基-2,7-辛二烯	14543-49-8	48.8
其他		1.6

五、發明說明 (23)

爲了加工從反應器來的輸出物，將其接受在 80 毫巴下的批式蒸餾以將其分離成觸媒殘餘物和蒸餾液。

實例 2(均相催化的氫化反應)

將 1000 克的 1-甲氧基-2,7-辛二烯、500 毫升的四氫呋喃、500 毫升的乙醇及 2.5 克的氯化三(三苯膦)鈦(II)放置在 3 升的布奇(Büchi)壓力鍋中。將溫度設定在 30°C 且利用氫加壓該壓力鍋至 30 巴。反應經由氫量的化去而進行，且利用 GC 分析。在 6 小時後，終止反應。根據 GC 分析，98%的 1-甲氧基-2,7-辛二烯已經反應而形成 1-甲氧基-2-辛烯(順及反)，選擇性爲 89%。利用蒸餾將 1-甲氧基-2-辛烯與溶劑及觸媒分離。

實例 3(非均相催化的氫化反應)

於無梯度的塞特爾(Xytel)差分循環反應器中充入 15 克非均相的鈦觸媒。爲了固定觸媒，將其固定在小的金屬篩籃中。在支持材料 λ - Al_2O_3 上的鈦比例(以重量計)爲 1 重量%。在開始反應之前，將該觸媒於 200°C 的氫大氣氛中還原。在還原後，將 900 毫升的反-1-甲氧基-2,7-辛二烯和順-1-甲氧基-2,7-辛二烯混合物以 96:4 的質量比率導入差分循環反應器。該反應混合物在氫分壓爲 10 巴的批次條件下氫化。根據 GC 分析，在 40°C 所進行的反應如下：

(順-MOE=順-1-甲氧基-2-辛烯、反-MOE=反-1-甲氧基-2-辛烯、順-MODE=順-1-甲氧基-2,7-辛二烯、反-MODE=反-1-甲氧基-2,7-辛二烯)

五、發明說明 (24)

LHSV ⁻¹ 公斤小時/升	順-MOE 重量%	反-MOE 重量%	順-MODE 重量%	反-MODE 重量%	其他 重量%
0.0083	0.13	1.33	6.25	91.25	1.04
0.0167	0.13	1.99	6.16	09.33	1.38
0.0250	0.18	3.05	6.20	88.40	2.17
0.0333	0.23	4.11	6.01	87.97	1.68
0.0417	0.33	5.57	5.95	86.12	2.04
0.0500	0.40	6.80	5.77	85.04	1.99
0.0667	0.50	8.71	5.60	82.11	3.08
0.0833	0.64	11.17	5.45	80.26	2.48
0.1083	0.81	13.87	5.24	77.39	2.69
0.1333	1.00	16.95	4.97	74.02	3.05
0.1583	1.18	19.87	4.74	70.87	3.35
0.3750	2.98	52.01	2.24	36.08	6.69
0.4000	3.26	57.11	1.86	30.09	7.69
0.4250	3.48	61.01	1.59	25.52	8.40
0.4500	3.67	65.01	1.28	21.55	8.49
0.4917	4.03	73.13	0.80	13.47	9.58
0.5250	4.20	76.2	0.54	8.67	10.39

在 50°C 而其他方面相同的實驗條件下重覆上述描述的試驗。如所期望，反應速率會隨著溫度增加。根據 GC 分析，在 50°C 所進行的反應如下：

五、發明說明 (25)

LHSV ⁻¹ 公斤小時/升	順-MOE 重量%	反-MOE 重量%	順-MODE 重量%	反-MODE 重量%	其他 重量%
0.0083	0.12	2.77	3.80	90.33	2.99
0.0167	0.16	4.16	3.77	89.14	2.76
0.0250	0.23	6.01	3.71	87.20	2.85
0.0333	0.31	7.83	3.64	84.24	3.98
0.0417	0.36	9.01	3.63	83.13	3.87
0.0583	0.48	11.84	3.55	79.63	4.50
0.0917	0.70	17.08	3.31	73.20	5.70
0.1167	0.88	21.37	3.16	68.21	6.38
0.3667	3.06	64.30	1.09	17.87	13.68
0.3833	3.28	67.72	0.88	13.97	14.15
0.4000	3.44	70.27	0.72	10.82	14.75
0.4167	3.59	71.53	0.71	8.01	16.18
0.4333	1.28	74.29	0.44	5.52	18.48
0.4667	3.91	75.77	0.30	1.51	18.51

實例 4(分解以提供 1-辛烯)

