



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 102596408 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201180004345. 9

(22) 申请日 2011. 01. 28

(30) 优先权数据

2010103074 2010. 01. 29 RU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/RU2011/000049 2011. 01. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/093748 RU 2011. 08. 04

(73) 专利权人 开放型股份公司 “希布尔控股”

地址 俄罗斯联邦圣彼得堡

(72) 发明人 铁木尔·米哈伊洛维奇·西尔伯施泰因

马克西姆·弗拉基米罗维奇·利普斯基赫

阿列克谢·亚历山德罗维奇·诺西科夫

乔治·维克托罗维奇·涅岑

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 蔡胜有

(51) Int. Cl.

B01J 31/22(2006. 01)

B01J 37/04(2006. 01)

B01J 37/34(2006. 01)

C08F 10/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1064367 C, 2001. 04. 11,

US 2009233005 A1, 2009. 09. 17,

CN 101547944 A, 2009. 09. 30,

US 5786431 A, 1998. 07. 28,

RU 2169167 C1, 2001. 06. 20,

RU 2299096 C2, 2007. 05. 20,

GB 1530445 A, 1978. 11. 01,

US 5719095 A, 1998. 02. 17,

审查员 贺丽君

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

用于烯烃的(共-)三聚和烯烃低聚物的  
(共-)聚合的催化剂体系和方法

(57) 摘要

本发明涉及由通过烯烃单体的三聚反应产生的烯烃低聚物制备聚合物和共聚物的领域。本发明公开了一种方法,该方法包括借助于使用 UHF 照射以活化三聚催化剂体系的个别组分而制得的三聚催化剂体系来产生烯烃低聚物。使用经如此改进而具有提高的活性的三聚催化剂体系可以提高自乙烯或其他烯烃单体产生烯烃低聚物的效率,尤其是在低的乙烯压力下。然后将如此产生的烯烃低聚物用本领域已知的方法聚合或共聚合。技术效果在于提高产生烯烃低聚物的效率,这样的烯烃低聚物然后被用在聚合或共聚合反应中。

1. 一种制备用于烯烃单体的三聚或共-三聚反应的催化剂体系的方法,所述方法包括混合铬源化合物、含氮配体和烷基铝,其特征在于,在制备所述催化剂体系时,使所述烷基铝暴露于微波辐射。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述微波辐射的频率在0.2-20GHz 范围内选择,并且所述烷基铝暴露于所述微波辐射的持续时间为0.5-20 分钟。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述微波辐射的频率为2.45GHz。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含氮配体包含吡咯环。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述含氮配体为2,5-二甲基吡咯。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烷基铝为三烷基铝。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述三烷基铝为三乙基铝。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在制备三聚或共-三聚催化剂时,还加入式为 $R_mX_n$ 的卤化物源,其中R为有机或无机基团,X为氟、氯、溴或碘, $n > 0$ ,并且 $m+n > 0$ 。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,R为铝、硅、锗、氢、硼、锂、锡、镓、铟、铅或其混合物。

10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,R为烃基或金属-有机基团。

11. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述卤化物为二乙基氯化铝、乙基二氯化铝或无水氯化铝。

12. 根据权利要求8-11中的任一项所述的方法,其特征在于,在将所述烷基铝与催化剂混合物的其他组分混合之后使所述烷基铝暴露于微波辐射。

13. 根据权利要求8-11中的任一项所述的方法,其特征在于,在将所述烷基铝和所述卤化物源的混合物与所述铬源和所述含氮配体混合之前,使所述烷基铝和所述卤化物源的混合物暴露于微波辐射。

14. 根据权利要求8-11中的任一项所述的方法,其特征在于,在将所述烷基铝与所述卤化物、所述铬源和所述含氮配体混合之前,使所述烷基铝暴露于微波辐射。

15. 根据权利要求8-11中的任一项所述的方法,其特征在于,相对于基于元素铬计算的每1mol 所述铬源,所制得的三聚或共-三聚催化剂体系包含:1-50mol 所述含氮配体、基于元素铝计算的1-300mol 所述烷基铝和基于元素卤素计算的1-150mol 所述卤化物源。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,相对于基于元素铬计算的每1mol 所述铬源,所制得的催化剂体系包含:1mol 到15mol 所述含氮配体、基于元素铝计算的5mol 到100mol 所述烷基铝和基于元素卤素计算的1mol 到20mol 所述卤化物源。

17. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述方法在无氧且无水的条件下进行。

18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,所述铬源和所述含氮配体在加入所述烷基铝之前混合。

19. 一种用于包含2-30个碳原子的烯烃单体的三聚或共-三聚反应的催化剂体系,其包含铬源、含氮配体、经微波照射的烷基铝以及任选的卤化物源。

20. 根据权利要求19所述的催化剂体系,其特征在于,所述烯烃单体包含2-6个碳原子。

21. 一种在分子中具有2-30个碳原子并且具有至少一个末端烯属双键的烯烃单体的三聚或共-三聚方法,其特征在于,所述方法包括在根据权利要求19所述的催化剂体系或

通过根据权利要求 1 所述的方法制备的催化剂体系的存在下三聚或共 - 三聚的阶段。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其特征在于,所述烯烃单体为乙烯、1- 丁烯、1- 己烯或其混合物。

23. 一种烯烃低聚物的聚合或共聚合方法,其特征在于,烯烃低聚物通过根据权利要求 21 或 22 所述的方法在分子中具有 2-30 个碳原子并且具有至少一个末端烯属双键的烯烃单体的三聚或共 - 三聚反应中产生。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,在所述聚合反应之前从所述三聚或共 - 三聚反应的反应混合物中分离出在所述三聚或共 - 三聚反应中形成的一种或更多种烯烃低聚物。

25. 根据权利要求 23 或 24 所述的方法,其特征在于,加入具有 2-6 个碳原子的烯烃单体以与所述烯烃低聚物共聚合。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述烯烃单体为乙烯、丙烯、1- 丁烯或 1- 己烯。

27. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,所述烯烃低聚物的聚合或共聚合反应与所述烯烃单体的三聚或共 - 三聚反应同时进行。

## 用于烯烃的（共-）三聚和烯烃低聚物的（共-）聚合的催化剂体系和方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃的聚合和共聚合以基于轻质烯烃单体例如乙烯制备有价值的聚合物产品如低密度线形聚乙烯、聚己烯等的领域。为此，使这类烯烃单体进行三聚反应 / （共-）三聚反应以产生烯烃低聚物用于其后续的聚合或共聚合。因此，本发明涉及烯烃的（共-）三聚方法中使用的催化剂或助催化剂的制备，并且涉及烯烃自身的（共-）三聚方法。

### 背景技术

[0002] 美国专利 6455648 公开了一种烯烃低聚催化剂体系及其制备方法，所述烯烃低聚催化剂体系包含：铬源、含吡咯的化合物、烷基金属和卤化物源，所述制备方法在四个实施方案中实施，这些实施方案的不同在于在惰性气氛中混合所述体系的组分的顺序。美国专利 6455648 还公开了一种通过使用所述基于铬的催化剂体系使烯烃低聚的方法，其中乙烯在约 51 巴的压力和 110℃ 的温度下进给。上述催化剂体系在乙烯低聚方法中的使用允许获得对三聚过程目标产物 1-己烯高达 96.4% 的选择性，以及对己烯部分中 1-己烯高达 99.6% 的选择性。基于液态反应产物计算，该体系的催化活性为 73,400g/(g Cr · 小时)。这样的催化剂体系的缺点在于低聚过程中形成副产物（包括癸烯），这导致目标产物选择性的降低并需要使用高温和高压。

