



109年國家化學物質管理政策綱領及行動方案成果研討會

# 綠色化學替代研發

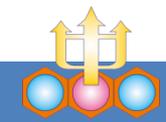
## 五碳化學品開發與應用



國家中山科學研究院化學研究所

江淑嬪 博士

中華民國109年11月11日





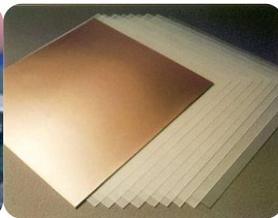
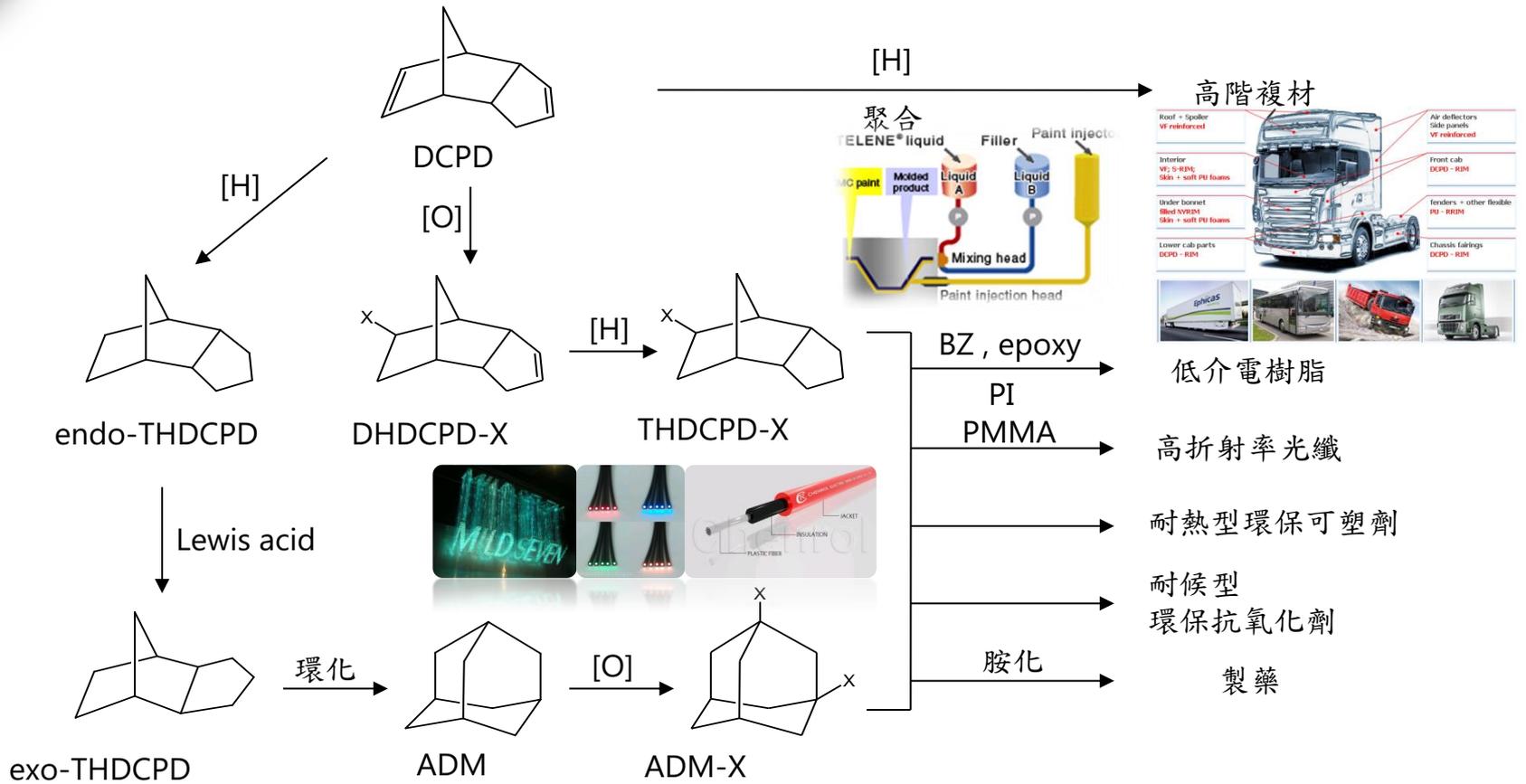
# 簡報大綱

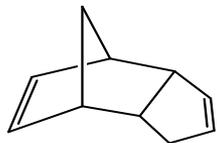
- 一、緣起
- 二、五碳計畫研發與技轉項目
- 三、研發過程面臨的困難
- 四、技術創新與技術突破
- 五、對國家貢獻





# 一、緣起





# 二環戊二烯 (Dicyclopentadiene)

## 環保署-第四類毒化物



### 十一、毒性資料

暴露途徑：皮膚、吸入、食入、眼睛

症狀：刺激、頭痛、頭昏眼花、皮膚炎、支氣管肺炎、肺炎

急毒性：

皮膚：1.經常或長期接觸可能刺激皮膚和導致皮膚發疹(皮膚炎)。 2.低毒性。

吸入：1.高濃度蒸氣會刺激眼睛、鼻子、喉嚨及肺。 2.會導致頭痛及頭昏眼花。 3.可能會麻醉和導致其它中樞神經系統的影響 4.可能導致肝的失調和損害。 5.可能導致腎的失調損害。 6.可能導致呼吸器官(肺)失調和損害。