將 1-甲氧基-2-辛烯(順及反)[CAS60171-33-7]和氮之氣體混合物連續地投入 100 毫升無梯度的差分循環反應器中。進料的總量為 60 標準毫升/分鐘。進料中惰性氣體的比例為 83%。1-甲氧基-2-辛烯分解成 1-辛烯及甲醛的反應則在大氣壓力下於 375-450°C 的溫度範圍內進行。以進料

五、發明說明 (26)

氣體中的 1-甲氧基-2-辛烯為準，在 40 秒的殘餘時間處觀察到下列的 1-甲氧基-2-辛烯之轉換及 1-辛烯之選擇性：

溫度 [°C]	375	400	425
甲基 2-辛烯基醚之轉換 [%]	4.83	16.7	36.7
1-辛烯的形成選擇性 [%]	89.7	77.7	75.7

四、中文發明摘要（發明之名稱： 製造 1-辛烯之方法)

本發明係關於一種製造 1-辛烯之方法，其藉由將 1,3-丁二烯於調節聚合觸媒的存在下與式 $H-X-Y-H$ 之調聚劑反應，以形成式 $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$ 之調聚物，其中 X 為 O 、 N 、 S 或 P ，及 Y 為 C 、 N 或 Si ，且 X 及 Y 可依其價數而進一步承載一些取代基；部分氫化該調聚物以形成式 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$ 之 1-取代的 2-辛烯；及分解該 1-取代的 2-辛烯以獲得 1-辛烯。

英文發明摘要（發明之名稱： PROCESS FOR PREPARING 1-OCTENE)

The invention relates to a process for preparing 1-octene by reacting 1,3-butadiene with a telogen of the formula $H-X-Y-H$, where X is O , N , S or P and Y is C , N or Si and X and Y bear, depending on their valence, further substituents, in the presence of a telomerization catalyst to form a telomer of the formula $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$, partially hydrogenating the telomer to form a 1-substituted 2-octene of the formula $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$ and dissociating the 1-substituted 2-octene to give 1-octene.

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種製造 1-辛烯之方法，其藉由將 1,3-丁二烯於調節聚合觸媒的存在下與調聚劑進行調節聚合作用，再部分氫化該調聚物，而分解該經氫化的中間體。

1-辛烯已大量地使用來製造不同的化學產品。例如，表面活性物質、塑化劑、潤滑劑及聚合物等皆可從 1-辛烯製造。1-辛烯的另一個大應用範圍為，其可使用作為聚合物中(特別是在聚乙烯中)的共單體。

實際上目前商業上用來製造 1-辛烯的方法全部以乙烯作為原始材料。乙烯經寡聚化後可提供一定範圍 α -烯烴類而作為主要產物。隨著選擇適當的觸媒及製程條件，可最佳化產物中 1-辛烯的量至約 25%。除了那些最常使用來製造 1-辛烯的方法外，從費雪-特羅普希(Fischer-Tropsch)反應的產物混合物中分離出 1-辛烯亦已有某種程度的重要性。

除了以乙烯為原料的方法外，使用 1,3-丁二烯作為原始材料的方法亦已從文獻中熟知。但是，1-辛烯無法直接地從丁二烯之二聚化反應獲得，而是需以數個製程步驟才能獲得。因此，W092/10450 描述一種方法，其中 1,3-丁二烯較佳地與甲醇或乙醇反應以形成 2,7-辛二烯基醚，在氫化成辛基醚後再分解以獲得 1-辛烯。EP-A-0 440 995 亦使用類似的途徑，但是其第一步驟為與羧酸反應。二種方法皆包含類似的通常指為調節聚合作用的第一製程步驟。在調節聚合作用中，調聚劑(在 EP-A-0 440 995 中為羧酸)通

五、發明說明 (2)

常與主鏈物(1,3-丁二烯, 2當量)反應以形成調聚物。

調節聚合反應的實例尤其是描述在 E. J. 斯馬特尼 (Smutny), J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6793; S. 高橋 (Takahashi), 柴野 (Shibano), N. 萩野 (Hagihara), Tetrahedron Lett. 1967, 2451; EP-A-0 561 779; 美國 3 499 042; 美國 3 530 187; GB 1 178 812; NL 6 816 008; GB 1 248 593; 美國 3 670 029; 美國 3 670 032; 美國 3 769 352; 美國 3 887 627; GB 1 354 507; DE 20 40 708; 美國 4 142 060; 美國 4 146 738; 美國 4 196 135; GB 1 535 718; 美國 4 104 471; DE 21 61 750 及 EP-A-0 218 100 中。

