

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



PCT



(10) 国际公布号

WO 2011/120336 A1

(43) 国际公布日
2011 年 10 月 6 日 (06.10.2011)

(51) 国际专利分类号:
B01J 31/22 (2006.01) C08F 4/70 (2006.01)
C07C 2/32 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/000550

(22) 国际申请日: 2011 年 3 月 30 日 (30.03.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201010138127.1 2010 年 3 月 31 日 (31.03.2010) CN
201010500316.9 2010 年 9 月 29 日 (29.09.2010) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 (BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 郑明芳 (ZHENG, Mingfang) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。李维真 (LI, Weizhen) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。王怀杰 (WANG, Huaijie) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。刘珺 (LIU, Jun) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号,

Beijing 102500 (CN)。张海英 (ZHANG, Haiying) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。周钰 (ZHOU, Yu) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。栗同林 (LI, Tonglin) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。赵岚 (ZHAO, Lan) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。王吉龙 (WANG, Jilong) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。吴红飞 (WU, Hongfei) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。朴玉玲 (PIAO, Yuling) [—/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。隋军龙 (SUI, Junlong) [CN/CN]; 中国北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号, Beijing 102500 (CN)。

(74) 代理人: 北京聿宏知识产权代理有限公司 (YUHONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市西城区宣武门西大街 129 号金隅大厦 518 室, Beijing 100031 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: CATALYST COMPOSITION FOR OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE AND PROCESSES OF OLIGOMERIZATION

(54) 发明名称: 乙烯齐聚催化剂组合物和齐聚方法

(57) Abstract: Disclosed are a catalyst composition for oligomerization of ethylene and processes of oligomerization, wherein the catalyst composition comprises chloride of Fe (II), Co (II) or Ni (II) complexed with 2-imino-1, 10-phenanthroline as the main catalyst and triethylaluminum as the cocatalyst. One of the processes of oligomerization of ethylene is using the above catalyst composition, and a molar ratio of metallic aluminum in the cocatalyst and the central metal in the main catalyst is from 30 to less than 200. The other process of oligomerization of ethylene is using the above catalyst composition, and the reaction temperature of oligomerization of ethylene is -10 ~ 19°C. The price of triethylaluminum as the cocatalyst is low, the use amount of the cocatalyst is small, and the cocatalyst has better catalytic activity, therefore the cost of oligomerization of ethylene reduces significantly, and the oligomerization of ethylene has wide industrial application prospect.

(57) 摘要:

公开了一种乙烯齐聚催化剂组合物及齐聚方法, 其中所述催化剂组合物包括 2-亚胺基-1, 10-菲咯啉配合的 Fe (II)、Co (II) 或 Ni (II) 的氯化物主催化剂和三乙基铝助催化剂; 所述乙烯齐聚方法之一是采用上述催化剂组合物, 且所述助催化剂中金属铝与主催化剂中中心金属的摩尔比为 30 至小于 200; 另外一种乙烯齐聚方法是采用上述催化剂组合物, 且乙烯齐聚反应温度为 -10~19°C。作为助催化剂的三乙基铝价格低廉, 助催化剂用量小, 具有较好的催化活性, 使得乙烯齐聚反应成本大幅下降, 具有广泛的工业应用前景。

WO 2011/120336 A1



(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

乙烯齐聚催化剂组合物和齐聚方法

5 技术领域

本发明涉及乙烯齐聚领域，具体涉及氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)和三乙基铝的催化剂组合物。本发明还涉及使用上述组合物的乙烯齐聚方法。

10 背景技术

线性 α -烯烃在乙烯共聚单体、表面活性剂合成中间体、增塑剂醇、合成润滑油和油品添加剂等领域有着广泛的应用。近年来，随着聚烯烃工业的不断发展，世界范围内对 α -烯烃的需求量增长迅速。目前绝大部分的 α -烯烃是由乙烯齐聚制备得到的。乙烯齐聚法所用的催化剂主要有镍系、铬系、锆系和铝系等，近年来，Brookhart 小组(Brookhart, M 等人, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 7143-7144; WO99/02472, 1999), Gibson 小组(Gibson, V. C.等人, Chem. Commun., 1998, 849-850; Chem. Eur. J., 2000, 2221-2231)分别发现一些 Fe(II)和 Co(II)的三齿吡啶亚胺配合物可催化乙烯齐聚，不但催化剂的催化活性很高，而且 α -烯烃的选择性也很高。

中国科学院化学研究所的专利 CN1850339A 报道了一种用于乙烯齐聚和聚合的催化剂，该催化剂为 2-亚胺基-1,10-菲咯啉配位的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的氯化物，在助催化剂甲基铝氧烷作用下，该催化剂作为主催化剂具有较好的乙烯齐聚和聚合催化性能，其中铁配合物对乙烯表现出很高的齐聚和聚合活性；并且在反应温度为 40℃时，齐聚活性最高；而齐聚和聚合活性随压力的升高增加较为明显；齐聚产物包括 C_4 、 C_6 、 C_8 、 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{14} 、 C_{16} 、 C_{18} 、 C_{20} 、 C_{22} 等；聚合物为低分子量聚烯烃和蜡状聚烯烃。此专利还公开了三乙基铝为助催化剂，氯化[2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合铁(II)为主催化剂，Al/Fe 比为 500、反应温度 40℃、反应时间为 1h、聚合压力 1MPa 时，齐聚活性为 2.71×10^5 ；此专利中还公开了以三异丁基铝和氯化二乙基铝为助催化剂时，在高助催化剂用量 (Al/Fe 比为 500)，齐聚活性也较低。

从该专利的教导可见，三乙基铝为助催化剂时，即使在高的助催化剂用量，齐聚活性仍然比较低，实用性较差，因而在其专利中主要使用高成本的甲基铝

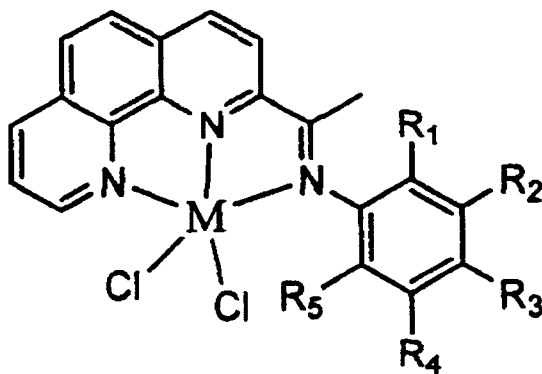
氧烷为助催化剂。而甲基铝氧烷成本过高，用量过大，作为助催化剂大规模应用于乙烯齐聚时，其势必导致生产成本高昂。

另外，中国科学院化学研究所孙文华等在 Iron Complexes Bearing 2-Imino-1,10-phenanthrolinyl Ligands as Highly Active Catalysts for Ethylene Oligomerization (Organometallics 2006,25,666-677) 一文表 2 中显示，在采用氯化[2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合铁(II)为主催化剂进行乙烯齐聚，乙烯齐聚活性随温度的变化并非单调增加或者单调减小，而是当反应温度为 20~40℃时，齐聚活性随温度的升高而增加，当反应温度为 40~60℃时，齐聚活性随温度的升高而降低。这一现象在孙文华等 (Organometallics 2007,26,2720-2734) 一文表 4 采用氯化二乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚的实验结果中进一步得到证实。

发明内容

针对现有技术的缺陷，希望寻求一种低成本实用的乙烯齐聚催化剂组合物和齐聚方法，以便其大规模工业应用。经过大量的实验研究中，惊奇的发现，在使用少量的三乙基铝为助催化剂、氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)为主催化剂的催化剂组合物进行乙烯齐聚时，具有可以接受的催化活性，这与事先认为的低活性有着显著差别。三乙基铝的单价低、用量少以及可接受和适宜的催化活性，在乙烯齐聚工艺中采用此催化剂组合物能够为大规模工业化提供强力保障。

根据本发明的一个方面，提供了一种乙烯齐聚催化剂组合物，包括下式(I)所示的氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)主催化剂和三乙基铝助催化剂，其中所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 30 至小于 200:



(I)

其中各变量定义如下：M 为中心金属，选自 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} ； $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 各自独立地选自氢、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、卤素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基和硝基。

在本发明中，术语“ $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基”指的是含有 1~6 个碳原子的饱和直连或支链烷基。作为 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基，可以提及甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、正己基和仲己基；特别优选甲基、乙基和异丙基。

