

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

97144586

※申請日期：

97.11.18

※IPC 分類：

B01J 21/38 (2006.01)

31/14 (2006.01)

C07C 2/30

C08F 10/00

一、發明名稱：(中文/英文)

催化劑組合物及其用於製備直鏈型 α -烯烴之方法 / CATALYST
COMPOSITION AND PROCESS FOR PREPARING LINEAR
ALPHA-OLEFINS

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 林德股份有限公司 / LINDE AG
2. 沙地基本工業公司 / SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION

代表人：(中文/英文)

1. 雷能 卡思克 / RAINER KASSECKERT
2. 阿布杜拉.沙力.艾勒威 / ABDULLAH SALEH AL-ALWEET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 德國慕尼黑 80807 里奧波德斯 252 號 / Leopoldstr. 252 80807
Munchen Germany
2. 沙烏地阿拉伯利雅德 11422 郵政信箱 5101 / P.O. Box 5101, 11422,
Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia

國 籍：(中文/英文) 1. 德國 / DE 2. 沙烏地阿拉伯 / SA

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 福格 歐 阿里葉夫 / VUGAR O. ALIYEV
2. 福奧 摩沙 / FUAD MOSA
3. 穆罕默德 哈珊 阿海茲密 / MOHAMMED HASSAN AL-HAZMI

國 籍：(中文/英文) 1. 沙烏地阿拉伯 / SA 2. 沙烏地阿拉伯 / SA

3.沙烏地阿拉伯/SA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.歐洲專利機構/EP；2007/12/6；07023618.7

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

3.沙烏地阿拉伯/SA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.歐洲專利機構/EP；2007/12/6；07023618.7

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關用於乙烯寡聚合之一催化劑組合物及藉由乙烯寡聚合反應製備直鏈型 α -烯烴之方法。

【先前技術】

直鏈型 α -烯烴具有 4 至 20 個碳原子，其係為製造界面活性劑、塑化劑、合成潤滑劑及聚烯烴之關鍵原料。在低密度聚乙烯及羥氧化法(oxo process)的產物中，高純度的 α -烯烴特別有價值。該等直鏈型 α -烯烴較該等分枝型 α -烯烴更易反應；在該 α -碳的分枝會劇烈地降低反應程度。就這一點而言，具有 6 至 18 個碳原子之直鏈型 α -烯烴係特別地有益且廣泛地大量使用。

雖然直鏈型烯烴係為直鏈型烷經脫氫作用後之產物，該產物之主要部份由該等內部烯烴所構成。 α -烯烴之製備係主要基於乙烯之寡聚合反應。

這些直鏈型 α -烯烴通常由具有 Ziegler 型催化劑存在之催化性乙烯寡聚合反應所製備。乙烯寡聚合反應會產生大範圍具有相同數目碳鏈長度的 LAO 產物。近年來使用二茂金屬催化劑發展更先進的聚乙烯，於共-單體 α -烯烴有額外的需求。共-單體用於聚乙烯係以控制密度及加強特定物理特性。丁烯-1 及己烯-1 係用於製造高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)共-聚合物。丁烯-1、己烯-1 及辛烯-1 係用於製造直鏈型低密度聚乙烯(linear low density

polyethylene, LLDPE)共-聚合物。乙烯寡聚合反應之關鍵因素係為了得到所預期的選擇性及產物分布。催化劑及方法條件在該領域扮演重要的角色。

美國專利 US 3,644,563 揭露具有適當雙芽配體的一均質有機金屬鎳催化劑之使用。該乙烯寡聚合反應係發生於一極性含氧溶劑中，如 1,4-丁二醇，在其中該催化劑具有高度可溶性但該最終產物烴寡聚物則否。該寡聚合反應係於 120°C 及 14 MPa(140 bar)的條件下進行。依據此方法所獲得之烯烴具有一高度線性且其分子量符合 Shulz-Flory 分布。故而該方法有需要極端壓力與溫度條件的缺點，且產生大範圍分布的 α -烯烴。己烯-1 選擇性約為 13wt%。