[0003] 美国专利 6800702 公开了通过使用由铬盐  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 、式  $\text{R}_2\text{PN}(\text{Alk})\text{PR}_2$  的二磷腈配体（其中 R 为 2-甲氧基苯基，Alk 为甲基或另一烷基）和甲基铝氧烷 (MAO) 以 1 : 1 : 300 的 Cr : 配体 : MAO 比率形成的高活性催化剂体系使烯烃三聚的可能性。其允许低乙烯压力下的乙烯三聚反应以及所形成的烯烃低聚物的同时或后续聚合或共聚合。该三聚催化剂体系在 8 巴压力下的活性达到 175,300g/(g Cr · 小时)。所述方法的缺点在于使用大量过量的昂贵 MAO 试剂来制备所述催化剂体系以及使用昂贵的二磷腈化合物作为三聚催化剂体系的组分。因此，当基于所用铝的量重新计算在 20 巴压力下所取得的结果时，该催化剂体系在 8 巴压力下的活性为 1,125g/(g Al · 小时)。

[0004] 与本发明最接近的现有技术为专利 RU2104088 中公开的烯烃单体三聚和低聚以产生烯烃低聚物的方法，所述低聚物然后可被聚合和 / 或共聚合。根据该发明的催化剂体系由如下组分组成：铬盐，例如乙基己酸铬 (III)；吡咯化合物，例如 2,5-二甲基吡咯；烷基金属，优选烷基铝，例如三乙基铝 (TEA)；和任选地卤化物源含卤化合物，例如  $\text{GeCl}_4$  或  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 。所述催化剂体系的性质首先由其组成和初始组分（包括溶剂）的比率、其次由混合初始组分的方法限定。该专利还公开了烯烃三聚过程所得的烯烃低聚物与烯烃化合物随后或同时共聚合的可能性。根据该专利中提供的实施例，在 550psi 或 37.4 巴的乙烯压力和 80℃ 的温度下，最大催化剂活性为 66,400g/(g Cr · 小时)。Cr : Al 比率为 1 : 15。因此，基于铝的量计算的催化剂体系的比活性为 8,525g/(g Al · 小时)。但是，乙烯三聚过程需要较高的压力。虽然反应在低至大气压的显著较低压力下是可能的，但更优选使用不低

于 12 巴的乙烯压力；否则，反应的速率和催化剂体系的生产率将降至低水平。如从 Applied Catalysis A:General, 第 193 卷 (2000), 第 29-38 页中的文章已知的, 对于基于铬的催化剂体系, 三聚反应的速率与乙烯压力的平方成比例。因此, 在将压力从 37.4 巴降至 12 巴时, 催化活性将降低约 10 倍, 而在将压力降至 8 巴时, 催化剂活性将降低 21 倍, 即至约 400g/(g Al · 小时)。上面的专利公开了制备用于三聚、低聚和聚合过程的催化剂体系的各种实施方案。该原型的缺点在于, 需要使用昂贵的四氯化锆作为卤化物源来获得体系的高活性和选择性, 并且在降低压力时催化剂体系的活性会大大降低。因此, 必须使用增加的乙烯压力, 这进而导致高的设备投资费用。

## 发明内容

[0005] 本发明的目的是提高烯烃的 (共-) 三聚反应的选择性以及获得低的乙烯压力下 (共-) 三聚催化剂体系的高活性。本发明的另一目的是提供在低的烯烃单体压力下由烯烃单体的三聚或共三聚所产生的烯烃的聚合或共聚合过程的高效性。

[0006] 本领域技术人员应意识到在本发明申请中的所有术语“三聚反应”旨在意指由三个烯属化合物形成烯属产物, 所述烯属化合物相同或不同的, 在碳链末端具有双键, 例如乙烯、丙烯、己烯。当不同的烯属化合物进行三聚反应时, 所述三聚反应也称为共-三聚反应。因此, 本发明申请中也使用术语“(共-) 三聚反应”, 该术语涵盖了相同和不同的烯属化合物的三聚反应二者。另外, 在本发明申请中如此使用的术语“三聚反应”, 也是指相同和不同的烯属化合物的三聚反应二者 (除非是特别指明或者在上下文中可清楚得出)。

[0007] 所述目的通过在制备根据本发明的 (共-) 三聚催化剂体系时使用 UHF 照射催化剂体系中包含的烷基铝组分来实现。

[0008] 因此, 本发明涉及一种制备用于烯烃单体的三聚 / 共三聚的催化剂体系的方法, 所述方法包括混合铬源化合物、含氮配体和烷基铝, 其中所述方法的特征在于, 在三聚 / 共三聚催化剂体系的制备中, 使烷基铝暴露于 UHF 辐射。

[0009] 本发明还涉及按照所述方法制得的用于烯烃单体的三聚 / 共三聚的催化剂体系。

[0010] 本发明还涉及包含至少一个末端烯属双键和 2-30 个碳原子 / 分子的烯烃化合物、优选包含至少一个末端烯属双键和 2-6 个碳原子 / 分子的烯烃单体的三聚 / 共三聚方法, 其中所述方法的特征在于, 其包括在所述催化剂体系的存在下 (共-) 三聚的步骤。

[0011] 本发明还涉及烯烃低聚物的聚合或共聚合方法, 其中所述烯烃低聚物由所述 (共-) 三聚方法产生。

[0012] 本发明提供了改进的 (共-) 三聚催化剂活性, 其允许在低的烯烃单体压力下进行烯烃单体的 (共-) 三聚以及后续或同时的聚合或共聚合。这样, 烯烃低聚物的生产率高于使用按照专利 RF2104088 中公开的方法、但无 UHF 照射制得的催化剂体系时烯烃低聚物的生产率。因此, 与最接近的现有技术相比, 反应可以在比使用根据所述最接近的现有技术的三聚催化剂体系的情况下的压力更低的压力下有效地进行。所述方法在工业规模上的使用将降低设备投资费用。

## 具体实施方式

[0013] 本发明的目的通过根据如下方法来制备根据本发明的催化剂体系得以实现, 所述

方法包括混合相关领域中为此目的常用的组分,特别是:1) 铬源;2) 含氮配体;和3) 烷基铝和4) 任选地卤化物源化合物。

[0014] 作为铬源,可以使用有机或无机铬化合物或其混合物。铬的氧化态可以在0-6之间。通常,铬源具有式 $\text{CrX}_n$ ,其中X可以是相同或不同的有机或无机部分,n为1-6的整数。有机部分可以具有1-20个碳原子并且选自:烷氧基、烷基羰基、酮、吡咯和酰胺。无机部分包括,例如但不限于:卤离子、硫酸根和/或氧化物。铬化合物的实例包括,例如但不限于氯化铬(III)、醋酸铬(III)、三乙基己酸铬(III)、乙酰丙酮铬(III)、吡咯铬(III)、醋酸铬(II)。

[0015] 包含吡咯环部分、特别是具有一个氮原子的5-元芳环的有机化合物可以用作含氮配体。含氮配体的实例包括但不限于:吡咯、2,5-二甲基吡咯、吡咯锂( $\text{C}_4\text{H}_4\text{NLi}$ )、2-乙基吡咯、吡啶、2-甲基吡啶、4,5,6,7-四氢吡啶。最优选吡咯或2,5-二甲基吡咯。

[0016] 烷基铝可以是烷基铝化合物、卤代烷基铝化合物、烷氧基铝化合物及其混合物。优选使用未曾接触水的化合物,即未水解化合物来改善选择性。如果期望产物为三聚催化剂体系,则烷基铝应包括至少一种以下通式的未水解化合物: $\text{AlR}_3$ 、 $\text{AlR}_2\text{X}$ 、 $\text{AlRX}_2$ 、 $\text{AlR}_2\text{OR}$ 、 $\text{AlRXOR}$ 和/或 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{X}_3$ ,其中R为烷基,X为卤素原子。这类化合物的实例包括但不限于:三乙基铝、二乙基氯化铝、三丙基铝、三异丁基铝、乙氧基二乙基铝和/或倍半乙基氯化铝。优选三烷基铝化合物。三乙基铝或三乙基铝与二乙基氯化铝的混合物是最优选的三烷基铝化合物。