在本发明中，术语“ $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基”指的是上述 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基与一个氧原子连接得到的基团。作为 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基，可以提及甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、正己氧基和仲己氧基；特别优选甲氧基和乙氧基。

在本发明中，术语“卤素”指的是氟、氯、溴和碘，特别优选氟、氯和溴。

在上述催化剂组合物的优选实施方案中，所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属(即 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 或 Ni^{2+})的摩尔比为 50 至小于 200，优选 100~199.8，更优选为 148~196，最优选为 178~196。

在上述催化剂组合物的特别优选的实施方案中，所述主催化剂中的 M 和 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 具有如下定义：

- 1: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 2: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 3: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_3 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 4: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 5: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 6: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 7: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_5 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$;
- 8: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 9: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 10: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{H}$;
- 11: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{Et}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 12: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{Et}$, $\text{R}_5 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$;
- 13: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_5 = \text{Et}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$;
- 14: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{iPr}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 15: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_5 = \text{iPr}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$;
- 16: $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;

- 17: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_2 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
18: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
19: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
20: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_3 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
5 21: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_4 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
22: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
23: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
24: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_2 = R_4 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
25: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = \text{H}$;
10 26: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
27: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
28: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
29: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
30: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
15 31: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
32: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
33: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
34: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
35: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
20 36: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_4 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
37: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
38: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
39: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_4 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
40: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = \text{H}$;
25 41: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
42: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
43: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
44: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
45: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$.

30 在上述催化剂组合物的特别优选的实施方案中, 所述主催化剂中的 R_1 和 R_5 为乙基并且 $R_2 \sim R_4$ 均为氢。

本发明中主催化剂的制备本身是已知的, 对此可参见 CN1850339A, 该文

献中的制备方法以引用的方式并入本文。

制备本发明限定的式(I)主催化剂的方法通常包括如下步骤:

(1) 用 2-乙酰基-1,10-菲咯啉和取代的苯胺(取代基选自下组: $C_1\sim C_6$ 烷基、卤素、 $C_1\sim C_6$ 烷氧基和硝基)反应合成 2-亚胺基-1,10-菲咯啉配体; 以及

5 (2) 用步骤 1 中得到的 2-亚胺基-1,10-菲咯啉配体分别与 $FeCl_2\cdot 4H_2O$ 、 $CoCl_2$ 或 $NiCl_2\cdot 6H_2O$ 反应即可得到配合物。

本发明方法使用的主催化剂的具体制备过程如下:

一、配体合成的一般方法

10 1) 2-乙酰基-1,10-菲咯啉和 $C_1\sim C_6$ 烷基取代的苯胺在乙醇中以对甲苯磺酸为催化剂回流 1~2 天, 反应液浓缩后过碱性氧化铝柱子, 用石油醚/乙酸乙酯(4: 1)淋洗, 第二馏分为产物, 除去溶剂得到黄色固体 2-亚胺基-1,10-菲咯啉配体。

2) 2-乙酰基-1,10-菲咯啉和氟、 $C_1\sim C_6$ 烷氧基或硝基取代的苯胺以对甲苯磺酸为催化剂并加入分子筛或无水硫酸钠作脱水剂在甲苯中回流 1 天, 过滤后除去溶剂甲苯过碱性氧化铝柱子, 用石油醚/乙酸乙酯(4: 1)淋洗, 第二馏分为产
15 物, 除去溶剂得到黄色固体 2-亚胺基-1,10-菲咯啉配体。

3) 2-乙酰基-1,10-菲咯啉和氯、溴取代的苯胺用对甲苯磺酸作催化剂, 采用正硅酸乙酯作溶剂和脱水剂, 在 140~150℃下加热反应 1 天, 减压除去正硅酸乙酯, 然后过碱性氧化铝柱子, 用石油醚/乙酸乙酯(4: 1)淋洗, 第二馏分为产物, 除去溶剂得到黄色固体 2-亚胺基-1,10-菲咯啉配体。

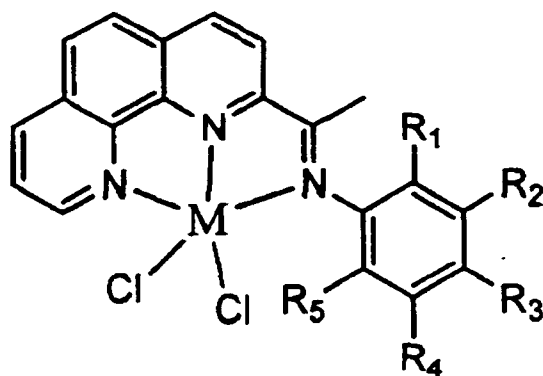
20 所述烷基取代的苯胺优选 2,6-二乙基苯胺。

上述所有合成的 2-亚胺基-1,10-菲咯啉配体都通过核磁、红外和元素分析得到了证实。

二、铁(II)、钴(II)、镍(II)配合物合成的一般方法

25 将 $FeCl_2\cdot 4H_2O$ 、 $CoCl_2$ 或 $NiCl_2\cdot 6H_2O$ 的乙醇溶液按摩尔比 1:1~1:1.2 滴加到 2-亚胺基-1,10-菲咯啉配体的溶液中, 室温搅拌, 析出沉淀, 过滤, 用乙醚洗涤后干燥便得到 2-亚胺基-1,10-菲咯啉配合物。配合物 1~45 通过元素分析和红外光谱表征得以证实。

30 根据本发明的另一方面, 提供了一种乙烯齐聚方法, 其中采用下式(I)的氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)为主催化剂和三乙基铝为助催化剂的催化剂组合物, 并且所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 30 至小于 200:



(I)

其中各变量定义如下：M 为中心金属，选自 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} ； $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 各自独立地选自氢、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、卤素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基和硝基。

5 在上述齐聚方法的优选实施方案中，所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属(即 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 或 Ni^{2+})的摩尔比为 50 至小于 200，优选 100~199.8，更优选为 148~196，最优选为 178~196。

在上述齐聚方法的优选的实施方案中，所述主催化剂中的 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、异丙基、氟、氯、溴、甲氧基、乙氧基和硝基。

10 在上述齐聚方法的更优选的实施方案中，所述主催化剂中的 R_1 和 R_5 为乙基并且 $\text{R}_2\sim\text{R}_4$ 均为氢。

在上述齐聚方法的特别优选的实施方案中，所述主催化剂中的 M 和 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 具有如下定义：

- 1: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 15 2: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 3: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_3 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 4: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 5: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 6: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 20 7: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_5 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$;
- 8: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 9: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 10: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{H}$;
- 11: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{Et}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- 25 12: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{Et}$, $\text{R}_5 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$;
- 13: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{R}_5 = \text{Et}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$;

- 14: $M = \text{Fe}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
15: $M = \text{Fe}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
16: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
17: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_2 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
5 18: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
19: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
20: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_3 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
21: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_4 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
22: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
10 23: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
24: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_2 = R_4 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
25: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = \text{H}$;
26: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
27: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
15 28: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
29: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
30: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
31: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
32: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
20 33: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
34: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
35: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
36: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_4 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
37: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
25 38: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
39: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_4 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
40: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = \text{H}$;
41: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
42: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
30 43: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
44: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
45: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$.

上述齐聚方法涉及的齐聚反应条件对本领域熟练技术人员而言是熟知的，上述齐聚方法优选的技术方案如下：在反应容器中加入有机溶剂和催化剂组合物，然后在乙烯压力为 0.1~30MPa 且反应温度为 20~150℃ 下反应 30~100 分钟，然后冷却至 -10~10℃，取出少量反应混合物用 5% 的稀盐酸中和后进行气相色谱 (GC) 分析。

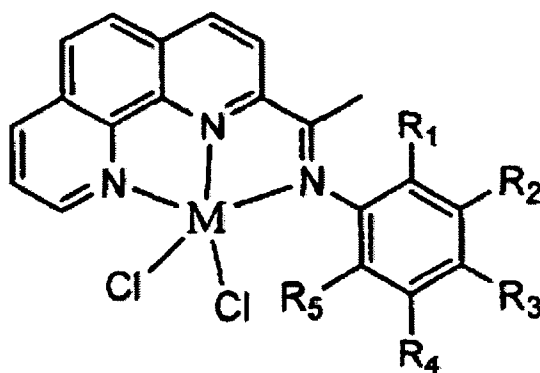
上述齐聚方法中，所述反应温度优选为 20~80℃，压力优选为 1~5MPa，反应时间有利地为 30~60 分钟。