美國專利 US 4,783,573 揭露基於一鋁/鋁複合物之一催化劑系統，其係使用無水氯化鋁連同三氯化二鋁及三乙基鋁溶於乾燥苯溶劑。這些成分在氫氣中攪拌一段時間以形成該活性催化劑複合物。噻吩推測作為一調節物而添加至該催化劑。於 120°C and 3.4 Mpa 下在乾燥苯中進行寡聚合的例子，展現了製造長鏈長度 α -烯烴之能力，其結果如下：C4 - 14.9 wt%、C6 - 15.1 wt%、C8 - 14.0 wt%、C10-C18 - 40.2 wt%、C20+ - 14.2 wt% 及蠟-1.6 wt%。該方法的缺點係為輕 α -烯烴片段(特別是己烯-1)之低選擇性。另一缺點為高反應溫度。由此，另一方法的缺點係為用作溶劑之苯為一已知致癌劑。

WO 03/050126 A1 敘述基於磺酸複合物之鋁與烷基化有機金屬化合物結合，例如一烷基鋁鹵化物被使用於該乙

烯寡聚合中催化劑成分是有利的，以個別獲得具有 4、6 及 8 個碳原子之主要直鏈型烯烴選擇性產物。該等寡聚合催化劑選擇性的特別朝向己烯-1 及辛烯-1 之混合物，個別地最佳例為 39 wt% 及 25.9 wt%。該催化劑之缺點係為明顯低活性。根據部分實例，需要高 Al/Zr 比例(高於 100)以具有一令人滿意地催化劑活性。

另外，WO 80/00224 及德國專利 DE 4338414 亦教示一催化劑，其中包括具通式 $(RCOO)_mZrCl_{4-m}$ 之一碳酸鋯及具通式 R_nAlX_{3-n} 之一有機鋁化合物。該催化劑系統的主要缺點係為產生非預期及不確定的副產物，諸如蠟及/或聚合物(聚乙烯、分枝及/或交聯聚乙烯)。蠟及/或聚合物之形成，甚至是少量，會對製造寡聚物的整個技術方法有不良之影響，由於副產物不僅會降低 C_4-C_{20} 寡聚物之產量及其純度，也會減少該製程設備之工作時間，在這範圍內累積於反應器中的固體聚合物必須定期移除，對此僅能藉由中斷該寡聚合反應過程及犧牲該設備之時間為代價來完成。此催化劑系統之另一缺點為共催化劑/活化劑之高消耗量。該催化劑/共催化劑比例係為在該催化劑系統中改變該 α -烯烴分布之一關鍵因素。該高催化劑/共催化劑比例可偏向該等低分子量寡聚物，但其代價為會製造出分枝 C_{10+} 片段。藉由使用此催化劑系統可達成最高的己烯-1 選擇性為 ~18 wt%。

美國專利 US 5,496,783 敘述一將乙烯轉化為直鏈型 α -烯烴之方法，其係有一種催化劑，係由一鋯化合物與選自

縮醛及縮酮之一有機化合物及烴基鋁之一含氯或含溴化合物所組成。雖然該催化劑在形成輕 α -烯烴具有良好選擇性，主要為 C4-C10，這些化合物產物之分布係過於朝向產生丁烯-1。依據該等實例，最高的己烯-1 選擇性係約為 31 wt%，其中丁烯-1 約為 43 wt%。該方法的另一缺點係為微量聚合物最後會累積在反應器中並且妨礙長時間之生產運作。此外，該方法之另一缺點係為該催化劑之低活性。