食入：1.少量的液體因吞食或嘔吐倒吸入肺部可能導致嚴重的健康影響(如支氣管肺炎或肺炎)。 2.中度毒性。

眼睛：1.刺激；但不會損害眼睛組織。

LD50(測試動物、吸收途徑)：353mg/kg (大鼠，吞食)

LC50(測試動物、吸收途徑)：372-660ppm (大鼠，吸入)

20mg/24//H(兔子，皮膚)：造成中等刺激

500mg/24H(兔子，眼睛)：造成輕微刺激

# 危險

危害成分：二環戊二烯

危害警告訊息：

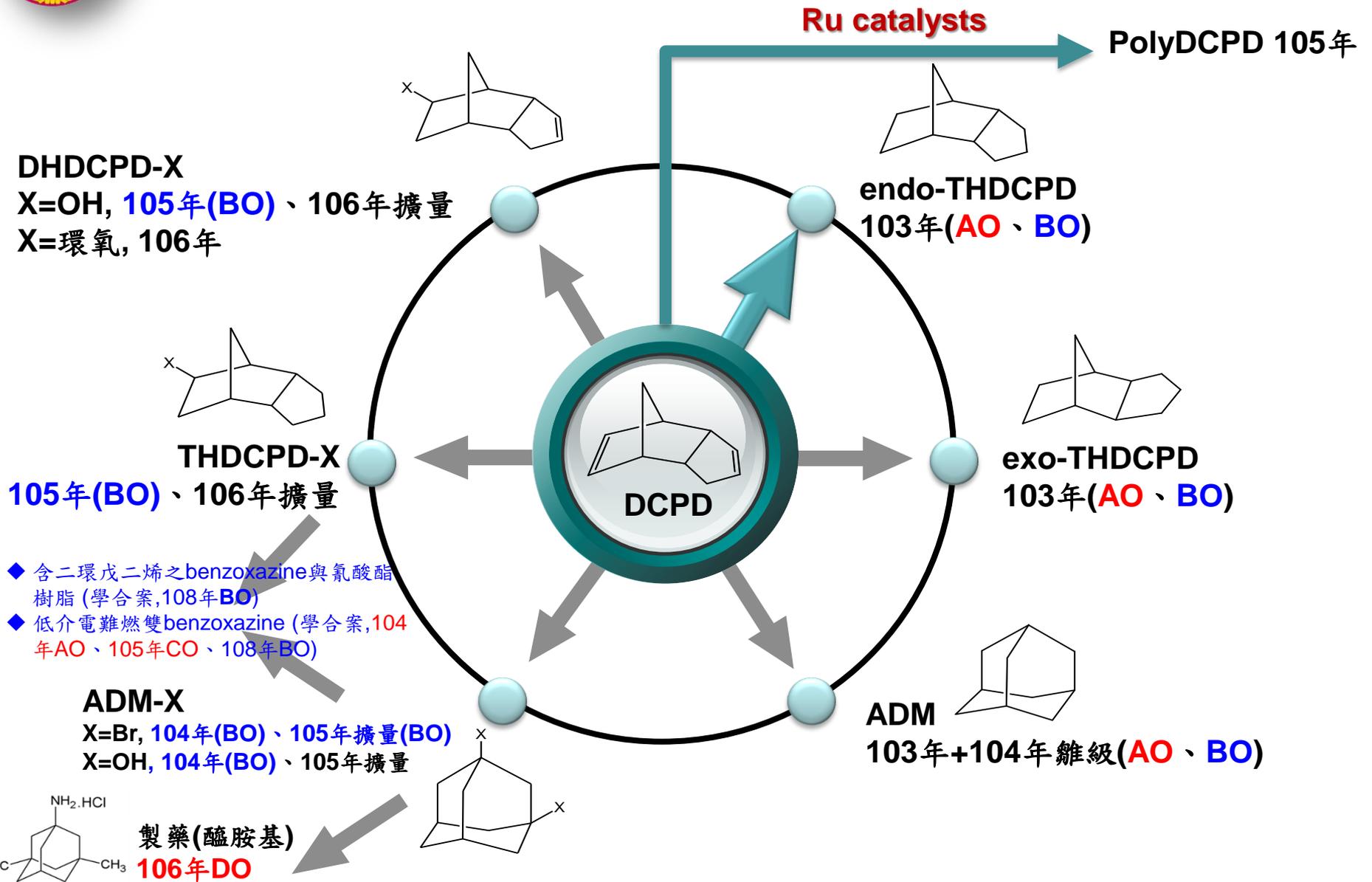
易燃液體和蒸氣  
吞食有害  
吸入致命  
造成皮膚刺激  
造成嚴重眼睛刺激  
長期或重複暴露可能會對器官造成傷害  
對水生生物有毒並具有長期持續影響

慢毒性或長期毒性：1.經常或長期皮膚接觸可能導致皮膚發疹(皮膚炎)。

IARC 將其列為 Group 3：無法判斷為人體致癌性



# 二、五碳計畫研發與技轉項目



- ◆ 含二環戊二烯之benzoxazine與氰酸酯樹脂(學合案,108年BO)
- ◆ 低介電難燃雙benzoxazine(學合案,104年AO、105年CO、108年BO)



# 雙環戊二烯衍生物開發與應用

(產品出海口)

雙環戊二烯  
(DCPD)

金剛烷  
(Adamantane)