上述齐聚方法中，所述有机溶剂选自甲苯、环己烷、乙醚、四氢呋喃、乙醇、苯、二甲苯和二氯甲烷等，优选甲苯。

通过上述齐聚方法来齐聚乙烯，获得的乙烯齐聚产物包括 C₄、C₆、C₈、C₁₀、C₁₂、C₁₄、C₁₆、C₁₈、C₂₀、C₂₂ 等；α-烯烃的选择性可以达到 95% 以上。在乙烯齐聚结束之后，取出少量反应混合物用 5% 的稀盐酸中和后进行 GC 分析。结果表明，齐聚活性可达 10⁶ g·mol⁻¹·h⁻¹ 以上，齐聚产物分布更加合理。另外，剩余的反应混合物用 5% 的稀盐酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。

通过上述齐聚方法，采用低成本(三乙基铝单价仅为甲基铝氧烷单价的几十分之一)的三乙基铝(AlEt₃)为助催化剂、氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)为主催化剂的催化剂组合物，在助催化剂中的金属铝与主催化剂中的中心金属的摩尔比为 30 至小于 200 范围内，不仅催化活性可以接受，而且助催化剂用量低，具有很强的实用性。

根据本发明还提供了另外一种乙烯齐聚方法，采用下式(I)的氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)为主催化剂、三乙基铝为助催化剂的催化剂组合物，乙烯齐聚反应温度为 -10~19℃：



(I)

其中各变量定义如下：M 为中心金属，优选地选自 Fe²⁺、Co²⁺ 和 Ni²⁺；R₁~R₅ 各自独立地选自氢、C₁~C₆ 烷基、卤素、C₁~C₆ 烷氧基和硝基。

在上述齐聚方法的优选实施方案中, 所述主催化剂中的 $R_1 \sim R_5$ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、异丙基、氟、氯、溴、甲氧基、乙氧基和硝基。

在上述齐聚方法的更优选的实施方案中, 所述主催化剂中的 R_1 和 R_5 为乙基并且 $R_2 \sim R_4$ 均为氢。

5 在上述齐聚方法的特别优选的实施方案中, 所述主催化剂中的 M 和 $R_1 \sim R_5$ 具有如下定义:

- 1: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 2: $M = Fe^{2+}$, $R_2 = Me$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 3: $M = Fe^{2+}$, $R_3 = Me$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;
- 10 4: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 5: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_3 = Me$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$;
- 6: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_4 = Me$, $R_2 = R_3 = R_5 = H$;
- 7: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 8: $M = Fe^{2+}$, $R_2 = R_3 = Me$, $R_1 = R_4 = R_5 = H$;
- 15 9: $M = Fe^{2+}$, $R_2 = R_4 = Me$, $R_1 = R_3 = R_5 = H$;
- 10: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = Me$, $R_2 = R_4 = H$;
- 11: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 12: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 13: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_5 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 20 14: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 15: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_5 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 16: $M = Co^{2+}$, $R_1 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 17: $M = Co^{2+}$, $R_2 = Me$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 18: $M = Co^{2+}$, $R_3 = Me$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;
- 25 19: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 20: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_3 = Me$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$;
- 21: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_4 = Me$, $R_2 = R_3 = R_5 = H$;
- 22: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 23: $M = Co^{2+}$, $R_2 = R_3 = Me$, $R_1 = R_4 = R_5 = H$;
- 30 24: $M = Co^{2+}$, $R_2 = R_4 = Me$, $R_1 = R_3 = R_5 = H$;
- 25: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = Me$, $R_2 = R_4 = H$;
- 26: $M = Co^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;

27: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

28: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

29: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

30: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

5 31: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

32: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

33: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

34: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

35: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

10 36: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_4 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_5 = \text{H}$;

37: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

38: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

39: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_4 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{H}$;

40: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = \text{H}$;

15 41: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

42: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

43: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

44: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

45: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

20 上述齐聚方法, 可优选按如下技术方案进行: 在反应容器中加入有机溶剂和催化剂组合物, 然后在乙烯压力为 0.1~30MPa, 并且反应温度为-10~19℃, 反应 30~100 分钟。然后在-10~10℃下, 取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行气相色谱(GC)分析。

上述齐聚方法中, 主催化剂通常以溶液形式使用, 可使用的溶剂为常规溶
25 剂, 如溶剂可选自甲苯、环己烷、乙醚、四氢呋喃、乙醇、二甲苯和二氯甲烷等, 优选甲苯。

上述齐聚方法中, 所述温度优选-10~15℃, 更优选 0~15℃, 最优选 5~10℃; 所述反应时间有利地为 30~60 分钟; 所述反应压力优选为 1~5MPa。

上述齐聚方法中, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属
30 的摩尔比为 49~500, 优选 100~400, 更优选 200~300, 最优选 300。

上述齐聚方法中, 所述有机溶剂选自甲苯、环己烷、乙醚、四氢呋喃、乙醇、苯、二甲苯和二氯甲烷等, 优选甲苯。

通过上述齐聚方法来齐聚乙烯，获得的乙烯齐聚产物包括 C₄、C₆、C₈、C₁₀、C₁₂、C₁₄、C₁₆、C₁₈、C₂₀、C₂₂ 等； α -烯烃的选择性可以达到 96% 以上；齐聚活性高。另外，剩余的反应混合物用 5% 的稀盐酸酸化的乙醇溶液中和，只有少量聚合物产生。

- 5 通过上述齐聚方法，采用氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)为主催化剂和低成本三乙基铝(AlEt₃)为助催化剂的催化剂组合物，在更低温 (-10 ~ 19°C) 条件下催化乙烯齐聚，助催化剂用量低，齐聚活性高，开拓了一种新的乙烯齐聚途径。

10 相对于现有技术，本发明采用低成本(三乙基铝单价仅为甲基铝氧烷单价的几十分之一)的三乙基铝(AlEt₃)为助催化剂、氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)为主催化剂的催化剂组合物，不仅催化活性可以接受、 α -烯烃的选择性高，而且助催化剂用量低，催化效果和成本得到较好的平衡，实用性强。通过本发明，克服了技术偏见，优化了反应条件，且使得乙烯齐聚反应成本大幅下降，综合催化效果和生产成本，工业化前景广阔。

15

具体实施方式

以下仅为本发明的较佳实施例而已，不能以此限定本发明的范围。即凡是依本发明申请专利范围所作的变化与修饰，皆应仍属本发明专利涵盖的范围内。

20

实施例 1

一、主催化剂的制备

25 2-乙酰基-1,10-菲咯啉(0.4445g, 2mmol)和 2,6-二乙基苯胺(0.4175g, 2.8mmol)加入 40mg 对甲苯磺酸为催化剂并加入 2g 4Å 分子筛作脱水剂，在 30ml 乙醇中回流 1 天，过滤后除去溶剂，剩余物用二氯甲烷溶解，过碱性氧化铝柱子，用石油醚/乙酸乙酯(4 : 1)淋洗，第二馏分为产物，除去溶剂得到黄色固体，为 2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)配体，产量为 0.6g，产率为 84%。核磁分析：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.25 (dd, J=3.0 Hz, 1H); 8.80 (d, J=8.3 Hz, 1H); 8.35 (d, J=8.3 Hz, 1H); 8.27 (dd, J=7.8 Hz, 1H); 7.86 (s, 2H); 7.66 (m, 1H); 30 7.15 (d, J=7.6 Hz, 2H); 6.96 (t, J= 7.5 Hz, 1H); 2.58 (s, 3H, CH₃); 2.43 (m, 4H, CH₂CH₃); 1.16 (t, J=7.5Hz, 6H, CH₂CH₃)。元素分析：C₂₄H₂₃N₃ (353.46)，理论值：C: 81.55; H: 6.56; N: 11.89。测量值：C: 80.88; H: 6.59; N: 11.78。

将 5ml $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (48mg, 0.24mmol) 的无水乙醇溶液滴加到 5ml 2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)配体(70.6mg, 0.2mmol)的无水乙醇溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤, 用乙醚洗涤后干燥便得到墨绿色粉末固体, 为氯化[2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合铁(II)配合物, 产率为 95%。

5 元素分析: $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{FeN}_3$ (480.21), 测试值 C: 59.95; H: 4.92; N: 8.80; 理论值 C: 60.03; H: 4.83; N: 8.75。