[0017] 在所述催化剂体系中,卤化物源可作为附加组分加入。卤化物源可以是任何包含卤素原子的化合物。卤化物的实例可以包括:氟化物、氯化物、溴化物和/或碘化物。氯化物因其使用的简单性和易得性而优选。

[0018] 作为卤化物源,优选使用通式为 $\text{R}_m\text{X}_n$ 的含卤素化合物,其中R为有机或无机部分,X为氟、氯、溴或碘, $n>0$ ,且 $m+n>0$ 。

[0019] 如果R为无机部分,则该部分优选选自:铝、硅、锆、硼、锂、锡、镓、铟、铅及其混合物。

[0020] 如果R为有机部分,则其具有1-70个碳原子,优选1-20个碳原子。优选R为烃部分。

[0021] 卤化物源的实例可包括但不限于:二乙基氯化铝、溴丁烷、氯化铝、四氯化碳、三氯化硼、四氯化锆以及氯仿( $\text{CHCl}_3$ )、二氯甲烷、六氯乙烷和其他含卤素的化合物。

[0022] 此外,铬源、烷基铝和/或不饱和烃(将在下面提到)可以同时为反应混合物的卤化物源。因其使用的简单性和相容性,因而最优选的卤化物源为烷基卤化铝,其与烷基铝化合物一起使用。烷基卤化铝的实例包括但不限于:二乙基氯化铝( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ )、乙基二氯化铝( $\text{AlEtCl}_2$ )、二丁基氯化铝、二乙基溴化铝、二乙基碘化铝及其混合物。

[0023] 向催化剂体系加入卤化物源可以改善其选择性、活性和/或生产率。

[0024] 优选在三聚催化剂体系制备时向该三聚催化剂体系中加入卤化物源。特别地,优选使用含卤素的化合物来改善三聚催化剂体系的1-己烯选择性。

[0025] 优选催化剂体系的组分在一般溶剂的存在下混合。在溶剂中,优选烃溶剂。包含铬的稳定且活性的三聚和/或低聚催化剂体系可以例如在如专利RU2104088中所述的不饱和烃的存在下制备。这类烃的使用常常使得所得催化剂体系的活性提高。任何不对催化剂

体系的形成具有不利影响的不饱和烃均可使用。不饱和烃的实例包括但不限于：甲苯、二甲苯、1-己烯、环己烯。所述不饱和烃可以充当催化剂体系的组分的共同溶剂。

[0026] 三聚催化剂体系的组分可以以当混合催化剂体系与烯烃时足以导致三聚反应的任何量使用。通常，为产生三聚催化剂体系，可以优选在过量的不饱和烃中混合如下量的组分：1mol 铬（基于元素铬计算）、1-50mol 含氮配体和 1-300mol、优选 1-100mol 烷基铝（基于元素铝计算）。在使用卤化物源的情况下，基于元素卤素计算，其用量常为 1-150mol，优选 1-100mol。优选使用如下组分比率：1mol 铬（基于元素铬计算）：2-8mol、优选 2-4mol 含氮配体：10-30mol、优选 1-20mol 铝（基于元素铝计算）。在存在卤素源的情况下，其量优选为 1-8mol 卤化物（基于元素卤素计算）。

[0027] 如从现有技术已知的，过量的含氮配体不会改善催化剂体系的活性、生产率和/或选择性。过多量的烷基铝可能降低所制得的体系的活性和/或产物选择性。过少量的烷基铝可能导致不完全形成催化剂体系，这进而导致催化剂体系的活性低和/或形成聚合物副产物。过量的任选卤化物源也可能使催化剂体系的活性变差。与通过现有技术中已知的无 UHF 照射的方法制得的催化剂体系相比，在本发明的一个在催化剂体系的形成过程中包括卤化物源与烷基铝一起和/或作为催化剂体系的一部分的 UHF 照射的步骤的实施方案中，通过较小量的卤化物，可以因卤化物源的加入使得催化剂体系的活性和选择性提高以及因卤化物的过量使得其活性降低。结果，体系的最佳组成包含较小量的试剂。因此，试剂消耗量减少，并且过程效率提高。

[0028] 试剂可以以任何顺序混合。如果用到，优选将烷基铝和卤化物源加到铬源和含氮配体在不饱和烃溶剂中的混合物内。

[0029] 催化剂体系的组分可以通过任何常规的现有技术方法混合。

[0030] 本发明的一个特别特征在于，在制备催化剂体系时，使混合物的单独组分暴露于 UHF 辐射以便活化，UHF 辐射也称微波辐射。致使本发明中所述效果的 UHF 频率可以不同。优选辐射频率介于 0.2-20GHz 之间。不导致射频干扰的约 2.45GHz 的辐射频率是最优选的，并且广泛用在家庭和工业 UHF 辐射源中。

[0031] 通常，烷基铝通过 UHF 辐射活化。卤化物源，如果用到，也可暴露于 UHF 辐射。可以在其与催化剂体系的其他组分混合之前和/或之后使这些化合物暴露于 UHF 辐射。

[0032] 优选使烷基铝和任选地卤化物（任选地作为在烃溶剂中的溶液）暴露于 UHF 辐射，然后与铬源和含氮配体混合。在辐射过程中，需要将被照射的化合物或化合物混合物置于对 UHF 辐射透明的容器例如玻璃、氟塑料或聚丙烯容器中。可以使用任何辐射功率和照射时间。但为获得最好的结果，每使用 1g 烷基铝（基于元素铝计算），推荐使用 20 秒到 20 分钟的照射时间和 100W 到 50,000W 的额定 UHF 辐射功率。通常，这样的照射导致烷基铝或其溶液加热不超过 10°C。超过 20 分钟的照射通常不会进一步改善所制得的催化剂体系的性质。低于 20 秒的照射可能不足以显著改变烷基铝和任选地卤化物的性质，这进而导致所制得的催化剂体系的活性和/或选择性的提高不充分。

[0033] 终止照射与开始混合烷基铝和任选地卤化物与铬源和含氮配体之间的时间段可以是任何时长；但优选最大限度地缩短该时间段。优选在终止 UHF 照射后不到 5 分钟内开始混合步骤以使经 UHF 照射的烷基铝参与催化剂体系的形成，因为在 UHF 照射过程中获得的烷基铝的特殊特征和对所形成的催化剂体系的性质的影响倾向于随时间减小到完全消失。

因此,希望所述时间段不到 1 分钟。如果该时间段超过 3 分钟,则所制得的催化剂体系的性质可能变得比用在终止照射后不到一分钟内加入的 UHF- 照射烷基铝所制得的体系要差。特别地,所制得的催化剂体系的活性可能降低。如果终止照射和开始混合之间的时间段超过 20 分钟,则使用经 UHF 照射的还是未经照射的烷基铝来制备催化剂体系实际上将没有差别。或者,可以从暴露于 UHF 辐射的容器逐步递送烷基铝和任选地卤化物进行混合;因此,混合的时间段可以是任何方便的时间,只要烷基铝不失去 UHF 辐射过程中所获得的性质即可。

[0034] 在另一实施方案中,可以在与铬源和含氮配体混合之后使烷基铝暴露于 UHF 辐射。同时,可以使烷基铝在与铬源和含氮配体混合之前也经照射。

[0035] 制备所述三聚催化剂体系的所有操作均需要在排除催化剂体系的组分与水 and 空气氧的任何接触的条件下进行。尤其建议避免在混合体系的所有组分(包括烷基铝)之后使烷基铝和三聚催化剂体系与湿气和氧接触。