在以丁二烯為原料的 1-辛烯製造方法中(例如描述在 W092/10450 或 EP-A-0 440 995 中), 1-辛烯可藉由分解於 1 位置處有取代的正辛烷而獲得。但在此步驟中的選擇性經常令人不滿意。因此, W092/10450 報導將轉換率為 80% 之 1-甲氧基辛烷分解成辛烯類時的選擇性為 66%。

因此本發明之目標為發現一種從 1,3-丁二烯製造 1-辛烯之方法, 但是此方法可規避上述提及的分解步驟。

現在已發現一種可製造出高純度及高產率之 1-辛烯的方法, 其基本上由三個步驟組成。

因此, 本發明提供一種製造 1-辛烯的方法, 其包括:

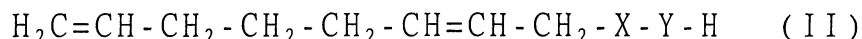
1) 將 1,3-丁二烯於調節聚合觸媒之存在下與式 I 的調聚劑反應,

五、發明說明 (3)



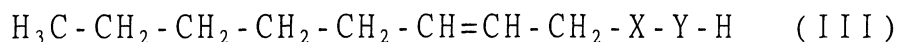
其中 X 爲 O、N、S 或 P；及 Y 爲 C、N 或 Si；且 X 及 Y 可依 X 及 Y 的價數而進一步承載一些取代基，

以形成式 II 之調聚物



其中 X 及 Y 如上述所定義，

2) 將式 II 之化合物部分地氫化以形成式 III 之化合物

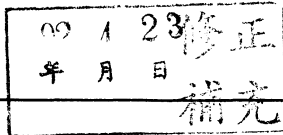


及，

3) 藉由分解式 III 之化合物而獲得 1-辛烯。

在本發明之方法的步驟 1) 中，可於該調節聚合作用中使用純的 1,3-丁二烯或含 1,3-丁二烯的混合物。至於含 1,3-丁二烯的混合物，可較佳地使用含 1,3-丁二烯與其它 C₄-烴類之混合物。例如，此混合物可於製造乙烯的裂解製程中獲得，在此製程中有精鍊氣體、石油醚、汽油、LPG(液化石油氣)、NGL(天然氣液體)等等參與反應。在這些製程中所獲得的做爲副產物之 C₄ 餾分，可依裂解製程而包含不同量的 1,3-丁二烯。對從石油脂蒸氣裂解器中獲得之 C₄ 餾分來說，典型的 1,3-丁二烯濃度爲 20-70% 的 1,3-丁二烯。

同樣地亦存在於這些餾分中之正丁烷、異丁烷、1-丁烯、順-2-丁烯、反-2-丁烯及異丁烯等 C₄ 組分並不會干涉(或不會明顯地干涉)調節聚合步驟中的反應。另一方面，



五、發明說明 (6)

或其組合。許多可用於此反應的觸媒則描述在文獻中，(參照 A. 貝何 (Behr)，“均相過渡金屬觸媒”，均相觸媒之觀念，1984，5，3-73)。例如，元素週期表之過渡 VIII 族的過渡金屬及其錯合物可成功地使用作為觸媒。

對本發明之目的來說，較佳使用鎳、銻、鈀及鉑觸媒。特別佳地為使用鈀觸媒。在調節聚合步驟中可使用鈀(0)或鈀(II)化合物。合適的鈀化合物實例有氯化鈀(II)、溴化鈀(II)、醋酸鈀(II)、甲酸鈀(II)、辛酸鈀(II)、碳酸鈀(II)、硫酸鈀(II)、硝酸鈀(II)、乙醯乙酸鈀(II)、烷基磺酸鈀(II)、 Na_2PdCl_4 、 K_2PdCl_4 、二氯雙(苯甲腈)鈀、氯化烯丙基鈀、烯丙基醋酸鈀、三烯丙基鈀、氯化 1,5-環辛二烯鈀(II)、氯化雙(三苯膦)鈀(II)、氯化(1,2-雙(二苯膦基)乙烷)鈀(II)。當使用鹵化鈀類時則於反應中需要加入活化劑，因為自由態的鹵離子會抑制調節聚合反應。因此較佳地為使用具有有機陰離子的鈀(II)鹽類，例如醋酸鈀或乙醯乙酸鈀。鈀(0)錯合物之實例包括鈀與磷、氮或砷施主原子之錯合物類；鈀與炔、烯及二烯的錯合物類。磷配位基的實例有膦類、亞磷酸鹽類、亞膦酸鹽類或次膦酸鹽類(phosphinites)；而氮配位基的實例有胺類、腈類及吡啶類。特定的實例有四(三苯膦)鈀(0)、三(二亞苄基丙酮)二鈀(0)及雙(1,5-環辛二烯)鈀。