二、乙烯齐聚反应

将甲苯和 0.53ml 三乙基铝甲苯溶液(浓度为 0.74mol/l)以及 8ml 主催化剂氯化[2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合铁(II)(2.0 μmol)的甲苯溶液加入
10 到 300ml 的不锈钢高压釜中, 使总体积为 100ml, Al/Fe=196。当温度达到 40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 往反应釜中充入乙烯, 保持 1MPa 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。之后, 用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $2.02 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 12.0%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 64.7%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 87.0%(其中含线性 α -烯烃 98.0%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 1.0%。剩余的反应混合物用 5%的
15 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 2

采用实施例 1 制备的主催化剂, 助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应, 与实施例 1 的不同之处在于: 三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.54ml(浓度为 0.74mol/l),
20 使 Al/Fe=199.8。在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下, 保持 1MPa 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $2.02 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 12.1%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 64.5%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 86.8%(其中含线性 α -烯烃 97.5%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 1.1%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和, 没有得到聚合物。分析结果见表 1。

25

实施例 3

采用实施例 1 制备的主催化剂, 助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应, 与实施例 1 的不同之处在于: 三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.51ml(浓度为 0.74mol/l), 使 Al/Fe=189。在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下, 保持 1MPa 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。
30 用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $1.98 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 11.6%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 64.8%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 86.9%(其中含线性 α -烯烃 98.0%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 1.5%。剩余的反应混合物用 5%的盐

酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 4

采用实施例 1 制备的主催化剂，助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应，
5 与实施例 1 的不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.48ml(浓度为 0.74mol/l)，使 Al/Fe=178。在 40℃下，保持 1MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $1.98 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 10.5%，C₆ ~ C₁₀ 65.1%，C₆ ~ C₁₈ 87.7%(其中含线性 α-烯烃 98.3%)，C₂₀ ~ C₂₈ 1.8%。剩余的反应混合物用 5%的盐
10 酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 5

采用实施例 1 制备的主催化剂，助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应，
与实施例 1 的不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.4ml(浓度为
15 0.74mol/l)，使 Al/Fe=148。在 40℃下，保持 1MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $1.21 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 24.7%，C₆ ~ C₁₀ 57.4%，C₆ ~ C₁₈ 72.7%(其中含线性 α-烯烃 92.9%)，C₂₀ ~ C₂₈ 2.6%。剩余的反应混合物用 5%的盐
酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

20

实施例 6

采用实施例 1 制备的主催化剂，助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应，
与实施例 1 的不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.81ml(浓度为
0.25mol/l)，使 Al/Fe=101。在 40℃下，保持 1MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。
25 用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $1.01 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 21.6%，C₆ ~ C₁₀ 53.6%，C₆ ~ C₁₈ 75.3%(其中含线性 α-烯烃 89.9%)，C₂₀ ~ C₂₈ 3.1%。剩余的反应混合物用 5%的盐
酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 7

采用实施例 1 制备的主催化剂，助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应，
与实施例 1 的不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.4ml(浓度为

0.25mol/l), 使 Al/Fe=50。在 40℃下, 保持 1MPa 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $0.12 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 7.4%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 86.8%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 92.6%(其中含线性 α -烯烃 92.5%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 0%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸
5 酸化的乙醇溶液中和, 没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 8

采用实施例 1 制备的主催化剂, 助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应, 与实施例 1 的不同之处在于: 三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.24ml(浓度为
10 0.25mol/l), 使 Al/Fe=30。在 40℃下, 保持 1MPa 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $0.08 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 6.9%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 87.1%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 93.1%(其中含线性 α -烯烃 91.5%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 0%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和, 没有得到聚合物。分析结果见表 1。

15

实施例 9

采用实施例 1 主催化剂的制备方法, 不同之处在于: 将 5ml CoCl_2 (31.2mg, 0.24mmol)的无水乙醇溶液滴加到 5ml 2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)
20 配体(70.6mg, 0.2mmol)的无水乙醇溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤, 用乙醚洗涤后干燥便得到褐色固体, 为氯化[2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合钴(II)配合物, 产率为 95%。元素分析: $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CoN}_3$ (483.29), 测试值 C: 59.69; H: 4.86; N: 8.62 ; 理论值 C: 59.64; H: 4.80; N: 8.69。

重复实施例 1 中所述的乙烯齐聚工艺, 其中助催化剂仍为三乙基铝, 将甲苯和 0.53ml 三乙基铝甲苯溶液(浓度为 0.74mol/l)以及 8ml 氯化[2-乙酰基-1,10-
25 菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合钴(II) (2.0 μmol)的甲苯溶液加入到 300ml 的不锈钢高压釜中, 使总体积为 100ml, Al/ Co =196。当温度达到 40℃时, 往反应釜中充入乙烯, 保持 1MPa 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。之后, 用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $1.51 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量为 C_4 100%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的
30 乙醇溶液中和, 没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 10

采用实施例 1 主催化剂的制备方法, 不同之处在于: 将 5ml $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (57.0mg, 0.24mmol) 的无水乙醇溶液滴加到 5ml 2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)配体(70.6mg, 0.2mmol)的无水乙醇溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤, 用乙醚洗涤后干燥便得到黄褐色固体, 为氯化[2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合镍(II)配合物, 产率为 96%。元素分析: $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NiN}_3$ (483.05), 测试值 C: 59.64; H: 4.82; N: 8.53; 理论值 C: 59.67; H: 4.80; N: 8.70。

重复实施例 1 中所述的乙烯齐聚工艺, 其中助催化剂仍为三乙基铝, 将甲苯和 0.53ml 三乙基铝甲苯溶液(浓度为 0.74mol/l)以及 8ml 氯化[2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合镍(II)(2.0 μmol)的甲苯溶液加入到 300ml 的不锈钢高压釜中, 使总体积为 100ml, $\text{Al/Ni}=196$ 。当温度达到 40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 往反应釜中充入乙烯, 保持 1MPa 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。之后, 用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $1.40 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量为 C_4 100%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和, 没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 11

采用实施例 1 制备的主催化剂, 助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应, 三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.53ml(浓度为 0.74mol/l), 使 $\text{Al/Fe}=196$ 。与实施例 1 的不同之处在于: 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下, 保持 2MPa 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $3.21 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 19.40%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 53.02%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 75.68%(其中含线性 α -烯烃 96.9%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 4.92%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和, 没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 12

采用实施例 1 制备的主催化剂, 助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应, 与实施例 1 的不同之处在于: 三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.54ml(浓度为 0.74mol/l), 使 $\text{Al/Fe}=199.8$; 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下, 保持 2MPa 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $3.83 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 21.05%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 52.37%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 73.36%(其中含线性 α -烯烃 97.5%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 5.59%。剩余的反应混合物用 5%的

盐酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 13

采用实施例 1 制备的主催化剂，助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应，
5 三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.53ml(浓度为 0.74mol/l)，使 Al/Fe=196。与实施例 1 的不同之处在于：在 40℃下，保持 3MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $6.40 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 17.5%，C₆ ~ C₁₀ 46.2%，C₆ ~ C₁₈ 71.5%(其中含线性 α-烯烃 98.7%)，C₂₀ ~ C₂₈ 11.0%。剩余的反应混合物用 5%的
10 盐酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

实施例 14

采用实施例 1 制备的主催化剂，助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应，
与实施例 1 的不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.4ml(浓度为
15 0.74mol/l)，使 Al/Fe=148；在 40℃下，保持 3MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $5.21 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 19.5%，C₆ ~ C₁₀ 53.4%，C₆ ~ C₁₈ 75.8%(其中含线性 α-烯烃 98.4%)，C₂₀ ~ C₂₈ 4.7%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

20

对比例 1

采用实施例 1 制备的主催化剂，助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应，
与实施例 1 的不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 1.35ml(浓度为
0.74mol/l)，使 Al/Fe=500。在 40℃下，保持 1MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。
25 用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $0.88 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 37.0%，C₆ ~ C₁₀ 52.0%，C₆ ~ C₁₈ 63.0%(其中含线性 α-烯烃 91.5%)，C₂₀ ~ C₂₈ 0%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

对比例 2

专利 CN1850339A 中实施例 34 以引入的方式并入本文中，主催化剂为氯化
[2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合铁(II)，助催化剂为三乙基铝；齐聚

工艺如下：将 1000ml 甲苯和 5.0ml 三乙基铝（1.0mol/l in hexane）以及 10ml 主催化剂（10 μ mol）的甲苯溶液加入到 2000-ml 不锈钢高压釜中。机械搅拌开始，保持 350 转/分，当温度达到 40℃时，往反应釜内充入乙烯，齐聚反应开始。在 40℃下，保持 1MPa 的乙烯压力，搅拌反应 1h。用注射器取出少量反应混合物