JP-10

羥基

環氧基

PDCPD

羥基

羧基

胺基

烷基

高能燃油

抗氧化劑  
可塑劑  
壓克力光纖  
低介電樹脂

改質劑  
風力葉片

高階複材  
共聚物

抗氧化劑  
可塑劑  
壓克力光纖  
低介電樹脂

改質劑  
聚酯  
聚醯胺

藥物

絕緣材  
潤滑油

台○  
中○

李○  
雙○

長○  
上○

長○  
上○

李○  
雙○/臻○

雙○  
集○

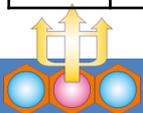
新○

長○



# C5計畫專利申請數量(1/2)

項次	專利名稱	專利性質	申請國家	申請案號	申請日期	申請進度
1	高產率金剛烷的製造方法	發明	中華民國	102137595	102/10/18	獲證日期:2015/02/21 獲證編號:I473784
2	含二環戊二烯之氧代氮代苯并環己烷與氰酸酯樹脂共聚物及其製備方法	發明	中華民國	103118892	103/5/30	獲證日期:2016/03/21 獲證編號:I526498
3	Crosslinkable Polysiloxane Molecule	發明	美國	14/546076	103/11/18	獲證日期:2016/03/29 獲證編號:US9296865B1
4	主鏈含金剛烷高分子型氧代氮代苯并環己烷製備與應用研究	發明	中華民國	104138860	104/11/24	獲證日期:2017/03/11 獲證編號:I573813
5	二次非線性光學環氧樹脂寡聚物、發色基團及包含該寡聚物之交聯層狀二次非線性光學奈米複合材料的製造方法	發明	中華民國	105103908	105/2/5	獲證日期:2018/11/11 獲證編號:I640550
6	含金剛烷結構之雙胺單體與其聚醯亞胺衍生物	發明	中華民國	105125086	105/8/8	獲證日期:2017/03/11 獲證編號:I573780
7	含金剛烷樹枝狀高分子形狀記憶聚胺基甲酸酯及其製備方法	發明	中華民國	105129682	105/9/13	獲證日期:2018/01/21 獲證編號:I612070
8	Polymeric Benzoxazine Resin Structure With Adamantane-containing Main Chain	發明	美國	15/207521	105/7/12	獲證日期:2017/04/25 獲證編號:US9631053B1
9	Epoxy Resin Oligomer With Second Order Nonlinear Optical Properties, Chromophores, and Method of Manufacturing the Oligomer-containing Crosslink Layered Epoxy/MMT Composite Material With Second Order Nonlinear Optical Properties	發明	美國	15/205083	105/7/8	獲證日期:2018/03/06 獲證編號:US9908844B1
10	含五碳環衍生物聚胺酯之製備方法	發明	中華民國	106126996	106/08/10	獲證日期:2018/12/11 獲證編號:I643843
11	含五碳環衍生物聚胺酯之製備方法	發明	美國	15/828,457	106/12/01	獲證日期:2020/06/19 獲證編號:US10654965B2
12	具低介電與難燃性之雙環戊二烯衍生物聚醚開發與應用	發明	中華民國	106126994	106/08/10	獲證日期:2018/06/01 獲證編號:I625346
13	具低介電與難燃性之雙環戊二烯衍生物聚醚開發與應用	發明	美國	15/826,861	106/11/30	獲證日期:2020/07/14 獲證編號:US10711103B2
14	高導熱複合材料之製備方法	發明	中華民國	100120279	100/6/10	獲證日期:2017/05/03 獲證編號:I586520
15	含金剛烷樹枝狀高分子形狀記憶聚胺基甲酸酯及其製備方法	發明	中華民國	105129682	105/09/13	獲證日期:2018/01/21 獲證編號:I612070





# C5計畫專利申請數量(2/2)

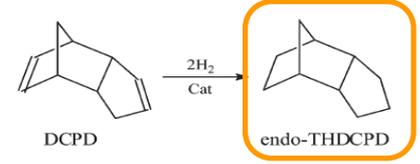
項次	專利名稱	專利性質	申請國家	申請案號	申請日期	申請進度
16	含環戊二烯聚醯亞胺氣體分離膜材質開發	發明	中華民國	107114243	107/04/26	獲證日期:2019/06/01 獲證編號:I 660983
17	含雙環戊二烯結構之活性聚酯及其低介電環氧樹脂固化物	發明	中華民國	107114239	107/04/26	獲證日期:2019/05/01 獲證編號:I 658060
18	製備含五碳環氧氮苯并環己烷聚胺酯阻尼材料	發明	中華民國	108112411	108/04/08	獲證日期:2020/06/01 獲證編號:I 694988
19	含奈米碳纖維雙環戊二烯複合材料開發	發明	中華民國	108120645	108/04/08	獲證日期:2020/06/11 獲證編號:I 695861
20	Copolymer of DCPD-Containing Benzoxazine(DCPDBZ) and Cyanate Ester Resin, and Method of Manufacturing the Copolymer	發明	美國	14/546481	103/11/18	獲證日期:2016/04/26 獲證編號:US9321889B1
21	二次非線性光學環氧樹脂寡聚物、發色基團及包含該寡聚物之交聯層狀二次非線性光學奈米複合材料的製造方法	發明	美國	15/205,083	105/2/5	獲證日期:2018/03/06 獲證編號:US 9,908,844 B2
22	以雙環戊二烯製備新型五碳環異質雙官能基之環氧單體及具有環氧基側鏈聚五碳環高分子寡聚物	發明	中華民國	109113980	109/04/27	<input checked="" type="checkbox"/> 未領證: <input checked="" type="checkbox"/> 審查中
23	開環移位聚合反應之新型鈮金屬錯合物	發明	中華民國	109109713	109/03/20	<input checked="" type="checkbox"/> 未領證: <input checked="" type="checkbox"/> 審查中
24	一種由雙環戊二烯衍生高性能碳纖維複合材料之製備方法	發明	中華民國	109111576	109/04/01	<input checked="" type="checkbox"/> 未領證: <input checked="" type="checkbox"/> 審查中