[0036] 反应可在任何温度下进行。反应混合物呈液体的温度是进行反应的优选温度。反应的压力可以是任何压力,条件是其不会不利地影响反应。从大气压到 3 个大气压的压力常常是可接受的。方便的是,在大气压下进行反应。

[0037] 反应时间可以是足以让反应终止的任何值。反应时间可随所用试剂、温度、压力和反应的其他参数而异。通常,反应在不到一天内终止。在优选的条件下,反应时间常常为 1 秒到 15 分钟。更长的反应时间不提供进一步的优势。

[0038] 在反应终止且催化剂混合物形成后,优选从混合物中移除不饱和烃溶剂。如从 RU2104088 专利可知,低聚和 / 或三聚过程中反应混合物中不饱和芳族烃的存在可能降低催化剂体系的活性并增加副产物例如聚合物的量。溶剂可以通过任何已知的方法移除,例如通过产生负压(抽真空)。

[0039] 可以通过任何已知的技术方法以经稀释或未经稀释的形式将所制得的催化剂体系加到三聚反应中。在稀释的情况下,优选使用烃溶剂。出于上述原因,尤其优选使用饱和烃溶剂或其混合物来稀释。

[0040] 其中使用根据本发明制得的催化剂的(共-)三聚反应可以按照现有技术中已知的任何基于铬的三聚方法进行。在位置 1 处具有一个双键、具有 2-30 个碳原子 / 分子并且在位置 2 以及优选在位置 3 处无支链的烯烃可以用作初始化合物。这样的化合物的实例包括但不限于:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯-1 及其混合物。

[0041] 本发明中使用的三聚 / 共三聚方法定义为上面指出的烯烃的化合使得三个相同或不同的分子(其中各个分子包含一个双键)连接在一个分子中从而形成具有一个双键的化合物。

[0042] 三聚反应的产物可以通过使用根据本发明的催化剂体系经由在溶液中、悬浮体中和 / 或经由气相过程进行的反应通过使用适用于这些目的的常规设备和使催化剂体系与初始烯烃接触的方法获得。

[0043] 在三聚反应中,温度和压力可以是适用于初始烯烃的三聚的任何值。反应的温度通常在 50℃ 到 200℃ 范围内,优选 60℃ 到 150℃。反应中的压力通常在大气压到 150 个大气压范围内,优选 12-50 个大气压。

[0044] 可以向反应器中加入氢,氢在一些情况下加速反应和 / 或提高催化剂体系的活

性。

[0045] 可以在反应器中使用饱和或不饱和烃作为稀释剂。优选使用饱和烃以避免聚合物副产物的形成。这样的烃的实例包括但不限于：戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷。

[0046] (共-)三聚反应中产生的产物可以用作有机合成的原料。特别地，其可以用作用于制备聚烯烃和共聚合聚烯烃的单体和共聚单体。

[0047] 聚合或共聚合反应可以通过现有技术中已知的任何方法进行。聚合反应可以在悬浮体中、溶液中或者经由气相过程进行。

[0048] 现有技术中已知的各种被烷基铝化合物和/或卤代烷基铝化合物活化的催化剂，例如钛-镁催化剂、钒催化剂、铬催化剂、钴催化剂等，均可用作聚合反应的催化剂。

[0049] 根据本发明的聚合反应可以在三聚反应后将所产生的烯烃低聚物或数种烯烃低聚物与三聚反应的反应混合物的其他组分初步分离之后使烯烃低聚物与聚合催化剂接触来进行。

[0050] 在本发明的另一实施方案中，三聚反应和聚合反应可以同时在一个反应器中进行。在后一情况下，常常发生所产生的烯烃低聚物与初始烯烃单体的共聚合。

[0051] 优选使三聚催化剂在聚合催化剂与烯烃单体接触之前与烯烃单体接触以使聚合反应之前的反应混合物中存在期望浓度的烯烃低聚物。然而，其中在反应开始之前向包含烯烃单体的反应混合物中加入烯烃低聚物由此获得低聚物的初始浓度、然后加入三聚催化剂和聚合催化剂的方法实施方案也是可能的。

[0052] 在所述方法的另一实施方案中，在聚合反应开始之前和/或过程中加入另外的包含 2-6 个碳原子的烯烃单体如乙烯、丙烯或 1-己烯。

[0053] 在使用乙烯作为烯烃单体的情况下，根据本发明，主要产生 1-己烯作为烯烃低聚物。其与乙烯的后续共聚合，无论有没有 1-己烯的初步分离，都将导致乙烯和 1-己烯的共聚物的产生。根据本发明，通过改变三聚和聚合反应的条件，特别是通过改变组分的比率，可以产生在聚合物链中具有不同的丁基取代基数量的乙烯共聚物。在向聚合物链中引入量为 0.01% 到 100% 重量的 1-己烯的情况下，可以产生从各种密度的塑料到弹性体的不同物理性质的材料。低密度线形聚乙烯 (LDLPE) 是可以产生的最有价值的材料，该材料广泛用作制造包装和其他目的的材料。在现有技术中，密度为 0.91-0.93g/cm<sup>3</sup> 的乙烯/1-己烯共聚物通常被称为 LDLPE。

[0054] 实施例

[0055] 下面用如下所述的一系列实施例举例说明本发明，其中使用了如下缩写：

[0056] TEA- 三乙基铝

[0057] DEAC- 二乙基氯化铝

[0058] Cr(EH)<sub>3</sub>-2-乙基己酸铬 (III)

[0059] 2,5-DMP-2,5-二甲基吡咯

[0060] 1-C6-1-己烯

[0061] C6- 同分异构体己烯的混合物

[0062] C8- 同分异构体辛烯的混合物

[0063] C10- 同分异构体癸烯的混合物

[0064] C12+- 从十二碳烯开始的重质不饱和烃的混合物

[0065] NC- 基于标准条件 (273K, 101325Pa) 计算

[0066] Comp. - 比较例

[0067] 下面的实施例中描述的反应在容积为 0.5 升的不锈钢高压釜类型反应器中在排除试剂与湿气和空气氧的接触的条件下进行, 所述反应器配备了恒温系统、桨式搅拌器、温度和压力传感器、气体和液体分配器以及自动控制系统。铬源 (无水  $\text{Cr}(\text{EH})_3$ ) 通过 US3962182 专利中描述的方法制备, 但改变了含水  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  的脱水方法。将含水 2- 乙基己酸铬于 140°C 和真空 (6 毫巴) 下保持 2 小时, 然后加入等量 (以重量计) 的 2- 乙基己烷并使所得混合物于 185°C 的温度和 3 毫巴的压力下保持 2 小时, 然后于 200°C 的温度和 3 毫巴的压力下保持 1.5 小时。使用 MARS5 微波 (CEM corporation) 进行 UHF 照射。

[0068] 下面的实施例仅意在举例说明本发明而非意在限制本发明。

[0069] 比较例 1

[0070] 将 18.5mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 11.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 7ml 甲苯。在干燥箱中取 1.5ml 的 144mg/ml 的 TEA/ 庚烷溶液, 然后加到烧瓶中。溶液的颜色在 5 分钟后变为灰褐色。15 分钟后, 在室温和真空下蒸发溶剂。残余物用庚烷 (4ml) 稀释。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0071] 将庚烷 (125g) 置于反应器中。搅拌下计量加入乙烯 (25.6 升, NC)。然后将反应器加热至 80°C, 并且反应过程中保持该温度。于氢气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。加入后反应器中的氢气分压为约 1.5 巴。反应开始 30 分钟后向反应器中加入异丙醇 (1ml)。然后使反应器冷却至 20°C, 释放过多的压力, 并打开反应器。