所使用的調節聚合觸媒量則依其活性而定。原則上，可使用任何量的能保證足夠反應速率的觸媒。在均相催化反

五、發明說明（8）

與觸媒一起存在於第一相中，而產物主要地存在於第二相中。

調節聚合觸媒可以活化形式導入製程中，但是經常較簡單地是使用在反應條件下會形成具催化活性的物種之前驅物。

調節聚合反應的程序通常可藉由將配位基加入至反應中而相當大地改善。因此可於配位基的存在下優良地進行本發明之方法的步驟 1。原則上，合適的配位基為可增加反應速率、改善形成化合物 II 之選擇性、增加觸媒的可作用壽命等。合適的配位基實例有包含一個或多個三價的磷、砷、銻或氮原子之化合物類。

磷配位基之實例有：

膦類，諸如三苯膦、三(對-甲苯基)膦、三(間-甲苯基)膦、三(鄰-甲苯基)膦、三(對-甲氧基苯基)膦、三(對-二-甲基胺基苯基)膦、三環己膦、三環戊膦、三乙膦、三(1-萘基)膦、三苄基膦、三正丁膦、三(第三丁基)膦、三(3-磺苯基)膦(金屬鹽)、雙(3-磺苯基)-苯基膦(金屬鹽)、(3-磺苯基)-二苯基膦(金屬鹽)；

亞磷酸鹽類，諸如三甲基亞磷酸鹽、三乙基亞磷酸鹽、三正丙基亞磷酸鹽、三異丙基亞磷酸鹽、三正丁基亞磷酸鹽、三異丁基亞磷酸鹽、三(第三丁基)亞磷酸鹽、三(2-乙基己基)亞磷酸鹽、三苯基亞磷酸鹽、三(2,4-二第三丁基-苯基)亞磷酸鹽、三(2-第三丁基)-4-(甲氧基苯基)亞

五、發明說明 (11)

下為固體之情況時，較佳地為加入溶劑。合適的溶劑包括脂肪、環脂及芳香烴類，例如 C_3-C_{20} -烷烴類、較低或較高的烷烴類 (C_3-C_{20}) 之混合物、環己烷、環辛烷、乙基環己烷、烯類及多烯類、乙烯基環己烯、1,3,7-辛三烯、從裂解器之 C_4 餾分來的 C_4 -烴類、苯、甲苯及二甲苯；極性溶劑類，諸如三級及二級醇類；醯胺類，諸如乙醯胺、二甲基乙醯胺及二甲基甲醯胺；腈類，諸如乙腈及苯基腈；酮類，諸如丙酮、甲基異丁基酮及二乙基酮及二乙基酮；羧酸酯類，諸如醋酸乙酯；醚類，諸如二丙基醚、二乙基醚、甲基第三丁基醚 (MTBE)、二甲基醚、甲基辛基醚、3-甲氧基辛烷、環氧己烷、四氫呋喃、茴香醚；乙二醇、二甘醇及聚乙二醇的烷基及芳基醚類；及其它極性溶劑類，諸如環丁砜、二甲基亞砜、碳酸亞乙酯及碳酸丙二酯。水亦可使用作為溶劑。該些溶劑可單獨地使用或以不同溶劑的混合物方式使用。

本發明之方法的步驟 1 可有利地在缺乏氧下進行，因為氧對觸媒系統的穩定性具有相反的作用。

調節聚合反應的進行溫度範圍從 10°C 至 200°C ，較佳地從 40°C 至 150°C ，特別佳地從 40°C 至 110°C 。反應壓力從 1 巴至 300 巴，較佳地從 1 巴至 120 巴，特別佳地從 1 巴至 64 巴及非常特別佳地從 1 巴至 20 巴。

對本發明之方法的目的來說，不需要在調節聚合作用中獲得完全的丁二烯轉換。丁二烯之轉換可從 5% 至 100%，

六、申請專利範圍

第 91102180 號「製造 1-辛烯之方法」專利案

(92 年 4 月 23 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種製造 1-辛烯的方法，其包含：