【發明內容】

因此本發明之一目的在於提供一催化劑組合物以克服習知技藝所遭遇的困難，尤其是提供一催化劑組合物，其係可提供等效或甚至更佳之催化活性及增加己烯-1 片段之選擇性。

此外，並提供藉由乙烯寡聚合用於製備直鏈型 α -烯烴之一方法。

首要目的係藉由用於乙烯寡聚合之一催化劑組合物達成，包括：(i) 至少一過渡金屬化合物具有通式 $\text{MX}_m(\text{OR}')_{4-m}$ 或 $\text{MX}_m(\text{OOCR}')_{4-m}$ ，其中 R' 為一烷基、烯基、芳基、芳烷基或環烷基基團， X 係為氯或溴且 m 係為 0 至 4；及(ii) 一有機鋁化合物與一環醯胺之一反應產物。

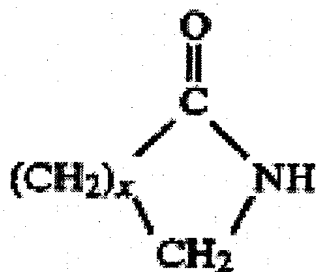
較佳是，該過渡金屬化合物係為一鋁化合物。

更佳是，該鋁金屬化合物係為一碳酸鋁具有通式 $(\text{R}^2\text{COO})_m\text{ZrCl}_{4-m}$ ，其中 R^2 係為烷基、烯基、芳基、芳烷基或環烷基基團，且 m 係為 0 至 4 範圍中之任何數字。

在一具體實施例中，該有機鋁化合物具有通式 $R^1_nAlX_{3-n}$ 或 $Al_2X_3R^1_3$ ，其中 R^1 為一烷基基團具有 1 至 20 個碳原子，X 為氯、溴或碘，n 係為 $1 \leq n \leq 2$ 範圍中之任何數字。

較佳是，該有機鋁化合物係為 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al_2Cl_3(C_2H_5)_3$ 、 $AlCl(C_2H_5)_2$ 或其混合物，其中 $AlCl(C_2H_5)_2$ 為較佳。

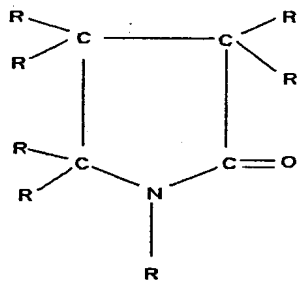
更佳是係為一催化劑組合物，其中該環醯胺具有通式



其中 $x = 1$ 至 9。

更佳是，該環醯胺係選自 ϵ -己內醯胺、2-四氫吡咯酮、 γ -戊內醯胺及其混合物。

最佳是，該環醯胺係為 2-四氫吡咯酮，具有通式：



其中 R 係獨立選自由氫、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 18 個碳原子之芳基、具有 7 至 14 個碳原子之芳烷基及具有 2 至 9 個碳原子之雜環基所組成之群。更

佳是，R 係為氫。

該催化劑組合物可附加地包括一電子供給者化合物，其中該電子供給者化合物較佳是選自由乙酸乙酯、乙醯乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、甲氧苯、四氫呋喃、1,2-二噁烷、噻吩及其混合物所組成之群，其中最佳是甲氧苯。

在一具體實施例中，該有機金屬過渡金屬化合物與該電子供給者化合物之莫耳比例係為自 1:0.1 至 1:10，更佳為自 1:0.1 至 1:2。

在另一具體實施例中，該有機鋁化合物與該環醯胺之莫耳比例係為 1:0.1 至 1:1，更佳為 1:0.1 至 1:0.5。

本發明亦提供一方法，其係於一有機溶劑及一催化劑組合物存在之狀況下，藉由乙烯寡聚合反應製備直鏈型 α -烯烴，其中該催化劑組合物已揭示於前述部份。

令人驚異地發現該附加的環醯胺，即與該有機鋁化合物之該反應產物，可改變基於複數有機金屬過渡金屬化合物及一有機鋁共催化劑的乙烯寡聚合催化劑系統之產物分布。該新穎催化劑組合物造成 C_4 - C_{10} 部份之較高產量，特別是 α -烯烴中的 C_6 片段具有較高純度。且在反應器中同時形成的蠟/聚合物明顯減少。因此，本發明說明一催化劑組合物用於輕 α -烯烴之選擇性製備， C_4 - C_{10} ，尤其是己烯-1，具有高產量。依本發明之方法可以產生直線性超過 90% 並具有所預期分子量範圍之直鏈型 α -烯烴，如 C_4 - C_{10} 之寡聚物。