[0072] 活性, g/(g Cr · 小时) : 14,700

[0073] 总的 1- 己烯选择性 : 60.7%

[0074] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0075] 实施例 1

[0076] 将 18.5mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 11.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 7ml 甲苯。向 1.5ml 的 144mg/ml 的 TEA/ 庚烷溶液中加入甲苯 (1ml)。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射, 持续 2.5 分钟。之后, 在照射终止后 40 秒时向包含  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 的烧瓶中加入 TEA 的溶液。溶液的颜色在 5 分钟后变为黄褐色。15 分钟后, 于室温和真空下蒸发溶剂。残余物用庚烷 (4ml) 稀释。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0077] 将庚烷 (128g) 置于反应器中。搅拌下计量加入乙烯 (25.6 升; NC)。然后将反应器加热至 80°C, 并且反应过程中保持该温度。于氢气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。加入后反应器中的氢气分压为约 2 巴。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇 (1ml)。然后使反应器冷却至 20°C, 释放过多的压力, 并打开反应器。

[0078] 活性, g/(g Cr · 小时) : 26,600

[0079] 总的 1- 己烯选择性 : 62.9%

[0080] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0081] 比较例 2

[0082] 将 56.0mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 33.0mg DPM 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。然后加入 1.2ml 的 144mg/ml 的 TEA/ 庚烷溶液。15 分钟后, 于室温和真空下蒸发溶剂。之后, 用庚烷 (4ml)

稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0083] 向反应器中加入 132g 庚烷和 0.40ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (25.6 升, NC)。然后将反应器加热至 80℃, 并且反应过程中保持该温度。于氢气/氩气混合物 (1 : 1) 的压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。加入催化剂后, 反应器中的氢气分压为约 1.5 个大气压。30 分钟内于气体混合物的压力下向反应器中加入异丙醇 (1.5ml)。使反应器冷却至 20℃, 释放过多的压力, 并打开反应器。

[0084] 活性, g/(g Cr · 小时) : 3,600

[0085] 总的 1-己烯选择性 : 66.3%

[0086] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0087] 实施例 2

[0088] 将 56.0mg Cr(EH)<sub>3</sub> 和 33.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 1.2ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 1ml 甲苯混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射, 持续 3 分钟。之后, 在照射终止后 40 秒时向包含 Cr(EH)<sub>3</sub> 和 DMP 的烧瓶中加入有机铝化合物的溶液。混合后, 使混合物在密闭的烧瓶中于相同的条件下暴露于 UHF 辐射, 持续 10 分钟。加入 15 分钟后于室温和真空下蒸发 TEA 的溶剂。之后, 用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0089] 向反应器中加入 127g 庚烷和 0.40ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (25.6 升, NC)。然后将反应器加热至 80℃, 并且反应过程中保持该温度。于氢气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。加入催化剂后, 反应器中的氢气分压为约 2 个大气压。反应开始 30 分钟后向反应器中加入异丙醇 (1.5ml)。然后使反应器冷却至 20℃, 释放过多的压力, 并打开反应器。

[0090] 活性, g/(g Cr · 小时) : 6,500

[0091] 总的 1-己烯选择性 : 56.5%

[0092] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0093] 实施例 1 和 2 证实, 在混合烷基铝与铬源之前对烷基铝进行 UHF 照射的情况下, 与不使用 UHF 照射的相似实施例相比, 催化剂体系的活性提高了。

[0094] 比较例 3

[0095] 将 38.0mg Cr(EH)<sub>3</sub> 和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 7ml 甲苯。将 0.8ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 1.1ml 在甲苯中包含 TEA (32mg/ml) 和 DEAC (25mg/ml) 的溶液混合, 并将所得溶液加到甲苯中的 Cr(EH)<sub>3</sub> 和 DMP 中。20 分钟后, 于室温和真空下蒸发溶剂。之后, 用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0096] 向反应器中加入 132g 庚烷和 0.5ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.5 升, NC)。然后将反应器加热至 80℃, 并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。反应开始 12 分钟后向反应器中加入异丙醇 (1.5ml)。然后使反应器冷却至 20℃, 释放过多的压力, 并打开反应器。

[0097] 活性, g/(g Cr · 小时) : 12,400

[0098] 总的 1-己烯选择性 : 72.9%

[0099] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0100] 实施例 3

[0101] 将 38mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 7ml 甲苯。将 0.8ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 1.1ml TEA(32mg/ml) 和 DEAC(25mg/ml) 在甲苯中的溶液混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 3 分钟。之后,在照射终止后 40 秒时向包含  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 的烧瓶中加入有机铝化合物的溶液。20 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷(4ml)稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0102] 向反应器中加入 132g 庚烷和 0.5ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯(29.5 升,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。反应开始 12 分钟后向反应器中加入异丙醇(1.5ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0103] 活性, g/(g Cr · 小时):28,700

[0104] 总的 1-己烯选择性:85.0%

[0105] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0106] 实施例 3 和比较例 3 证实,在对烷基铝和卤化物源进行 UHF 照射的情况下,与无 UHF 照射的相似实施例相比,催化剂体系的活性和目标产物选择性均提高了。

[0107] 比较例 4

[0108] 将 38.0mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 0.9ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液和 0.6ml 的 37mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液与 0.5ml 甲苯混合。将所得溶液加到包含  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 的烧瓶中。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷(4ml)稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0109] 向反应器中加入 130g 庚烷和 0.5ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯(29.4,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇(2ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0110] 活性, g/(g Cr · 小时):4,500

[0111] 总的 1-己烯选择性:85.7%

[0112] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0113] 实施例 4

[0114] 将 38.0mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 0.9ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液和 0.6ml 的 37mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液与 0.5ml 甲苯混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 1 分钟。之后,在照射终止后 40 秒时,向在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中加入有机铝化合物的溶液。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷(4ml)稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0115] 向反应器中加入 133g 庚烷和 0.5ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯(29.4 升,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇(2ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0116] 活性, g/(g Cr · 小时) :9,300

[0117] 总的 1-己烯选择性 :70.6%

[0118] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0119] 实施例 5

[0120] 将 38.0mg Cr(EH)<sub>3</sub> 和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 0.9ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液和 0.6ml 的 37mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液与 0.5ml 甲苯混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 6 分钟。之后,在照射终止后 40 秒时向在甲苯中的 Cr(EH)<sub>3</sub> 和 DMP 中加入有机铝化合物的溶液。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0121] 向反应器中加入 131g 庚烷和 0.5ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.4 升,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇 (2ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0122] 活性, g/(g Cr · 小时) :18,700

[0123] 总的 1-己烯选择性 :73.6%

[0124] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0125] 实施例 4 和 5 证实,与无照射的试验 (比较例 4) 相比,催化剂体系的活性因烷基铝和卤化物源的 UHF 照射而提高。在有照射时,实施例 5 中较长的照射时间使得活性有更大的提高。

[0126] 实施例 6

[0127] 将 38.0mg Cr(EH)<sub>3</sub> 和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。

[0128] 将 0.9ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液和 0.6ml 的 37mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液与 0.5ml 甲苯混合。将所得有机铝化合物溶液加到在甲苯中的 Cr(EH)<sub>3</sub> 和 DMP 中。45 秒钟后,使所得混合物暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 6 分钟。UHF 照射终止 9 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0129] 向反应器中加入 142g 庚烷和 0.5ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.4 升,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇 (2ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0130] 活性, g/(g Cr · 小时) :9,000

[0131] 总的 1-己烯选择性 :70.0%

[0132] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0133] 实施例 6 证实,对包含在催化剂体系中的烷基铝进行 UHF 照射使得体系的活性比无 UHF 照射的体系 (比较例 4) 提高,但观察到的提高低于在混合烷基铝与铬源之前对烷基铝进行相同时间的 UHF 照射的情况 (实施例 5)。