5 用 5%的稀盐酸中和后进行气相色谱（GC）分析：齐聚活性为 $0.271 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为：C₄ 39.3%，C₆ 29.3%，C₈ ~ C₂₂ 31.4%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

10 对比例 3

采用实施例 1 制备的主催化剂，助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应，与实施例 1 的不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 2.70ml(浓度为 0.74mol/l)，使 Al/Fe=1000。在 40℃下，保持 1MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为

15 $0.18 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 43.9%，C₆ ~ C₁₀ 50.9%，C₆ ~ C₁₈ 55.5%(其中含线性 α -烯烃 84.3%)，C₂₀ ~ C₂₈ 0.6%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 1。

对比例 4

20 采用实施例 1 制备的主催化剂如实施例 1 所述工艺进行乙烯齐聚反应，不同之处在于：助催化剂为甲基铝氧烷，甲基铝氧烷甲苯溶液的用量为 0.26ml(浓度为 1.5mol/l)，使 Al/Fe=195。在 40℃下，保持 1 MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $2.5 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 14.2%，C₆ ~ C₁₀ 44.9%，

25 C₆ ~ C₁₈ 74.1%(其中含线性 α -烯烃 89.0%)，C₂₀ ~ C₂₈ 11.7%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性为 $6.21 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 1。

从表 1 可知：乙烯齐聚中采用氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)作为主催化剂

30 和三乙基铝作为助催化剂的催化剂组合物，在较高催化剂用量（Al/Fe 为 500、1000）时，具有低的催化活性，而在较低催化剂用量时，反而齐聚活性可达 $2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，与相近比例下（Al/Fe 比为 195）甲基铝氧烷做助催化剂时的齐聚活

性接近, 且 α -烯烃的选择性高。这说明采用低成本的三乙基铝为助催化剂, 在低用量下反而具有适宜的催化活性, 具有预料不到的效果。并且 Al/Fe 摩尔比在 30 至小于 200 范围内, 随着 Al/Fe 摩尔比增大, 反应活性增大; 而当 Al/Fe 摩尔比在大于 200 至 1000 范围内时, 随着 Al/Fe 摩尔比增大, 反应活性反而减小。

5

实施例 15

采用实施例 1 制备的主催化剂, 助催化剂为三乙基铝进行乙烯齐聚反应。乙烯齐聚工艺如下: 将甲苯和 1.21ml(0.8954mmol)三乙基铝甲苯溶液(浓度为 0.74mol/l)以及 12ml 氯化[2-乙酰基-1,10-菲咯啉(缩 2,6-二乙基苯胺)]合铁(II)(3.0 μ mol)的甲苯溶液加入到 300ml 的不锈钢高压釜中, 使总体积为 100ml, Al/Fe=298.5。当反应釜温度降温为-15 $^{\circ}$ C时, 往反应釜中充入乙烯, 保持 1MPa 的乙烯压力, 温度保持在-10 $^{\circ}$ C, 搅拌反应 30min。之后, 用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 5.35×10^6 g $\cdot$ mol $^{-1}$ (Fe) $\cdot$ h $^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C₄ 24.92%, C₆~C₁₀ 57.03%, C₆~C₁₈ 74.09%(其中含线性 α -烯烃 98.1%), C₂₀~C₂₈ 0.99%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和, 没有得到聚合物。分析结果见表 2。

15

实施例 16

采用实施例 1 制备的主催化剂, 三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚反应条件如实施例 15, 不同之处在于: 当反应釜温度降温为-10 $^{\circ}$ C时, 往反应釜中充入乙烯, 保持 1MPa 的乙烯压力, 温度保持在-5 $^{\circ}$ C, 搅拌反应 30min。之后, 用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 7.74×10^6 g $\cdot$ mol $^{-1}$ (Fe) $\cdot$ h $^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C₄ 26.66%, C₆~C₁₀ 48.32%, C₆~C₁₈ 68.16%(其中含线性 α -烯烃 98.4%), C₂₀~C₂₈ 5.18%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到白色蜡状聚合物, 聚合活性 9.2×10^3 g $\cdot$ mol $^{-1}$ (Fe) $\cdot$ h $^{-1}$ 。分析结果见表 2。

25

实施例 17

采用实施例 1 制备的主催化剂, 三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15, 不同之处在于: 当反应釜温度降温为-5 $^{\circ}$ C时, 往反应釜中充入乙烯, 保持 1MPa 的乙烯压力, 温度保持在 0 $^{\circ}$ C, 搅拌反应 30min。之后, 用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为

30

$7.92 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 20.60%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 48.4%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 75.03%(其中含线性 α -烯烃 98.3%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 4.37%。剩余的反应混合物用 5% 的盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到白色蜡状聚合物, 聚合活性 $2.4 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

5

实施例 18

采用实施例 1 制备的主催化剂, 三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15, 不同之处在于: 当反应釜温度降温为 2°C 时, 往反应釜中充入乙烯, 保持 1MPa 的乙烯压力, 温度保持在 5°C , 搅拌反应 30min。之后, 用注射器取出少量反应混合物用 5% 的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $10.24 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 20.43%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 45.12%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 69.81%(其中含线性 α -烯烃 98.1%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 9.76%。剩余的反应混合物用 5% 的盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到白色蜡状聚合物, 聚合活性 $9.6 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

15

实施例 19

采用实施例 1 制备的主催化剂, 三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15, 不同之处在于: 当反应釜温度降温为 5°C 时, 往反应釜中充入乙烯, 保持 1MPa 的乙烯压力, 温度保持在 10°C , 搅拌反应 30min。之后, 用注射器取出少量反应混合物用 5% 的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $9.35 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 19.50%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 44.13%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 69.52%(其中含线性 α -烯烃 98.3%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 10.98%。剩余的反应混合物用 5% 的盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到白色蜡状聚合物, 聚合活性 $6.8 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

25

实施例 20

采用实施例 1 制备的主催化剂, 三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15, 不同之处在于: 当反应釜温度降温为 10°C 时, 往反应釜中充入乙烯, 保持 1MPa 的乙烯压力, 温度保持在 15°C , 搅拌反应 30min。之后, 用注射器取出少量反应混合物用 5% 的稀盐酸中和后进行 GC 分析: 齐聚活性为 $6.88 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚物含量分别为 C_4 20.23%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 49.23%, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 72.75%(其中含线性 α -烯烃 97.7%), $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 7.02%。剩余的反应混合物

30

用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性 $2.1 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

实施例 21

5 采用实施例 1 制备的主催化剂，三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15，不同之处在于：当反应釜温度降温为 15°C 时，往反应釜中充入乙烯，保持 1MPa 的乙烯压力，温度保持在 19°C ，搅拌反应 30min。之后，用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $5.53 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C_4 20.60%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 48.49%，
10 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 72.21%(其中含线性 α -烯烃 98.2%)， $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 7.19%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性 $1.4 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

实施例 22

15 采用实施例 1 制备的主催化剂，三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15，不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 1.62ml(1.1988mmol)， $\text{Al/Fe}=399.6$ 。当反应釜温度降温为 0°C 时，往反应釜中充入乙烯，保持 1MPa 的乙烯压力，温度保持在 5°C ，搅拌反应 30min。之后，用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为
20 $7.18 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C_4 20.24%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 46.56%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 71.52%(其中含线性 α -烯烃 98.1%)， $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 8.23%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性 $2.7 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

25 实施例 23

采用实施例 1 制备的主催化剂，三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15，不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.81ml(0.5994mmol)， $\text{Al/Fe}=199.8$ 。当反应釜温度降温为 0°C 时，往反应釜中充入乙烯，保持 1MPa 的乙烯压力，温度保持在 5°C ，搅拌反应 30min。之后，用
30 注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $8.96 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C_4 20.02%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 45.88%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 70.09%(其中含线性 α -烯烃 98.3%)， $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 9.88%。剩余的反应混合物用 5%

的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性 $3.8 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

实施例 24

5 采用实施例 1 制备的主催化剂，三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15，不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.40ml(0.296mmol)，Al/Fe=98.7。当反应釜温度降温为 0°C 时，往反应釜中充入乙烯，保持 1MPa 的乙烯压力，温度保持在 5°C ，搅拌反应 30min。之后，用注射器取出少量反应混合物用 5% 的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为
10 $8.26 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C_4 23.56%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 47.31%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 69.32% (其中含线性 α -烯烃 98.5%)， $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 7.12%。剩余的反应混合物用 5% 的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性 $7.8 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