此外，係發現該催化劑組合物呈現高度活性及生產

率，且所需共催化劑的量較一指定分子量範圍中製造直鏈型寡聚物的先前技術中催化劑來說相對較少。除此之外，在長期生產運作之過程中不會形成蠟/聚合物。

用於製備直鏈型 α -烯烴之該催化劑組合物，係較佳是使用於一惰性有機溶劑。適合之有機溶劑包括芳香烴溶劑，不取代或為鹵素所取代，如甲苯、苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、氯甲苯及其類似物，脂肪族石蠟烴，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷及其類似物，脂環烴化合物，如環己烷、十氫化萘及其類似物，鹵代烷，如二氯乙烷、二氯丁烷及其類似物。一溶劑混合物可用於控制產物分子量分布以得到所預期獲得的烯烴產物之最高選擇性。

為了簡化該乙烯寡聚合之方法，該有機金屬過渡金屬化合物及該選擇性的電子供給者可以混合並保存至少一年而不會有變化。當然，該有機金屬過渡金屬化合物可被用於該選擇性乙烯寡聚合為 C_4 - C_{10} - α -烯烴，而不需要任何電子供給者。然而，令人驚訝的是加入電子供給者至該催化劑組合物中，可進一步增加至少 10% 的催化劑活性而不會影響己烯-1 之選擇性。

該共催化劑，為有機鋁化合物及該環醯胺之反應產物，令人驚訝地發現對於選擇性乙烯寡聚合形成具有高度選擇性己烯-1 的 C_4 - C_{10} 片段有所幫助。

本發明其他的特徵及優點將呈現於以下之較佳具體實施例中。

【實施方式】

實驗條件：

所有材料係使用 schlenk 法或充氮套手工作箱而於氮氣中處理。氮及甲苯係由工廠來源所供應，如有必要並藉由一附加之分子篩床乾燥。

具體實施例：

該碳酸鋅之合成係藉由已知方法所執行。

一成分 A(碳酸鋅)及成分 B(甲氧苯)係以約 1:0.1 至約 1:10 之莫耳比例混合，更佳為約 1:0.1 至約 1:2。

一成分 C(二乙基氯化鋁(diethyl aluminum chloride, DEAC))及成份 D(2-四氫吡咯酮)之一甲苯溶液係以約 C:D = 1: (0.1-1)之莫耳比例混合，較佳為 C:D = 1: (0.1-0.5)。在一減壓及惰性氣體(氮)存在的狀況下，該 2-四氫吡咯酮之甲苯溶液係以滴下方式(放熱反應)緩慢加入至該二乙基氯化鋁。

乙烯寡聚合反應係執行如下：

該製備好之催化劑溶液(成分 A 與 B, C 及 D 之反應產物)係置於一 2 公升不鏽鋼反應器中。乙烯被引入該反應器直到達成該所預期之壓力並在整個反應過程中維持所預期之溫度。乙烯係依維持反應壓力所需之量持續加入。在反應依反應條件維持一小時之後，中斷乙烯之供應並加入約 20 ml 之乙醇以停止反應。將該反應混合物之溫度維持在 10°C 之後，由位於該反應器底部之閥收集該溶液之樣本並以氣相層析儀分析所形成烯烴之數量與種類。在排除乙烯