[0134] 实施例 7

[0135] 将 38.0mg Cr(EH)<sub>3</sub> 和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 0.9ml 的 154mg/

ml 的 TEA/庚烷溶液和 0.6ml 的 37mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液与 0.5ml 甲苯混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 6 分钟。终止照射 3 分钟后,通过将该溶液与在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 混合,使用该溶液制备催化剂体系。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0136] 向反应器中加入 137g 庚烷和 0.5ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.4 升,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇 (2ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0137] 活性, g/(g Cr · 小时) :11, 200

[0138] 总的 1-己烯选择性 :75.6%

[0139] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0140] 与实施例 5 相比,实施例 7 证实,因烷基铝化合物的 UHF 照射所致的活性提高的作用随着终止照射和与铬源混合之间的时间的延长而减小。

[0141] 比较例 5

[0142] 将 76.0mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 44.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。然后加入 0.85ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液和 0.3ml 的 198mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液。10 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0143] 向反应器中加入 130g 庚烷和 0.5ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (23.2 升,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。反应事实上未发生:反应器中的压力快速稳定化,反应混合物未被加热。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇 (2ml)。使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。基于分析数据,反应混合物包含痕量的 1-己烯和其他反应产物以及聚合物。

[0144] 结果示于表 1 中。

[0145] 实施例 8

[0146] 将 38mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 7ml 甲苯。将 0.2ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液和 1.1ml 的 TEA (32mg/ml) 和 DEAC (25mg/ml) 在甲苯中的溶液于室温下暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 3 分钟。之后,在照射终止后 40 秒时向在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中加入有机铝化合物的溶液。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0147] 向反应器中加入 130g 庚烷和 0.25ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.5 升,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇 (2ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0148] 活性, g/(g Cr · 小时) :16, 200

[0149] 总的 1-己烯选择性 :95.5%

[0150] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0151] 实施例 9

[0152] 将 57.0mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 33.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 0.7ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液和 0.3ml 的 198mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液与 1ml 甲苯混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 3 分钟。之后,在照射终止后 40 秒时向在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中加入有机铝化合物的溶液。15 分钟后,溶液的颜色变为黄褐色。于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0153] 向反应器中加入 136g 庚烷和 0.45ml 的 144mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.5 升,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇 (2ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0154] 活性, g/(g Cr · 小时) :5,800

[0155] 总的 1-己烯选择性 :97.4%

[0156] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0157] 实施例 8 和 9 证实了使用较低量的有机铝化合物获得高的反应选择性并大大减少所形成的癸烯 (C10) 副产物的量的可能性。出于比较目的,在专利 RU2104088 中,在 38 巴的乙烯压力下,无 UHF 照射的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  : DMP : TEA : DEAC 比率为 1 : 3 : 15 : 3 的催化剂体系在乙烯低聚反应中的活性为 16,800g/(g Cr · 小时);1-己烯选择性为 86%。在专利 US6455648 中,在 1 : 3 : 11 : 8 的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  : DMP : TEA : DEAC 比率及 51 巴的乙烯压力下,最大己烯选择性为 96.4%。

[0158] 比较例 6

[0159] 将 38.0mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 0.9ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 0.4ml 的 198mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液混合。将所得溶液加到在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0160] 向反应器中加入 133g 庚烷和 0.3ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.4 升,NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇 (2ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0161] 活性, g/(g Cr · 小时) :28,800;反应过程中的平均压力 :19.5 巴。

[0162] 总的 1-己烯选择性 :94.9%

[0163] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0164] 实施例 10

[0165] 将 38.0mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 22.0mg DMP 置于烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 0.8ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 0.2ml 的 198mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 6 分钟。之后,在照射终止后 40 秒时向在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中加入有机铝化合物的溶液。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷 (4ml) 稀释烧瓶中的残余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0166] 向反应器中加入 129g 庚烷和 0.3ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.4 升, NC)。然后将反应器加热至 80℃, 并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 9 分钟时向反应器中加入异丙醇 (2ml)。然后使反应器冷却至 20℃, 释放过多的压力, 并打开反应器。

[0167] 活性, g/(g Cr · 小时) : 53,700 ; 反应过程中的平均压力 : 20.4 巴。

[0168] 总的 1-己烯选择性 : 88.9%

[0169] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 1 中。

[0170] 实施例 10 证实了在较低的乙烯平均压力下获得高的催化剂体系活性的可能性。出于比较目的, 在专利 RU2104088 中, 在 38 巴的乙烯压力下 (实施例 8012), 催化剂体系在乙烯低聚反应中的最大活性为 66,400g/(gCr · 小时)。在专利 US7384886 中, 在 46 巴的乙烯压力下 (实施例 4), 在使用间歇反应器时催化剂的活性为 34,325g/(g Cr · 30 分钟) 或 68,650g/(gCr · 小时)。

[0171] 比较例 7

[0172] 将 28.5mg Cr(EH)<sub>3</sub> 和 16.5mg DMP 置于烧瓶中。加入 2.5ml 庚烷。将 2.2ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 0.7ml 的 20mg/ml 的 CHCl<sub>3</sub>/庚烷溶液混合。将所得溶液加到在甲苯中的 Cr(EH)<sub>3</sub> 和 DMP 中。15 分钟后, 将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0173] 向反应器中加入 132g 庚烷。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (25.8 升, NC)。然后将反应器加热至 80℃, 并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入异丙醇 (3ml)。然后使反应器冷却至 20℃, 释放过多的压力, 并打开反应器。

[0174] 活性, g/(g Cr · 小时) : 5,500

[0175] 总的 1-己烯选择性 : 81.6%

[0176] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 2 中。

[0177] 实施例 11

[0178] 将 28.5mg Cr(EH)<sub>3</sub> 和 16.5mg DMP 置于烧瓶中。加入 2.5ml 庚烷。使 2.2ml 的 154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射, 持续 6 分钟。将该溶液与 0.7ml 的 20mg/ml 的 CHCl<sub>3</sub>/庚烷溶液混合。然后, 在终止照射后不晚于 40 秒内, 将所得混合物加到在甲苯中的 Cr(EH)<sub>3</sub> 和 DMP 中。15 分钟后, 将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0179] 向反应器中加入 132g 庚烷。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.4 升, NC)。然后将反应器加热至 80℃, 并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入乙醇 (3ml)。然后使反应器冷却至 20℃, 释放过多的压力, 并打开反应器。

[0180] 活性, g/(g Cr · 小时) : 12,400

[0181] 总的 1-己烯选择性 : 86.9%

[0182] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 2 中。

[0183] 实施例 12

[0184] 将 28.5mg Cr(EH)<sub>3</sub> 和 16.5mg DMP 置于烧瓶中。加入 2.5ml 庚烷。将 2.2ml 的

154mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 0.7ml 的 20mg/ml 的  $\text{CHCl}_3$ /庚烷溶液混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 6 分钟。然后,在终止照射后不晚于 40 秒内,将所得混合物加到在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中。15 分钟后,将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0185] 向反应器中加入 122g 庚烷。搅拌下通过流量计计量加入乙烯 (29.4 升, NC)。然后将反应器加热至 80℃,并且反应过程中保持该温度。于氩气压力下向反应器中加入准备好的催化剂体系。在反应开始后 16 分钟时向反应器中加入乙醇 (3ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0186] 活性, g/(g Cr · 小时) :24,700

[0187] 总的 1-己烯选择性 :77.6%

[0188] 反应混合物组合物的其他分析结果示于表 2 中。

[0189] 实施例 13

[0190] 将 111.0mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 66.0mg DMP 置于 50ml 圆底烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 1.9ml 的 216mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 5ml 的 24.1mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 6 分钟。然后,在终止照射后不晚于 40 秒内,将所得混合物加到在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。然后用庚烷 (14ml) 稀释烧瓶中的剩余物。将所得溶液用在乙烯三聚反应中催化剂体系的试验中。