15 实施例 25

采用实施例 1 制备的主催化剂，三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15，不同之处在于：三乙基铝甲苯溶液的用量为 0.20ml(0.148mmol)，Al/Fe=49.3。当反应釜温度降温为 0°C 时，往反应釜中充入乙烯，保持 1MPa 的乙烯压力，温度保持在 5°C ，搅拌反应 30min。之后，用注
20 射器取出少量反应混合物用 5% 的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $5.81 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C_4 21.95%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 43.78%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 68.15% (其中含线性 α -烯烃 98.8%)， $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 9.89%。剩余的反应混合物用 5% 的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性 $5.7 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

25

实施例 26

采用实施例 1 制备的主催化剂，三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15，不同之处在于：当反应釜温度降温为 2°C 时，往反应釜中充入乙烯，保持 2MPa 的乙烯压力，温度保持在 5°C ，搅拌反应 30min。之后，
30 用注射器取出少量反应混合物用 5% 的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $11.31 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C_4 21.53%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 44.57%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 69.26% (其中含线性 α -烯烃 98.3%)， $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 9.21%。剩余的反应混合物用

5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性 $9.8 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

实施例 27

5 采用实施例 1 制备的主催化剂，三乙基铝为助催化剂进行乙烯齐聚反应。齐聚工艺如实施例 15，不同之处在于：当反应釜温度为 2°C 时，往反应釜中充入乙烯，保持 3MPa 的乙烯压力，温度保持在 5°C ，搅拌反应 30min。之后，用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $13.54 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C_4 22.12%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 44.43%， $\text{C}_6 \sim$
10 C_{18} 69.12%(其中含线性 α -烯烃 98.2%)， $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 8.76%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性 $1.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

对比例 5

15 重复实施例 23 的乙烯齐聚方法，不同之处在于：当反应釜温度达到 40°C 时，往反应釜中充入乙烯，保持 1MPa 的乙烯压力，温度保持在 40°C ，搅拌反应 30min。之后，用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $2.12 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C_4 13.1%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 64.0%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 82.8%(其中含线性 α -烯烃 98.2%)， $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 4.1%。剩余的反
20 应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 2。

对比例 6

重复实施例 15 的乙烯齐聚方法，不同之处在于：当反应釜温度达到 40°C 时，往反应釜中充入乙烯，保持 1MPa 的乙烯压力，温度保持在 40°C ，搅拌反应
25 30min。之后，用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $1.93 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C_4 20.61%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 55.17%， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 75.37%(其中含线性 α -烯烃 97.0%)， $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 4.02%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，没有得到聚合物。分析结果见表 2。

30

对比例 7

采用实施例 1 制备的主催化剂如实施例 1 所述工艺进行乙烯齐聚反应，不

同之处在于：助催化剂为甲基铝氧烷，甲基铝氧烷甲苯溶液的用量为 0.54ml(浓度为 1.5mol/l)，使 Al/Fe=400。在 40℃下，保持 1 MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC 分析：齐聚活性为 $1.08 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 16.4%，C₆ ~ C₁₀ 45.2%，
5 C₆ ~ C₁₈ 73.0%(其中含线性 α -烯烃 95.0%)，C₂₀ ~ C₂₈ 10.6%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性为 $4.65 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

对比例 8

10 采用实施例 1 制备的主催化剂如实施例 1 所述工艺进行乙烯齐聚反应，不同之处在于：助催化剂为甲基铝氧烷，甲基铝氧烷甲苯溶液的用量为 1.36ml(浓度为 1.5mol/l 的甲苯溶液)，使 Al/Fe=1000。在 40℃下，保持 1MPa 的乙烯压力，搅拌反应 30min。用注射器取出少量反应混合物用 5%的稀盐酸中和后进行 GC
15 分析：齐聚活性为 $1.41 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，齐聚物含量分别为 C₄ 35.0%，C₆ ~ C₁₀ 40.4%，C₆ ~ C₁₈ 64.7%(其中含线性 α -烯烃 99.3%)，C₂₀ ~ C₂₈ 0.3%。剩余的反应混合物用 5%的盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到白色蜡状聚合物，聚合活性为 $4.23 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。分析结果见表 2。

从表 2 可知：乙烯齐聚中采用氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)作为主催化剂
20 和三乙基铝作为助催化剂的催化剂组合物，在较低反应温度 (-10 ~ 19℃) 催化下，具有较高的催化活性，齐聚活性可达 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上，齐聚活性为其在 40℃下齐聚活性的几倍到十几倍，甚至数十倍；甚至与甲基铝氧烷做助催化剂进行乙烯齐聚时，齐聚活性最高的反应温度下 (40℃) 时的齐聚活性相近。这就证实本发明的方法，采用低成本的三乙基铝，在低温下反而具有较高的催化
25 活性，具有预料不到的效果。并且在反应温度 -10 ~ 19℃ 范围内，随着温度的增大，齐聚活性先增大后减小，最高值出现在 5℃ 时。

表 1

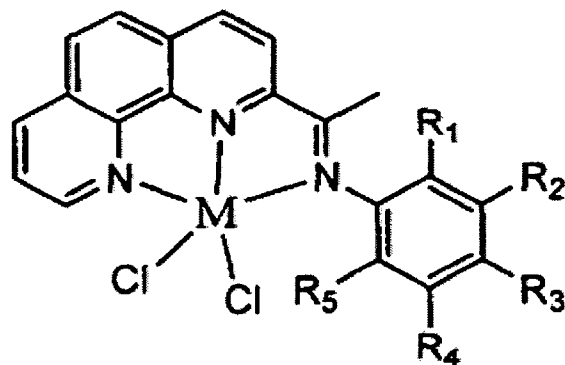
序号	助催 化剂	P (MPa)	T (°C)	中心 金属	Al/中心 金属	活性 ($10^6 \text{ gmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	C ₄ (%)	C ₆ ~C ₁₀ (%)	C ₆ ~C ₁₈		C ₂₀ ~C ₂₈ (%)
									含量%	线性 α -烯烃%	
实施例 1	AlEt ₃	1	40	Fe	196	2.02	12.0	64.7	87.0	98.0	1.0
实施例 2	AlEt ₃	1	40	Fe	199.8	2.02	12.1	64.5	86.8	97.5	1.1
实施例 3	AlEt ₃	1	40	Fe	189	1.98	11.6	64.8	86.9	98.0	1.5
实施例 4	AlEt ₃	1	40	Fe	178	1.98	10.5	65.1	87.7	98.3	1.8
实施例 5	AlEt ₃	1	40	Fe	148	1.21	24.7	57.4	72.7	92.9	2.6
实施例 6	AlEt ₃	1	40	Fe	101	1.01	21.6	53.6	75.3	89.9	3.1
实施例 7	AlEt ₃	1	40	Fe	50	0.12	7.4	86.8	92.6	92.5	0
实施例 8	AlEt ₃	1	40	Fe	30	0.08	6.9	87.1	93.1	91.5	0
实施例 9	AlEt ₃	1	40	Co	196	1.51	100	-	-	-	-
实施例 10	AlEt ₃	1	40	Ni	196	1.40	100	-	-	-	-
实施例 11	AlEt ₃	2	40	Fe	196	3.21	19.40	53.02	75.68	96.9	4.92
实施例 12	AlEt ₃	2	40	Fe	199.8	3.83	21.05	52.37	73.36	97.5	5.59
实施例 13	AlEt ₃	3	40	Fe	196	6.40	17.5	46.2	71.5	98.7	11.0
实施例 14	AlEt ₃	3	40	Fe	148	5.21	19.5	53.4	75.8	98.4	4.7
对比例 1	AlEt ₃	1	40	Fe	500	0.88	37.0	52.0	63.0	91.5	0
对比例 2	AlEt ₃	1	40	Fe	500	0.271	39.3	C ₆ 29.3		C ₈ ~C ₂₂ 31.4%	
对比例 3	AlEt ₃	1	40	Fe	1000	0.18	43.9	50.9	55.5	84.3	0.6
对比例 4	MAO	1	40	Fe	195	2.50	14.2	44.9	74.1	89.0	11.7