面向	成果與效益
產出(output)	國內外專利申請24件、獲得21件、專利授權3件。
績效(outcome)	總額超過仟萬元的技術移轉案，業者有AO、BO、CO...等12家公司。
具體產業效益(impact)	建立我國之相關專利技術與實際試產之能量，技術移轉國內相關化工產業，奠立後續金剛烷與官能基衍生物製程自主化之基礎。定期舉辦「五碳化學品」研討會與座談會，共有超過40家石化廠商參加與共享研發成果與產業推廣。





# 雙環戊二烯氫化反應



本研究使用高壓釜反應器建立與發展新穎負載式合金觸媒製程技術，縮短反應操作條件(時間、溫度、壓力)、簡化製程降低設備成本與工業放大設計，應用於雙環戊二烯(DCPD)氫化成內向-四氫雙環戊二烯(endo-THDCPD)製程技術，提高內向-四氫雙環戊二烯主產物之產率，以利於高能燃油JP-10、金剛烷及其衍生物應用之後續研究進行。

- (1).完成負載式合金觸媒研製。
- (2).實驗室級氫化反應指標壓力 $\leq 260$  psig、溫度 $\leq 160^\circ\text{C}$ 、時間 $\leq 6\text{hr}$ ，產率 $\geq 90\%$ 。
- (3).建立Batch級規格1公升氫化反應器試製能量，內向-四氫雙環戊二烯產量500公克。

Catalysts	第一段氫化			第二段氫化			Yield (%) Endo-TH DCPD
	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Press (psig)	Time (hr)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Press (psig)	Time (hr)	
商售 Raney Ni (8倍自製觸媒量)	100	280	2	180	280	4	96.2
自製 NiB/SiO <sub>2</sub>	100	160	5	—	—	—	88.9
自製 PdNiB/SiO <sub>2</sub>	100	160	5	—	—	—	94.0



Endo-THDCPD: endo-tetrahydrodicyclopentadiene.  
Dicyclopentadiene = 1L



# ➤ 突破關鍵技術提升觸媒使用壽命

## ◆ 觸媒重複使用壽命探討

Catalyst	Conv.	Selectivity (%)		
		3,4-DH DCPD	8,9-DH DCPD	Endo-TH DCPD
<b>Raney Ni 商售</b>	(%)			
RUN-01	17.7	11.4	81.9	6.7
RUN-02	8.4	20.0	74.8	5.2
RUN-03	4.1	34.1	62.9	3.0

綠色化學

Catalyst	Conv.	Selectivity (%)			Yield (%)
		3,4-DH DCPD	8,9-DH DCPD	Endo-TH DCPD	
<b>NiB/SiO<sub>2</sub> 自製</b>	(%)				Endo-TH DCPD
RUN-01	99.4	0.0	0.8	99.2	98.6
RUN-02	99.4	0.0	0.8	99.2	98.6
RUN-03	99.4	0.0	0.8	99.2	98.6
RUN-04	99.3	0.1	3.6	96.3	95.7
RUN-05	99.5	0.0	13.2	86.8	86.4
RUN-06	99.5	0.1	18.1	81.8	81.4
RUN-07	99.4	0.0	23.9	76.1	75.6
RUN-08	99.5	0.0	32.4	67.6	67.3



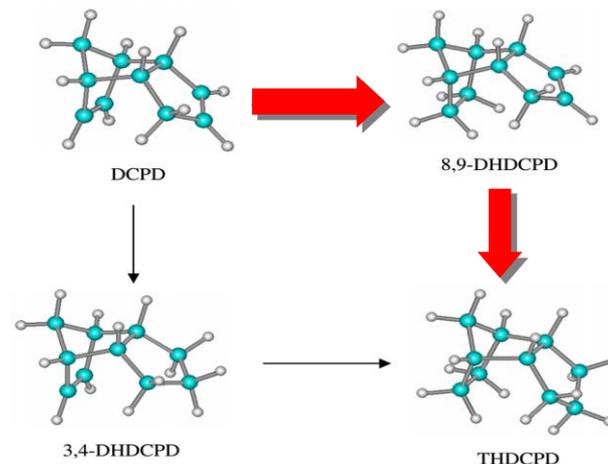
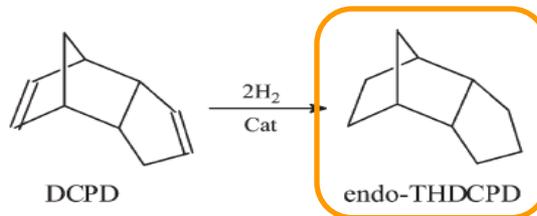
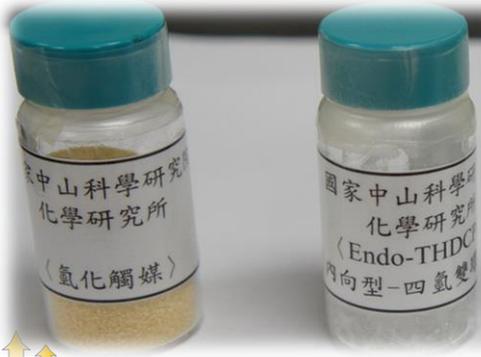
# ➤ 突破關鍵技術 延長觸媒保存期限