[0191] 向 2 升反应器中加入 406g 庚烷。搅拌 (800rpm) 下通过流量计计量加入乙烯 (39 升)。将反应器加热至 80℃。在反应开始前,80℃下反应器中的压力为 16 巴。在反应过程中,通过经由流量计加入乙烯使压力保持在 16 巴,反应混合物在 1000rpm 下搅拌。

[0192] 在乙烯压力下分批向反应器中加入催化剂体系。第一批包含 3.2mg 的 Cr。以下各批分别包含 1.6mg 的 Cr。第二批在进给第一批后 8 分钟时加入。第三批在进给第二批后 10 分钟时加入。第四批在进给第三批后 30 分钟时加入。

[0193] 反应开始后 128 分钟时向反应器中加入异丙醇 (3ml)。然后使反应器冷却至 20℃,释放过多的压力,并打开反应器。

[0194] 表 3 基于所吸收的乙烯的量示出了从反应开始的规定时间段过程中形成的产物的量。活性基于规定的时间段上反应器中 Cr 的平均量给出。收率基于规定的时间段上反应器中 Cr 的总量给出。表 4 汇总了反应终止后反应中产物组合物的分析结果。

表 1

| 实施例   | Cr,<br>mg | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 的压力 |      |      | Cr:TEA:<br>DEAC 比率 | 液体产<br>物, g | 聚合物,<br>g | 聚合物/<br>液体产<br>物, % | 反应产物, 来自液体产物的% |                      |                |                |                 |                      | 己烷中<br>的 1-C <sub>6</sub> ,<br>% | 活性, g<br>液体产物<br>/ (g Crx<br>小时) |
|-------|-----------|-----------------------------------|------|------|--------------------|-------------|-----------|---------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|       |           | 初始                                | 最终   | 平均   |                    |             |           |                     | C <sub>4</sub> | 1-<br>C <sub>6</sub> | C <sub>6</sub> | C <sub>8</sub> | C <sub>10</sub> | C <sub>12</sub><br>+ |                                  |                                  |
| 比较例 1 | 2.0       | 32.4                              | 20.0 | 26.1 | 1:50:0             | 14.7        | 0.26      | 1.8                 | 5.3            | 60.7                 | 8.6            | 2.7            | 13.8            | 8.9                  | 87.6                             | 14,700                           |
| 1     | 2.0       | 31.0                              | 20.0 | 23.5 | 1:50:0             | 13.3        | 0.016     | 0.12                | 2.0            | 62.9                 | 11.3           | 2.0            | 14.3            | 7.5                  | 84.8                             | 26,600                           |
| 比较例 2 | 6.0       | 31.2                              | 21.9 | 24.6 | 1:17.5:0           | 10.8        | 0.06      | 0.55                | 1.3            | 66.3                 | 11.7           | 2.5            | 13.6            | 4.6                  | 85.0                             | 3,600                            |
| 2     | 6.0       | 31.3                              | 16.6 | 22.5 | 1:17.5:0           | 19.5        | 0.04      | 0.21                | 0.9            | 56.5                 | 7.7            | 2.3            | 18.2            | 14.4                 | 88.0                             | 6,500                            |
| 比较例 3 | 4.0       | 34.8                              | 26.0 | 30.5 | 1:24:3             | 9.9         | 0.06      | 0.61                | 3.2            | 72.9                 | 6.0            | 3.5            | 9.3             | 5.0                  | 92.5                             | 12,400                           |
| 3     | 4.0       | 35.1                              | 16.6 | 24.7 | 1:24:3             | 22.9        | 0.06      | 0.26                | 0.4            | 85.0                 | 3.5            | 1.5            | 6.5             | 3.1                  | 96.1                             | 28,700                           |
| 比较例 4 | 4.0       | 34.6                              | 29.1 | 31.3 | 1:24:2.3           | 4.8         | 0.015     | 0.31                | 0.3            | 85.7                 | 3.1            | 4.6            | 5.5             | 0.8                  | 96.5                             | 4,500                            |
| 4     | 4.0       | 34.8                              | 26.6 | 29.9 | 1:24:2.3           | 10.0        | 0.016     | 0.16                | 7.3            | 70.6                 | 4.8            | 5.3            | 8.3             | 3.6                  | 93.6                             | 9,300                            |
| 5     | 4.0       | 34.9                              | 19.3 | 26.4 | 1:24:2.3           | 20.0        | 0.017     | 0.09                | 1.9            | 73.6                 | 4.4            | 3.3            | 8.9             | 8.0                  | 94.4                             | 18,700                           |
| 6     | 4.0       | 34.1                              | 25.0 | 28.3 | 1:24:2.3           | 9.6         | 0.01      | 0.10                | 5.5            | 70.0                 | 6.1            | 5.8            | 10.9            | 1.7                  | 92.0                             | 9,000                            |
| 7     | 4.0       | 32.9                              | 22.3 | 26.6 | 1:24:2.3           | 12.0        | 0.025     | 0.21                | 1.8            | 75.6                 | 5.2            | 2.7            | 9.9             | 4.9                  | 93.6                             | 11,200                           |
| 比较例 5 | 4.0       | -                                 | -    | -    | 1:12:3.2           | <0.1        | 0.30      | -                   | -              | -                    | -              | -              | -               | -                    | -                                | <100                             |
| 8     | 4.0       | 35.1                              | 21.7 | 27.6 | 1:11.2:3.2         | 17.3        | 0.12      | 0.69                | 0.0            | 95.5                 | 0.6            | 1.6            | 1.9             | 0.4                  | 99.4                             | 16,200                           |
| 9     | 6.0       | 33.5                              | 24.5 | 29.0 | 1:13:4             | 9.3         | 0.02      | 0.22                | 0.0            | 97.4                 | 0.4            | 1.0            | 0.9             | 0.4                  | 99.6                             | 5,800                            |
| 比较例 6 | 4.0       | 33.0                              | 8.1  | 19.2 | 1:20.3:8           | 30.8        | 0.015     | 0.05                | 0.0            | 94.9                 | 0.2            | 1.0            | 3.3             | 0.7                  | 99.8                             | 28400                            |
| 10    | 4.0       | 33.8                              | 9.0  | 20.5 | 1:18.8:4           | 32.2        | 0.01      | 0.03                | 0.2            | 88.9                 | 1.7            | 1.0            | 6.2             | 1.9                  | 98.1                             | 53700                            |

[0195]

[0196]

表 2

| 实施例   | Cr, mg | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 的压力 |      |      | Cr: TEA<br>: CHCl <sub>3</sub><br>比率 | 液体产物, g | 聚合物, g | 聚合物/液体产物, % | 反应产物, 来自液体产物的% |      |     |     |     |       | 己烷中 1-C6, % | 活性, g 液体产物 / (g Crx 小时) |
|-------|--------|-----------------------------------|------|------|--------------------------------------|---------|--------|-------------|----------------|------|-----|-----|-----|-------|-------------|-------------------------|
|       |        | 初始                                | 最终   | 平均   |                                      |         |        |             | 1-C4           | 1-C6 | C6  | C8  | C10 | C12 + |             |                         |
| 比较例 7 | 3.0    | 29.5                              | 24.3 | 25.6 | 1:50:2                               | 4.4     | 0.037  | 0.9         | 2.1            | 81.6 | 3.4 | 4.8 | 5.2 | 2.9   | 96.0        | 5,500                   |
| 11    | 3.0    | 34.1                              | 25.4 | 26.7 | 1:50:2                               | 9.9     | 0.128  | 1.28        | 1.7            | 86.9 | 3.5 | 2.3 | 4.5 | 1.1   | 96.1        | 12,400                  |
| 12    | 3.0    | 32.3                              | 14.0 | 19.7 | 1:50:2                               | 19.8    | 0.033  | 0.17        | 0.6            | 77.6 | 8.6 | 2.1 | 5.3 | 5.8   | 90.0        | 24,700                  |