表 2

序号	助催化剂	P (MPa)	T (°C)	Al/中心 金属	齐聚活性 ($10^6 \text{ gmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	C ₄ (%)	C ₆ ~C ₁₀ (%)	C ₆ ~C ₁₈		C ₂₀ ~C ₂₈ (%)	聚合活性 ($10^4 \text{ gmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
								含量(%)	线性 α -烯烃(%)		
实施例15	AlEt ₃	1	-10	298.5	5.35	24.92	57.03	74.09	98.1	0.99	---
实施例16	AlEt ₃	1	-5	298.5	7.74	26.66	48.32	68.16	98.4	5.18	0.92
实施例17	AlEt ₃	1	0	298.5	7.92	20.60	48.40	75.03	98.3	4.37	2.4
实施例18	AlEt ₃	1	5	298.5	10.24	20.43	45.12	69.81	98.1	9.76	9.6
实施例19	AlEt ₃	1	10	298.5	9.35	19.50	44.13	69.52	98.3	10.98	6.8
实施例20	AlEt ₃	1	15	298.5	6.88	20.23	49.23	72.75	97.7	7.02	2.1
实施例21	AlEt ₃	1	19	298.5	5.53	20.60	48.49	72.21	98.2	7.19	1.4
实施例22	AlEt ₃	1	5	399.6	7.18	20.24	46.56	71.52	98.1	8.23	2.7
实施例23	AlEt ₃	1	5	199.8	8.96	20.02	45.88	70.09	98.3	9.88	3.8
实施例24	AlEt ₃	1	5	98.7	8.26	23.56	47.31	69.32	98.5	7.12	7.8
实施例25	AlEt ₃	1	5	49.3	5.81	21.95	43.78	68.15	98.8	9.89	5.7
实施例26	AlEt ₃	2	5	298.5	11.31	21.53	44.57	69.26	98.3	9.21	9.8
实施例27	AlEt ₃	3	5	298.5	13.54	22.12	44.43	69.12	98.2	8.76	10.0
对比例5	AlEt ₃	1	40	199.8	2.12	13.1	64.0	82.8	98.2	4.1	0.68
对比例6	AlEt ₃	1	40	298.5	1.93	20.61	55.17	75.37	97.0	4.02	0.57
对比例1	AlEt ₃	1	40	500	0.88	37.0	52.0	63.0	91.5	0	---
对比例2	AlEt ₃	1	40	500	0.271	39.3	C ₆ 29.3		C ₈ ~ C ₂₂ 31.4%		---
对比例3	AlEt ₃	1	40	1000	0.18	43.9	50.9	55.5	84.3	0.6	---
对比例4	MAO	1	40	195	2.50	14.2	44.9	74.1	89.0	11.7	6.21
对比例7	MAO	1	40	400	10.8	16.4	45.2	73.0	95.0	10.6	46.5
对比例8	MAO	1	40	1000	14.1	35.0	40.4	64.7	99.3	0.3	42.3

权利要求书

1. 一种乙烯齐聚催化剂组合物, 包括下式(I)所示的氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)主催化剂和三乙基铝助催化剂, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 30 至小于 200:



(I)

其中各变量定义如下: M 为中心金属, 选为 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} ; $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 各自独立地选自氢、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、卤素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基和硝基。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 50 至小于 200。

3. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 100~199.8。

4. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 148~196。

5. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比 178~196。

6. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 主催化剂中的 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、异丙基、氟、氯、溴、甲氧基、乙氧基和硝基。

7. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 主催化剂中的 R_1 和 R_5 为乙基, $\text{R}_2\sim\text{R}_4$ 均为氢。

8. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 主催化剂中的 M 和 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 具有如下定义:

- 1: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
 2: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
 3: $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{R}_3 = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;

- 4: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 5: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_3 = Me$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$;
 6: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_4 = Me$, $R_2 = R_3 = R_5 = H$;
 7: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
 5 8: $M = Fe^{2+}$, $R_2 = R_3 = Me$, $R_1 = R_4 = R_5 = H$;
 9: $M = Fe^{2+}$, $R_2 = R_4 = Me$, $R_1 = R_3 = R_5 = H$;
 10: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = Me$, $R_2 = R_4 = H$;
 11: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 12: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
 10 13: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_5 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
 14: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 15: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_5 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
 16: $M = Co^{2+}$, $R_1 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 17: $M = Co^{2+}$, $R_2 = Me$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 15 18: $M = Co^{2+}$, $R_3 = Me$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;
 19: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 20: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_3 = Me$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$;
 21: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_4 = Me$, $R_2 = R_3 = R_5 = H$;
 22: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
 20 23: $M = Co^{2+}$, $R_2 = R_3 = Me$, $R_1 = R_4 = R_5 = H$;
 24: $M = Co^{2+}$, $R_2 = R_4 = Me$, $R_1 = R_3 = R_5 = H$;
 25: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = Me$, $R_2 = R_4 = H$;
 26: $M = Co^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 27: $M = Co^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
 25 28: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_5 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
 29: $M = Co^{2+}$, $R_1 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 30: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_5 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
 31: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 32: $M = Ni^{2+}$, $R_2 = Me$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 30 33: $M = Ni^{2+}$, $R_3 = Me$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;
 34: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = R_5 = H$;
 35: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = R_3 = Me$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$;

36: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = R_4 = Me$, $R_2 = R_3 = R_5 = H$;

37: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;

38: $M = Ni^{2+}$, $R_2 = R_3 = Me$, $R_1 = R_4 = R_5 = H$;

39: $M = Ni^{2+}$, $R_2 = R_4 = Me$, $R_1 = R_3 = R_5 = H$;

5 40: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = Me$, $R_2 = R_4 = H$;

41: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;

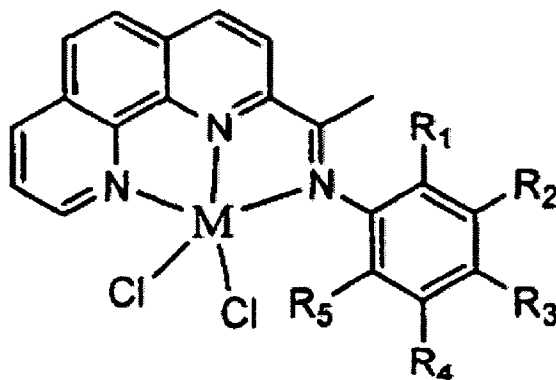
42: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;

43: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = R_5 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;

44: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;

10 45: $M = Ni^{2+}$, $R_1 = R_5 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$.

9. 一种乙烯齐聚方法, 其特征在于, 采用下式(I)的氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)作为主催化剂和三乙基铝作为助催化剂的催化剂组合物, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 30 至小于 200:



(I)

其中各变量定义如下: M 为中心金属, 选自 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} ; $R_1 \sim R_5$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、卤素、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基和硝基。

10. 根据权利要求 9 的组合物, 其特征在于, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 50 至小于 200.

11. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 100~199.8.

12. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 148~196.

25 13. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所述助催化剂中的金属铝与所述主催化剂中的中心金属的摩尔比 178~196.

14. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于, 主催化剂中的 $R_1 \sim R_5$ 各自独立地

选自氢、甲基、乙基、异丙基、氟、氯、溴、甲氧基、乙氧基和硝基。

15. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于，主催化剂中的 R_1 和 R_5 为乙基， $R_2 \sim R_4$ 均为氢。

16. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于，主催化剂中的 M 和 $R_1 \sim R_5$ 具有如下定义：

- 1: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 2: $M = Fe^{2+}$, $R_2 = Me$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 3: $M = Fe^{2+}$, $R_3 = Me$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;
- 4: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 5: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_3 = Me$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$;
- 6: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_4 = Me$, $R_2 = R_3 = R_5 = H$;
- 7: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 8: $M = Fe^{2+}$, $R_2 = R_3 = Me$, $R_1 = R_4 = R_5 = H$;
- 9: $M = Fe^{2+}$, $R_2 = R_4 = Me$, $R_1 = R_3 = R_5 = H$;
- 10: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = Me$, $R_2 = R_4 = H$;
- 11: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 12: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 13: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_5 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 14: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 15: $M = Fe^{2+}$, $R_1 = R_5 = iPr$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 16: $M = Co^{2+}$, $R_1 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 17: $M = Co^{2+}$, $R_2 = Me$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 18: $M = Co^{2+}$, $R_3 = Me$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;
- 19: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 20: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_3 = Me$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$;
- 21: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_4 = Me$, $R_2 = R_3 = R_5 = H$;
- 22: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;
- 23: $M = Co^{2+}$, $R_2 = R_3 = Me$, $R_1 = R_4 = R_5 = H$;
- 24: $M = Co^{2+}$, $R_2 = R_4 = Me$, $R_1 = R_3 = R_5 = H$;
- 25: $M = Co^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = Me$, $R_2 = R_4 = H$;
- 26: $M = Co^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;
- 27: $M = Co^{2+}$, $R_1 = Et$, $R_5 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$;

28: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

29: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

30: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

31: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

5 32: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

33: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

34: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

35: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

36: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_4 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_5 = \text{H}$;

10 37: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

38: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

39: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_4 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{H}$;

40: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = \text{H}$;

41: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

15 42: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

43: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

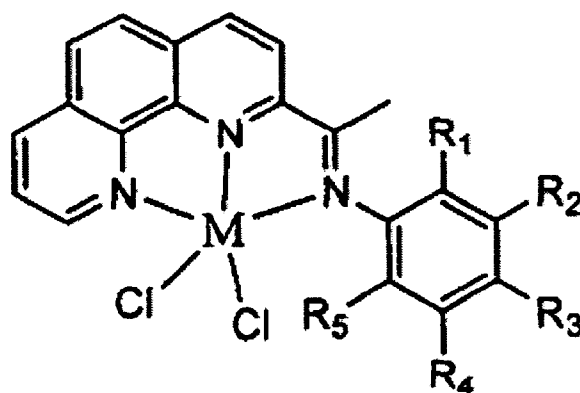
44: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;

45: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$.