綠色化學

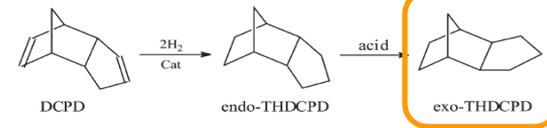
## ◆ 觸媒保存壽命探討

Catalyst	Conv. (%)	Selectivity (%)			Yield (%)
		3,4-DH DCPD	8,9-DH DCPD	Endo-TH DCPD	Endo-TH DCPD
NiB/SiO <sub>2</sub>	(%)				
保存一天	100	0.0	3.5	96.5	96.5
保存四個月	100	0.0	3.4	96.6	96.6

3,4-DHDCPD: 3,4-dihydrodicyclopentadiene,  
 8,9-DHDCPD: 8,9-dihydrodicyclopentadiene,  
 Endo-THDCPD: endo-tetrahydrodicyclopentadiene.



# JP-10 高能燃油



## AO公司

- 擁有上游原料製造能力
- 異構化反應之酸性離子液體研發經驗及相關專利

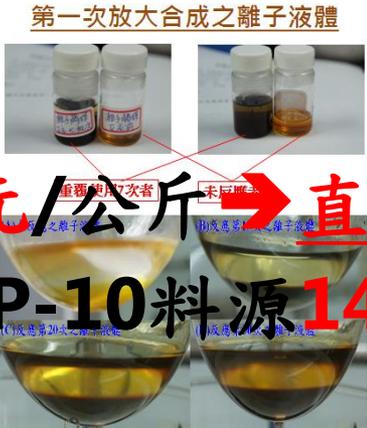
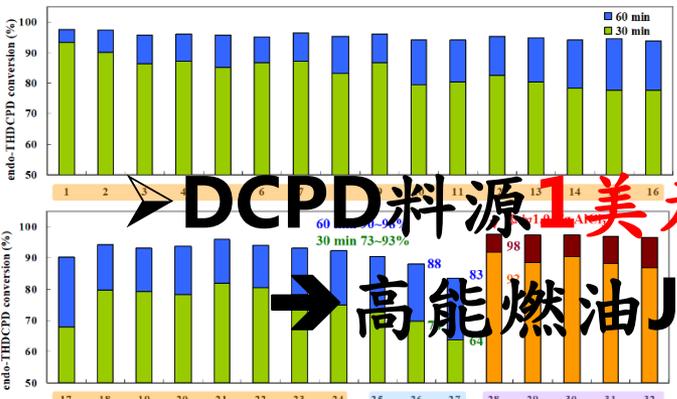
## 中科院化學所

- 擁有全套JP-10製程經驗與設備
- 具有將實驗室製程放大至試驗工廠與大型工廠之經驗與能力

綠色化學

完成離子液體觸媒於**10公升級反應器**中進行異構化反應，並於**重複11次反應**後轉化率仍**超過90%**。

➤ 突破關鍵技術離子液體使用壽命由**3次**提升至**32次**以上。



No.	Conversion (%) of JP-10 離級製程		
	1 h	2 h	3 h
B02-01	98.78		
B02-02	97.84	98.69	98.76
B02-03	97.86	98.51	
B02-04	98.74		
B02-05	98.52		
B02-06	98.74		
B02-07	98.52		
B02-08	98.60		
B02-09	98.60		
B02-10	98.49		
B02-11	98.66		

The reactant was purified by silica gel treatment.



# 異構化合成金剛烷

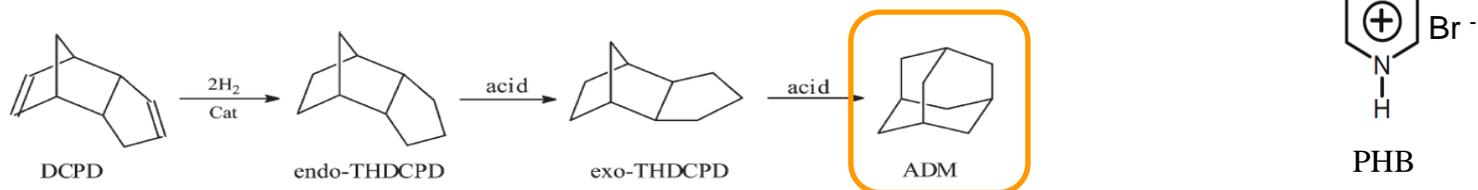


金剛烷可以藉由以內向-四氫雙環戊二烯或是外向-四氫雙環戊二烯為反應物，在適當的離子液體觸媒環境中，經異構化反應而獲得。離子液體觸媒的選用影響著反應物的轉化率或金剛烷的產率，一般用於異構化反應的離子液體觸媒是以不同的四級銨鹽配合氯化鋁研製而成，金剛烷開發初期以單獨的氯化鋁為主，本研究應用功能性離子液體觸媒，研製出較高產率的金剛烷，建立離子液體觸媒製備能量。

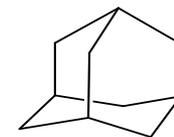
- (1). 完成高產率金剛烷之離子液體觸媒研製。
- (2). 實驗室級異構化反應時間 < 4 小時，反應溫度 < 80°C，金剛烷產率 > 50%。
- (3). 建立 Batch 級規格 1 公升異構化反應器試製能量，完成高產率金剛烷產量 10~50 公克。