之壓力後，打開該反應器並檢視任何可能之聚合產物。

以下實施例係用於說明本發明之範圍。習知技術者應瞭解各種變化係為可能，且不應作為關於本發明之限制。

該等結果摘要於表 1 及表 2

實施例 1：

200 ml 甲苯係置於一 250 ml 圓底燒瓶中且 0.24 mmol $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ 依 1:0.75 之莫耳比例與甲氧苯預混後加入至該燒瓶中。接著具有組成物莫耳比例為 C:D=1:0.15 之一新共催化劑，係添加至該混合物中。該 Al/Zr 之莫耳比例為 20。該催化劑溶液形成後接著轉移至具有惰性氣體蒸氣之反應器。反應控制在 70°C 與 30 bar 乙烯壓力。該寡聚合反應時間為 60 分鐘。形成 269 克之 LAO；產量為 12294 克 LAO/克 鋁。無蠟或聚合物形成。

實施例 2：

200 ml 甲苯係置於一 250 ml 圓底燒瓶中且 0.24 mmol $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ 依 1:0.75 之莫耳比例與甲氧苯預混後加入至該燒瓶中。接著具有組成物莫耳比例 C:D=1:0.25 之一新共催化劑溶液，係添加至該混合物中。該 Al/Zr 之莫耳比例為 20。該催化劑溶液形成後接著轉移至具有惰性氣體蒸氣之反應器。反應控制在 70°C 與 30 bar 乙烯壓力。該寡聚合反應時間為 60 分鐘。形成 122 克之 LAO；產量為 5575 克 LAO/克 鋁。無蠟或聚合物形成。

實施例 3：

200 ml 甲苯係置於一 250 ml 圓底燒瓶中且 0.24 mmol $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ 依 1:0.75 之莫耳比例與甲氧苯預混後加入至該燒瓶中。接著具有組成物莫耳比例 C:D=1:0.25 之一新共催化劑溶液，係添加至該混合物中。該 Al/Zr 之莫耳比例為 20。該催化劑溶液形成後接著轉移至具有惰性氣體蒸氣之反應器。反應控制在 90°C 與 37 bar 乙烯壓力。該寡聚合反應時間為 60 分鐘。形成 155 克之 LAO；產量為 7084 克 LAO/克 鋁。無蠟或聚合物形成。

實施例 4：

200 ml 甲苯係置於一 250 ml 圓底燒瓶中且 0.24 mmol $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ 依 1:0.75 之莫耳比例與甲氧苯預混後加入至該燒瓶中。接著具有組成物莫耳比例 C:D=1:0.17 之一新共催化劑溶液，係添加至該混合物中。該 Al/Zr 之莫耳比例為 40。該催化劑溶液形成後接著轉移至具有惰性氣體蒸氣之反應器。反應控制在 60°C 與 30 bar 乙烯壓力。該寡聚合反應時間為 60 分鐘。形成 129 克之 LAO；產量為 5895 克 LAO/克 鋁。無蠟或聚合物形成。

實施例 5：

200 ml 甲苯係置於一 250 ml 圓底燒瓶中並加入 0.24 mmol $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ 至該燒瓶中。這次不使用甲氧苯。

接著具有組成物莫耳比例 C:D=1:0.15 之一新共催化劑溶液係添加至該混合物中。該 Al/Zr 之莫耳比例為 20。該催化劑溶液形成後接著轉移至具有惰性氣體蒸氣之反應器。反應控制在 70°C 與 30 bar 乙烯壓力。該寡聚合反應時間為 60 分鐘。形成 210 克之 LAO；產量為 9597 克 LAO/克 鋯。無蠟或聚合物形成。

實施例 6(比較例)：

200 ml 甲苯、0.25 mmol Zr (i-C₃H₇COO)₄ 及純淨二乙基氯化鋁(diethyl aluminium chloride, DEAC) (Al/Zr = 40) 在一 250 ml 之圓底燒瓶中混合。該催化劑溶液形成後接著轉移至具有惰性氣體蒸氣之反應器。反應控制在 60°C 與 30 bar 乙烯壓力。寡聚合反應時間為 60 分鐘。形成 370 克之 LAO 及 0.3 克之副產物聚乙烯；產量為 16228 克 LAO/克 鋯。大量的蠟被形成，但無法以氣相層析儀正確分析。