(1) 使基於調聚劑中每莫耳的活性氫原子計為 0.001 莫耳至 10 莫耳的 1,3-丁二烯於選自週期表中過渡 VIII 族之過渡金屬之調節聚合觸媒的存在下、在 10°C 到 600°C 之溫度範圍內與式 H-X-Y-H 之調聚劑起反應，以形成式 $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$ 之調聚物，其中 X 為 O、N、S 或 P；且 Y 為 C、N 或 Si；且 X 及 Y 可依其價數而定進一步承載一些取代基；

其中在 X 及 / 或 Y 上的取代基為氫、具有 1-8 個碳原子的烷基、具有 6-12 個碳原子的芳基及 / 或雜芳基，其中該些取代基可相同或不同，且可依次由烷基、芳基、-F、-Cl、-Br、-I、-CF₃、-OR、-COR、-CO₂R、-OCOR、-SR、-SO₂R、-SOR、-SO₃R、-SO₂NR₂、-NR₂、-N=CR₂、-NH₂ 取代，其中 R=H 或一種經取代或未經取代而具有 1 至 10 個碳原子之脂肪或芳香烴；

(2) 氫及均相氫化反應觸媒、或者是氫及非均相的氫化反應觸媒存在下、於 0°C 到 400°C 之溫度範圍進行氫化反應，以使該調聚物形成式 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$ 之 1-取代的 2-辛烯；及

(3) 於 100°C 到 800°C 之溫度範圍以及在 0.05 到 300 巴

六、申請專利範圍

- 之壓力範圍分解該 1-經取代的 2-辛烯以獲得 1-辛烯。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中所使用的調聚劑可為單醇、雙醇、一級胺或二級胺。
 3. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中所使用的調聚劑為甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、烯丙基醇、正丁醇、異丁醇、辛醇、2-乙基己醇、異壬醇、苄醇、環己醇、環戊醇、或 2,7-辛二烯-1-醇、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、1,3-丁二醇或 α -羥基乙酸酯。
 4. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中所使用的調聚劑為甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、2,7-辛二烯胺、十二烷胺、乙二胺、六亞甲二胺、二甲基胺、二乙胺、N-甲基苯胺、雙(2,7-辛二烯基)胺、二環己胺、甲基環己基胺、吡咯啉、哌啉、嗎福啉、哌啶或六亞甲基亞胺。
 5. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中於步驟(1)中尚未反應之調聚劑可回收，且可將其送回步驟(1)。
 6. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中使用鈀作為步驟(1)中之觸媒金屬。
 7. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中使用一種包含三價的磷、砷、銻或氮原子之化合物作為步驟(1)中之配位基。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中使用膦、亞磷酸鹽、亞膦酸鹽或次膦酸鹽作為步驟(1)中之配位基。
9. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中於步驟(1)中額外地使用一種鹼。
10. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中步驟(1)的該調節聚合觸媒可回收，且可將其全部或部分地送回製程。
11. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中步驟(1)的調節聚合觸媒不送回步驟(1)。
12. 如申請專利範圍第 1 項中之製造 1-辛烯的方法，其中在步驟(2)中使用一種包含銅、鉻及 / 或週期表的過渡 VIII 族之過渡金屬的氫化觸媒。
13. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中將於步驟(1)中形成而為副產物的 1,3,7-辛三烯全部或部分地於步驟(2)中氫化。
14. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中將於步驟(1)中所獲得而為副產物之於 3 位置處經取代的 1,7-辛二烯全部或部分地在步驟(2)中氫化。
15. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中步驟 3 的分解於 150°C 至 600°C 的溫度範圍下進行。
16. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中在步驟(3)之分解進料中存在少於 5%的 C₈-烴類。

六、申請專利範圍

17. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中於 1 位置處經取代的 2-辛烯在步驟(3)中僅有部分地轉換。
18. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中將未反應的於 1 位置處經取代之 2-辛烯從步驟(3)輸出的剩餘組分中分離，且將其全部或部分地再循環至步驟(3)。
19. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中將於 1 位置處經取代的 2-辛烯再循環到在步驟(2)之前的純化步驟中。
20. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中該分解產物 IV 由在分解期間、在分解後或在從製程的步驟(3)來之產物部分或完全分離後利用氫直接地氫化。
21. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中在步驟(3)中，分解以獲得 1-辛烯的製程可與將 1-辛烯和從起始材料形成的分解產物 IV 之分離製程同時地進行。
22. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中步驟(3)中的分解可於水或水蒸氣之存在下進行。
23. 如申請專利範圍第 1 項之製造 1-辛烯的方法，其中步驟(3)中的分解可於選自銅、鈷和週期表中過渡 VIII 族之過渡金屬之觸媒的存在下進行。