Reactant time	Conversion (%)	Selectivity (%)			Yield of ADM (%)
		ADM	Decalin	Other	
1 h	72.06	80.45	14.83	4.72	57.97
3 h	75.46	82.65	13.89	3.46	62.37
4 h	83.67	85.96	11.05	2.99	71.92

<sup>a</sup> Reaction condition : IL = (PHB+AlBr<sub>3</sub>), 中華民國發明專利 I 473784。



# 金剛烷離級製程



ADM

金剛烷開發初期以氯化鋁為主，初期研究以功能性離子液體觸媒研製出較高產率的金剛烷，建立離子液體觸媒製備能量。對於化工擴量製程將考量整體成本問題，因此進行有效的系統規劃。應用酸性離子液體觸媒或改良式三氯化鋁技術應用於在異構化反應中，可獲得較高的轉化率或產率。

- (1).完成高產率金剛烷之離子液體觸媒研製。
- (2).擇優建立金剛烷離級製程10~15公升反應器試製能量，金剛烷產量50~250公克。
- (3).金剛烷產物規格指標：產率 $\geq 50\%$ 、純度 $\geq 95\%$ 。



- ◆ 完成改良式金剛烷合成法：三氯化鋁、endo-TCD、助催化劑、二段式反應，金剛烷粗產率可達60%以上，經再結晶可獲得純品50%以上。

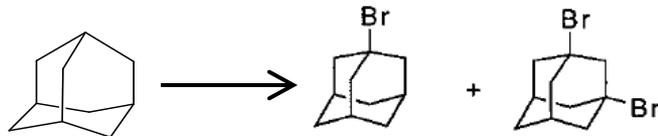


➔ 金剛烷化工級 **25** 美元/公斤  
➔ 金剛烷試藥級 **690** 美元/公斤  
(某公司報價)



金剛烷成品

# 溴化金剛烷



本研究進行以液溴與金剛烷進行溴化反應合成金剛烷溴化衍生物之無機(非)金屬觸媒技術之可行性與反應條件評估。金剛烷為分子結構對稱的籠狀烴，反應活性低，國內外文獻多以液溴當作溴化試劑，本研究在此前提之下，篩選合適的無機(非)金屬觸媒朝較溫和反應條件：縮短反應時間、降低反應溫度。

- (1).縮短反應時間 $\leq 6\text{hr}$ 、降低反應溫度。
- (2).篩選適當無機(非)金屬觸媒及降低金屬觸媒用量。
- (3).合成金剛烷溴化衍生物產率 $\geq 70\%$ 。
- (4).建立實驗室級規格500毫升反應器試製能量，金剛烷溴化衍生物產量10~50公克。

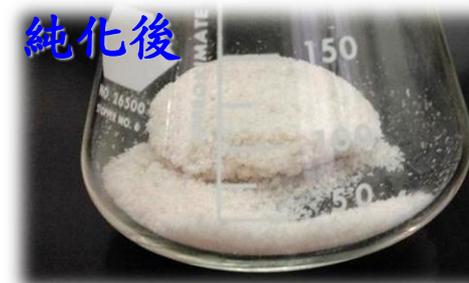
Batch	Conversion (%)	Selectivity (%)		Yield of ADM-Br (%)	ADM-Br 純品產量
		ADM-Br	Other		
50mL	99.59	92.27	7.73	91.89	---
500mL	95.74	91.55	8.45	87.64	31.13g

Reaction condition : Br<sub>2</sub>/ADM.

純化前



純化後



➔1-溴金剛烷**1,810**美元/公斤

➔1,3-二溴金剛烷**27,040**美元/公斤

(某公司報價)

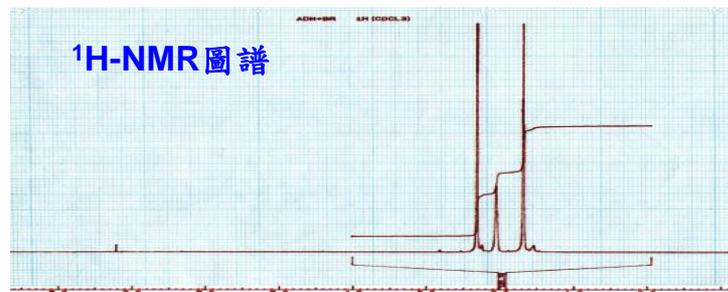


# 溴化金剛烷離級製程

建立離級製程**12公升反應器**試製能量，1-溴金剛烷產量1公斤/批次，產品規格指標：  
**1-溴金剛烷粗產率82~88%，純度皆>97%。**



溴化金剛烷粗成品



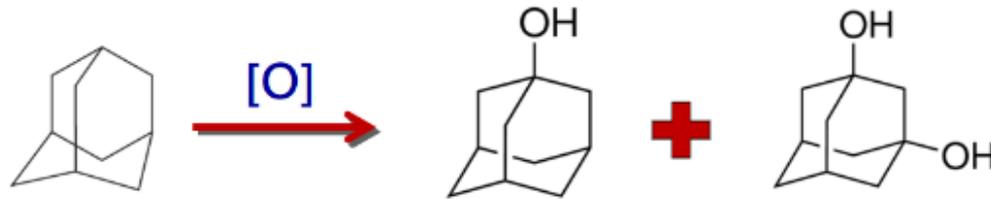
➔1-溴金剛烷**1,000**美元/公斤(工業級)