表 3

|                  |  |     |      |      |       |       |       |       |
|------------------|--|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 时间, 分钟           |  | 0   | 15   | 30   | 60    | 90    | 120   | 128   |
| 反应器中的 Cr, mg     |  | 0   | 4.8  | 6.4  | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   |
| 平均 Cr 量, mg      |  | 0.0 | 4.0  | 5.0  | 6.0   | 6.7   | 7.0   | 7.1   |
| 烯烃, g            |  | 0   | 36.2 | 86.4 | 170.1 | 256.7 | 300.4 | 307.9 |
| 活性 kg/(g Crx 小时) |  | 0   | 36.7 | 34.5 | 28.2  | 25.6  | 21.4  | 20.4  |
| 收率, kg/g Cr      |  | 0   | 7.5  | 13.5 | 21.3  | 32.1  | 37.6  | 38.5  |

表 4

| 实施例 | Cr, mg | 压力, 巴 | Cr:TEA:DEA<br>C 比率 | 液体产物, g | 聚合物, g | 聚合物/液体产物, % | 反应产物, 来自液体产物的% |      |     |     |      |       | 己烷中 1-C6, % |
|-----|--------|-------|--------------------|---------|--------|-------------|----------------|------|-----|-----|------|-------|-------------|
|     |        |       |                    |         |        |             | C4             | 1-C6 | C6  | C8  | C10  | C12 + |             |
| 13  | 8.0    | 16.0  | 1:15.6:4.4         | 307.9   | 0.15   | 0.05        | 0.0            | 86.0 | 0.5 | 0.8 | 10.8 | 1.9   | 99.4        |

[0197] 实施例 14

[0198] 将 13.9mg Cr(EH)<sub>3</sub>和 13.8mg DMP 置于 50ml 圆底烧瓶中。加入 5ml 甲苯。将 0.58ml

的 216mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 0.35ml 的 120mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 6 分钟。然后,在终止照射后不晚于 30 秒内,将所得混合物加到在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。为制备催化剂,用 4ml 庚烷稀释烧瓶中的残余物。

[0199] 向 2 升反应器中加入 700ml 正庚烷。搅拌 (800rpm) 下通过流量计计量加入乙烯 (20.0 升)。将反应器加热至 80℃,并向其中加入所制得的催化剂/庚烷溶液。在反应过程中,使温度保持 80℃并通过经由流量计加入乙烯使压力保持 8 巴;于 1000rpm 下搅拌反应混合物。

[0200] 1 小时后,乙烯吸收量为 55.6g,三聚催化剂的活性为 37kg/(g Cr · 小时) 或 1,427g/(g Al · 小时)。来自反应器的样品中 1-己烯的浓度为 9.5%。

[0201] 然后使反应器中的压力减小至 4 巴,加入 1 升氢和 1.5ml 的 216mg/ml 的 TEA/庚烷溶液。将反应器冷却至 65℃并向其中加入钛-镁催化剂 TS-115 在 4ml 正庚烷中的悬浮体 29mg。在反应过程中,使温度保持 65℃。30 分钟后将反应器中的压力减至大气压力并且从反应器中排放反应混合物。过滤所得聚合物并且真空干燥。聚合物的收率为 41g。

[0202] 在所得聚合物的红外光谱中,在  $1377\text{cm}^{-1}$  处观察到光谱带,这表明了聚合物链中存在烷基取代基。

[0203] 该实施例证实了,通过使用按照先进方法制得的三聚催化剂体系,可以在低的乙烯压力下自乙烯产生 1-己烯,并且所获得的 1-己烯可以在同一反应器处与乙烯共聚合。

[0204] 实施例 15

[0205] 将 111.0mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 66.0mg DMP 置于 50ml 圆底烧瓶中。加入 5ml 甲苯并用经干燥的氮气充满烧瓶。

[0206] 将 1.9ml 的 216mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 5.0ml 的 24.1mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射,持续 6 分钟。然后,在终止照射后不晚于 30 秒内,将所得混合物加到在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中。15 分钟后,于室温和真空下蒸发溶剂。为制备催化剂,用 8ml 庚烷稀释烧瓶中的残余物。

[0207] 向 2 升反应器中加入 750ml 正庚烷。通过流量计计量加入乙烯 (39.7 升) 和氢气 (250ml)。将反应器加热至 80℃。在反应开始前,80℃下反应器中的压力为 16.4 巴。向反应器中加入所制得的催化剂溶液。在反应过程中,使温度保持在 80℃并且通过经由流量计加入乙烯使压力保持在 8 巴;反应混合物在 1000rpm 下搅拌。加入催化剂 2 小时后,通过加入 1ml 丁醇终止反应。乙烯吸收量为 299g (37.4kg/g Cr)。

[0208] 通过在实验室精馏柱上蒸馏来分馏反应混合物。从柱顶收集蒸汽温度为 64-65.5℃的馏分。1-己烯的量为 96%,其他烯烃 -0.7%;环己烷 -3%。将所得 1-己烯用作制备聚己烯的初始化合物。

[0209] 制备如下两种溶液用于预聚:1) 55ml 庚烷、4ml 的 97mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液、7ml 1-己烯,和 2) 15ml 庚烷、2ml 的 DEAC 溶液、1.2ml 催化剂悬浮体-微球状三氯化钛 (0.47g/升  $\text{TiCl}_3$ )。混合所述溶液。然后,于 1 小时后将该合并的溶液加到塑料容器中 100ml 预先制备的 1-己烯中。反应混合物于室温下保持 2 天。然后,从容器中移除固体聚合物,粉碎,并在空气中干燥 5 天。过渡性 (transient) 弹性体形式的聚己烯的收率为 57g。

[0210] 该实施例证实,从反应混合物分离出的乙烯三聚体 (1-己烯) 可以用作聚合反应

中的单体。

[0211] 实施例 16

[0212] 将 9.5mg  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 28.1mg DMP 置于 50ml 圆底烧瓶中。加入 5ml 甲苯；用经干燥的氮气充满烧瓶。

[0213] 将 1.45ml 的 216mg/ml 的 TEA/庚烷溶液与 1.0ml 的 24.1mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液混合。将所得溶液暴露于额定功率 400W 的 UHF 辐射，持续 6 分钟。然后，在终止照射后不晚于 30 秒内，将所得混合物加到在甲苯中的  $\text{Cr}(\text{EH})_3$  和 DMP 中。15 分钟后，于室温和真空下蒸发溶剂。为制备催化剂，用 8ml 庚烷稀释烧瓶中的残余物。

[0214] 向 2 升反应器中加入 700ml 环己烷。将反应器加热至 80℃。向反应器中加入乙烯至 19 巴的压力。向反应器中加入所制得的催化剂溶液。在反应过程中，使温度保持在 80℃ 并且通过经由流量计加入乙烯使压力保持在 20 巴；反应混合物在 800rpm 下搅拌。加入催化剂 30 分钟后，将反应器中的压力减小至大气压力并且将反应器冷却至 0℃。来自反应器的样品包含 13.3% 的 1-己烯和 0.5% 的癸烯混合物。减压前的乙烯吸收量为 88.0g (88kg/g Cr)。加入 10ml 的 24.1mg/ml 的 DEAC/庚烷溶液和 1ml 催化剂悬浮体 - 微球状三氯化钛 (0.47g/升  $\text{TiCl}_3$ )。2 小时后通过加入 5ml 异丙醇终止反应。蒸发溶剂，残余物在空气中干燥 7 天，然后在 10 毫巴和 50℃ 下干燥 24 小时。弹性体聚合物的收率为 42g，其平均分子量为  $8.76 \times 10^6$ ，分散性为 7.7。

[0215] 该实施例证实，所得的以 1-己烯占优势的乙烯低聚物混合物可以在同一反应器中聚合。