實施例 7(比較例)：

200 ml 甲苯、0.25 mmol Zr (i-C₃H₇COO)₄ 及純淨三乙基三氯化二鋁(ethyl aluminium sesquichloride, EASC) (Al/Zr = 35)，在一 250 ml 之圓底燒瓶中混合。該催化劑溶液形成後接著轉移至具有惰性氣體蒸氣之反應器。該反應控制在 80°C 與 30 bar 乙烯壓力。寡聚合反應時間為 60 分鐘。形成 213 克之 LAO；LAO 產量為 9342 克/克 鋯。觀察到微量固體聚合物。

實施例 8(比較例)：

重複實施例 7 之相同步驟，除了 $Al/Zr = 17.5$ 。反應控制在 $80^{\circ}C$ 與 30 bar 乙烯壓力。寡聚合反應時間為 60 分鐘。形成 460 克之 LAO 及 0.2 克之副產物聚乙烯；產量為 20175 克 LAO/克 鋯。大量的蠟被形成，但無法以氣相層析儀正確分析。

表 1：寡聚合反應實驗摘錄

實施例	α -烯烴之分布 (wt%)					
	C4	C6	C8	C10	C12-C18	C20+
實施例 1	34.1	40.3	13.5	6	6	0.1
實施例 2	36	48.2	10.3	3	2.4	0.1
實施例 3	25.9	48.6	14.6	5.5	5	0.4
實施例 4	22.6	57.8	13.3	3.7	2.4	0.2
實施例 5	22	41.8	16.6	8.1	10.2	1.3
實施例 6(比較例)	28.5	12.3	13.5	13.4	20.2	12.1
實施例 7(比較例)	34.9	18.5	15.8	11.6	17.1	2.1
實施例 8(比較例)	13.8	10.4	10.8	12.1	39	13.9

表 2：寡聚合反應實驗摘錄

實施例	LAO 片段之純度(%)				
	C4	C6	C8	C10	C12
實施例 1	99.5	98.1	98.7	91.7	90.8
實施例 2	99.4	98.9	97.5	92.3	91.2
實施例 3	99.9	98.5	98.5	91.1	90.5
實施例 4	98.2	97.8	98	91	90.8
實施例 5	99.1	97.3	98.5	91	90.5
實施例 6(比較例)	97.3	93.2	92.5	86.3	85.8
實施例 7(比較例)	98.2	96.1	95	88.2	86
實施例 8(比較例)	98.1	97.1	94.8	91.1	90.5

由表 1 及表 2 所示，根據本發明實施例之該等寡聚合實驗導致具有大量 C₆ 之一改善的 α -烯烴分布(重量百分比)。另外，與該等比較例之結果比較，該等 LAO 片段之純度係有顯著改善。

揭露於上述說明及申請專利範圍中之該等特徵，可共同分別地以任何形式組合，以為瞭解本發明的不同態樣之材料。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

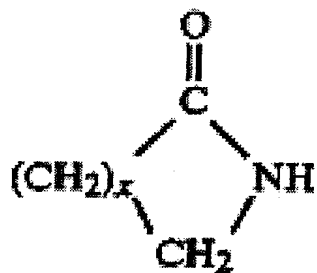
本發明係關於用於乙烯寡聚合反應之一催化劑組合物，其係包括通式 $\text{MX}_m (\text{OR}')_{4-m}$ 或 $\text{MX}_m(\text{OOCR}')_{4-m}$ ，其中 R' 為烷基、烯基、芳基、芳烷基或環烷基團， X 係為氯或溴且 m 係為 0 至 4；及使用此催化劑組合物製備直鏈型 α -烯烴之方法。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a catalyst composition for the oligomerization of ethylene, comprising the general formula $\text{MX}_m (\text{OR}')_{4-m}$ or $\text{MX}_m(\text{OOCR}')_{4-m}$, wherein R' is an alkyl, alkenyl, aryl, aralkyl or cycloalkyl group, X is chlorine or bromine and m is from 0 to 4; as well as to a process for preparing linear alpha-olefins utilizing this catalyst composition.