# 金剛烷羥化衍生物

建立金剛烷羥化衍生物之可行性與反應條件評估，進行金剛烷羥化衍生物實驗室級製程技術能量及製程純品技術。金剛烷醇產品規格指標：產率 $\geq 70\%$ 、純度 $\geq 95\%$ 。

## 直接氧化法



## 溴化水解法

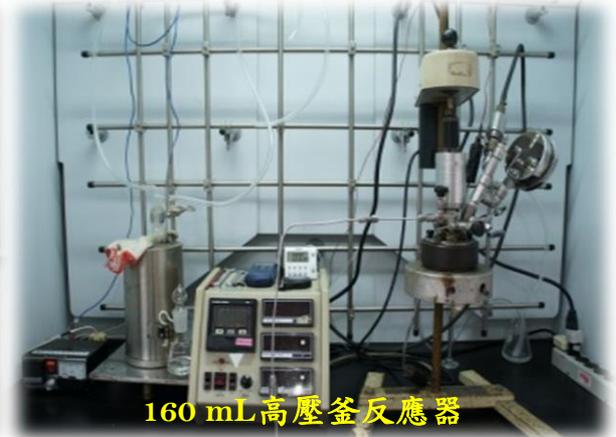
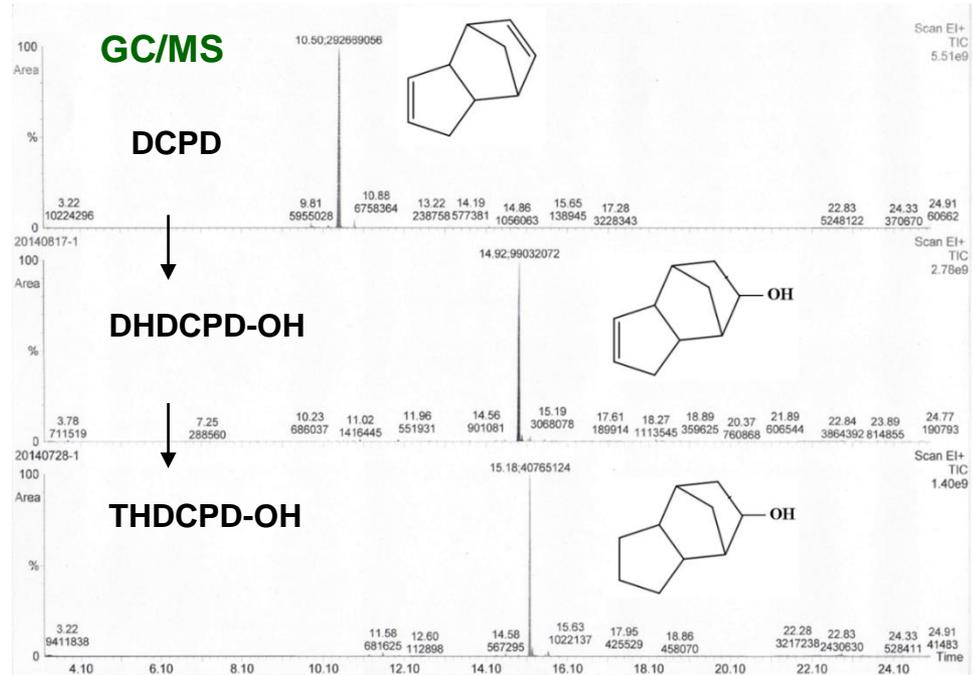


製備方法	優點	缺點
直接氧化法	避免使用液溴、步驟較少。	產物選擇率低、產物較複雜。
溴化水解法	產物選擇率高。	需要先進行溴化反應。

# 雙環戊二烯羥化與氫化

## 技術突破點：

以30%有機酸濃度合成雙環戊二烯羥化衍生物，於107°C反應2.5小時，可得雙環戊二烯羥化衍生物產率為96%；使用負載式觸媒經氫化反應後，可獲得羥基雙環戊烷產率為94.8%。



➔ 羥基雙環戊烯 **2,219** 美元/公斤

➔ 羥基雙環戊烷 **11,997** 美元/公斤



# 含五碳環低介電樹脂開發

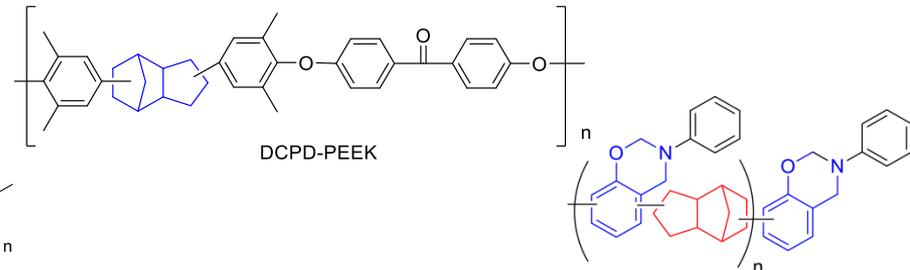
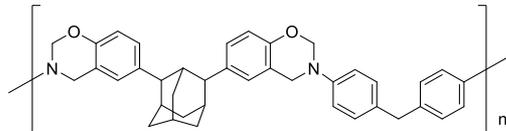
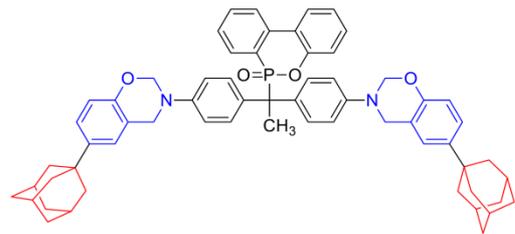


## 產品應用

- 應用於固化商用環氧樹脂或氰酸酯，將能大幅降低介電常數，並同時提升耐熱性、耐燃性、機械性質與尺寸安定性。
- 於難燃高分子基材與電子封裝材上，基板與封裝樹脂產業。
- 潛在客戶：電子產業(基板)

## 專利

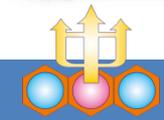
- 低介電難燃benzoxazine樹脂開發：  
美國 8648164B2 中華民國I 426122號
- 含二環戊二烯之benzoxazine與氰酸酯樹脂共聚物開發：  
美國 9321889B1、中華民國I 526498號
- 主鏈含金剛烷高分子型氧代氮代苯并環己烷開發：  
美國 9631053B1、中華民國I 573813號
- 含金剛烷結構的雙胺單體與衍生物開發：  
：中華民國I 573780號
- 含雙環戊二烯結構之高頻通訊用低介電材開發：  
美國申請案號15/826861、中華民國I 625346號
- 含DCPD結構之活性聚酯及其低介電環氧樹脂固化物開發：  
：中華民國I 658060號





# 三、研發過程面臨的困難

項目	研發困難
1. 料源	當時國內無現有DCPD料源，國外產品價格昂貴且產品參差不齊。政府推動石化轉型，但是環評難通過。經濟與環保無法並存!!
2. 技術	產品突破非單一技術!! 氫化、異構化、環化、衍生化、酸化...等
3. 廠商認可	研發產品必須國內廠商認可! 否則計畫將面臨現況結案。
4. 產業串連	協助經濟部輔導廠商建立技術交流平台。





# 四、技術創新與技術突破



綠色化學

- 突破關鍵技術提升觸媒使用壽命與保存期限
- 突破關鍵技術離子液體使用壽命由3次提升至32次以上
- **DCPD料源1美元/公斤 → 直接轉換成燃料燒掉!!**

➔ 高能燃油JP-10料源14美元/公斤

➔ 金剛烷化工級25美元/公斤

➔ 金剛烷試藥級690美元/公斤

➔ 1-溴金剛烷1,810美元/公斤

➔ 1,3-二溴金剛烷27,040美元/公斤

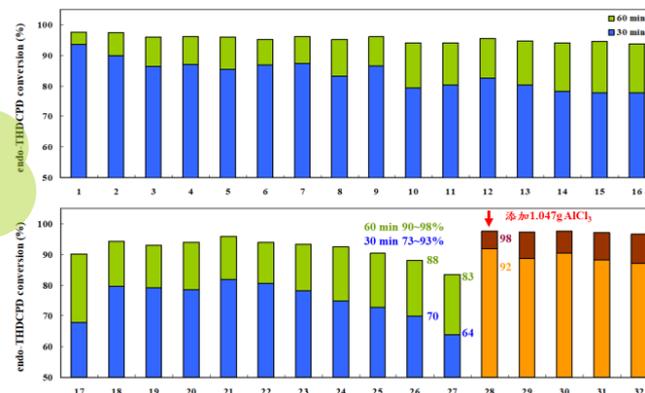
➔ 羥基雙環戊烯2,219美元/公斤

➔ 羥基雙環戊烷11,997美元/公斤

➔ **金剛烷鉍500美金/公克**



JP-10離子液體觸媒使用壽命





## 五、對國家貢獻

- 國家推動石化高值化政策
- 協助國內業者轉型與上下游產業整合
- 國內台塑公司DCPD料源自主/年產能6.7萬噸
- 低價品轉換成高價品
- 列管毒化物經衍生生化降解成一般化學品(環境安全)
- 經濟部投資8年科專計畫(103-110年)
- 委託研究總經額超過仟萬元
- 榮獲「第14屆國家新創獎」
- 榮獲「第1屆綠色化學應用及創新獎」
- 榮獲四次法人科專成果「優良計畫獎」
- 台北國際發明展金牌獎
- 非凡電視新聞、工商日報、經濟日報、聯合晚報「五碳化學品產值」上看10億元。





108年度經濟部科專首長策略會議  
暨法人科專成果表揚頒獎典禮

科專各法人執行團隊合影  
(工研院材化所、中科院化學研究所、紡織所、金屬中心、塑膠中心)

恭喜本所獲得「第1屆綠色化學應用及創新獎」

行政院環保署(毒物及化學物質局)  
舉辦「第1屆綠色化學應用及創新獎」  
頒獎典禮已於4月17日圓滿完成。本所  
獲頒全國團體績優獎，由理研室張子  
敬署長親自頒獎。

活動中，本所所長向環  
保署署長介紹本所綠色化學  
之研發成果，及本所對於拓  
展民眾適用綠色產品之戰力，  
獲環保署長肯定。

本所相關研發產品如：  
毒化物之綠色應用創新(高值五成  
化學品、電子及塑膠標標)及化  
學防護、除污設備之開發(假型消  
毒器、學習式自動消毒器)。

化學所全體同仁 敬賀



FINANCIAL REPORT  
歐元期遠 1.1882  
歐元期遠 1.4885

"五碳化學品"衍生物 產值上看10億元  
慶富國海 慶富預付款保證11月底若不展延 將面臨違約





# 恭請指教

## Thank you for your attention.



(工研院、中科院、紡織所、金屬中心、塑膠中心、鞋技中心)