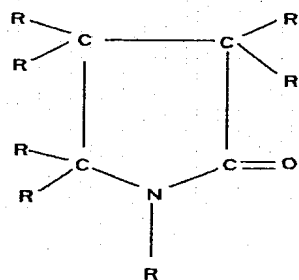
十、申請專利範圍：

1. 一種催化劑組合物用於乙烯寡聚合反應，包括：
 - (i) 至少一過渡金屬化合物具有通式 $\text{MX}_m(\text{OR}')_{4-m}$ 或 $\text{MX}_m(\text{OOCR}')_{4-m}$ ，其中 R' 為一烷基、烯基、芳基、芳烷基或環烷基基團， X 為氯或溴及 m 為 0 至 4；及
 - (ii) 一有機鋁化合物與一環醯胺之一反應產物
2. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物，其中該過渡金屬化合物係為一鋁化合物。
3. 如申請專利範圍第 2 項之催化劑組合物，其中該鋁化合物係為一碳酸鋁具有通式 $(\text{R}^2\text{COO})_m\text{ZrCl}_{4-m}$ ，其中 R^2 為一烷基、烯基、芳基、芳烷基或環烷基基團，及 m 為 0 至 4 範圍中任意數字。
4. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物，其中該有機鋁化合物具有通式 $\text{R}^1_n\text{AlX}_{3-n}$ 或 $\text{Al}_2\text{X}_3\text{R}^1_3$ ，其中 R^1 為具有 1 至 20 個碳原子之一烷基基團， X 為氯、溴或碘， n 為 $1 \leq n \leq 2$ 範圍中任意數字。
5. 如申請專利範圍第 4 項之催化劑組合物，其中該有機鋁化合物係為 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 或其混合物。
6. 如申請專利範圍第 4 項之催化劑組合物，其中該有機鋁化合物係為 $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。
7. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物，其中該環醯胺具有通式：



其中 $x = 1$ 至 9 。

8. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物，其中該環醯胺係選自 ϵ -己內醯胺、2-四氫吡咯酮、 γ -戊內醯胺及其混合物。
9. 如申請專利範圍第 8 項之催化劑組合物，其中該環醯胺係為 2-四氫吡咯酮具有結構式：



其中 R 係獨立選自氫、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 18 個碳原子之芳基、具有 7 至 14 個碳原子之芳烷基及具有 2 至 9 個碳原子之雜環基所組成之群。

10. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物，附加包括一電子供給者化合物。
11. 如申請專利範圍第 10 項之催化劑組合物，其中該電子供給者化合物係選自乙酸乙酯、乙醯乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、甲氧苯、四氫呋喃、1,2-二噁烷、噻吩及其混合物所組成之群。

12. 如申請專利範圍第 10 項之催化劑組合物，其中該電子供給者化合物係為甲氧苯。
13. 如申請專利範圍第 10 項之催化劑組合物，其中該有機金屬過渡金屬化合物與該電子供應者化合物之莫耳比例係為自 1:0.1 至 1:10。
14. 如申請專利範圍第 10 項之催化劑組合物，其中該有機金屬過渡金屬化合物與該電子供應者化合物之莫耳比例係為自 1:0.1 至 1:2。
15. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物，其中該有機鋁化合物與該環醯胺之莫耳比例係為自 1:0.1 至 1:1。
16. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物，其中該有機鋁化合物與該環醯胺之莫耳比例係為自 1:0.1 至 1:0.5。
17. 一種由乙烯寡聚合反應製備直鏈型 α -烯烴之方法，其係具有一有機溶劑及一催化劑組合物，其中該催化劑組合物係為前述申請專利範圍中任一項。

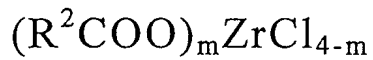
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



R^2 為一烷基、烯基、芳基、芳烷基或環烷基基團 m 為
0 至 4 範圍中任意數字