17. 根据权利要求 9 中的方法,其特征在于,乙烯齐聚反应温度为 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

20 18. 根据权利要求 9 中的方法,其特征在于,乙烯齐聚反应压力为 $1 \sim 5\text{MPa}$ 。

19. 一种乙烯齐聚方法,其特征在于,采用下式(I)的氯化 2-亚胺基-1,10-菲咯啉铁(II)、钴(II)或镍(II)作为主催化剂和三乙基铝作为助催化剂的催化剂组合物,乙烯齐聚反应温度为 $-10 \sim 19^\circ\text{C}$:



(I)

25 其中各变量定义如下: M 为中心金属,选自 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} ; $R_1 \sim R_5$ 各自独立

地选自氢、C₁~C₆烷基、卤素、C₁~C₆烷氧基和硝基。

20. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 齐聚反应温度为 -10 ~ 15°C。

21. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 齐聚反应温度为 0 ~ 15°C。

22. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 齐聚反应温度为 5 ~ 10°C。

5 23. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 主催化剂中的 R₁~R₅ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、异丙基、氟、氯、溴、甲氧基、乙氧基和硝基。

24. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 主催化剂中的 R₁ 和 R₅ 为乙基、R₂~R₄ 均为氢。

10 25. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 主催化剂中的 M 和 R₁~R₅ 具有如下定义:

1: M = Fe²⁺, R₁ = Me, R₂ = R₃ = R₄ = R₅ = H;

2: M = Fe²⁺, R₂ = Me, R₁ = R₃ = R₄ = R₅ = H;

3: M = Fe²⁺, R₃ = Me, R₁ = R₂ = R₄ = R₅ = H;

4: M = Fe²⁺, R₁ = R₂ = Me, R₃ = R₄ = R₅ = H;

15 5: M = Fe²⁺, R₁ = R₃ = Me, R₂ = R₄ = R₅ = H;

6: M = Fe²⁺, R₁ = R₄ = Me, R₂ = R₃ = R₅ = H;

7: M = Fe²⁺, R₁ = R₅ = Me, R₂ = R₃ = R₄ = H;

8: M = Fe²⁺, R₂ = R₃ = Me, R₁ = R₄ = R₅ = H;

9: M = Fe²⁺, R₂ = R₄ = Me, R₁ = R₃ = R₅ = H;

20 10: M = Fe²⁺, R₁ = R₃ = R₅ = Me, R₂ = R₄ = H;

11: M = Fe²⁺, R₁ = Et, R₂ = R₃ = R₄ = R₅ = H;

12: M = Fe²⁺, R₁ = Et, R₅ = Me, R₂ = R₃ = R₄ = H;

13: M = Fe²⁺, R₁ = R₅ = Et, R₂ = R₃ = R₄ = H;

14: M = Fe²⁺, R₁ = iPr, R₂ = R₃ = R₄ = R₅ = H;

25 15: M = Fe²⁺, R₁ = R₅ = iPr, R₂ = R₃ = R₄ = H;

16: M = Co²⁺, R₁ = Me, R₂ = R₃ = R₄ = R₅ = H;

17: M = Co²⁺, R₂ = Me, R₁ = R₃ = R₄ = R₅ = H;

18: M = Co²⁺, R₃ = Me, R₁ = R₂ = R₄ = R₅ = H;

19: M = Co²⁺, R₁ = R₂ = Me, R₃ = R₄ = R₅ = H;

30 20: M = Co²⁺, R₁ = R₃ = Me, R₂ = R₄ = R₅ = H;

21: M = Co²⁺, R₁ = R₄ = Me, R₂ = R₃ = R₅ = H;

22: M = Co²⁺, R₁ = R₅ = Me, R₂ = R₃ = R₄ = H;

- 23: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
24: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_2 = R_4 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
25: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = \text{H}$;
26: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
5 27: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
28: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
29: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
30: $M = \text{Co}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
31: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
10 32: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
33: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
34: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
35: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
36: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_4 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
15 37: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
38: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$, $R_1 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
39: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_2 = R_4 = \text{Me}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{H}$;
40: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_3 = R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_4 = \text{H}$;
41: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
20 42: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{Et}$, $R_5 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
43: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{Et}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
44: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$;
45: $M = \text{Ni}^{2+}$, $R_1 = R_5 = \text{iPr}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;

26. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 所述助催化剂中金属铝与
25 所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 49~500。

27. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 所述助催化剂中金属铝与
所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 100~400。

28. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 所述助催化剂中金属铝与
所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 200~300。

29. 根据权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 所述助催化剂中金属铝与
30 所述主催化剂中的中心金属的摩尔比为 300。

30. 根据权利要求 19~29 中的任何一项所述的方法, 其特征在于, 其中乙

烯齐聚反应压力为 0.1~30MPa。

31. 根据权利要求 19~29 中的任何一项所述的方法，其特征在于，其中乙
烯齐聚反应压力为 1~5MPa。

32. 根据权利要求 19~29 中的任何一项所述的方法，其特征在于，所述乙
5 烯齐聚用有机溶剂选自甲苯、环己烷、乙醚、四氢呋喃、乙醇、苯、二甲苯和
二氯甲烷。

33. 根据权利要求 19~29 中的任何一项所述的方法，其特征在于，所述乙
烯齐聚用有机溶剂为甲苯。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/000550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J31/-, C07C2/-, C08F4/-, C08F10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS,CNKI,WPI,EPODOC,CA,REGCAPLUS, ethylene?, oligomeriz+, phenanthroline

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIE, Suyun et al., Iron (II) Complexes Ligated by 2-Imino-1, 10-Phenanthrolines: Preparation and Catalytic Behavior toward Ethylene Oligomerization, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 18 May 2007, 269, pages 90-93 Tables 3 and 4, scheme 1 and sections 3.2.1 and 3.2.2	1-3, 6, 8-11, 14,16-17, 19-23, 25-28, 30, 32-33
Y	Tables 3 and 4, scheme 1 and sections 3.2.1 and 3.2.2	1-33
Y	CN1850339 A (CHINESE ACAD. SCI. CHEM. INST.), 25 Oct. 2006 (25.10.2006), claims and example 34	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&”document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

24 May 2011(24.05.2011)

Date of mailing of the international search report

07 Jul. 2011 (07.07.2011)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

LUO, Ling

Telephone No. (86-10)62084127

International application No.
PCT/CN2011/000550

Form PCT/ISA /210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/000550

Continuation of : CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J31/22 (2006.01) i

C07C2/32 (2006.01) i

C08F4/70 (2006.01) i

C08F10/02 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2011/000550

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J31/-, C07C2/-, C08F4/-, C08F10/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRS,CNKI,WPI,EPODOC,CA,REG,CAPLUS,乙烯, 齐聚, 菲咯啉, ethylene?, oligomeriz+, phenanthroline

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	介素云等, Iron (II) Complexes Ligated by 2-Imino-1, 10-Phenanthrolines: Preparation and Catalytic Behavior toward Ethylene Oligomerization, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 18.5月2007, 269, 90-93页 表 3、4, 方案 1, 3.2.1、3.2.2 部分	1-3, 6, 8-11, 14, 16-17, 19-23, 25-28, 30, 32-33
Y	表 3、4, 方案 1, 3.2.1、3.2.2 部分	1-33
Y	CN1850339 A (中国科学院化学研究所), 25. 10 月 2006(25.10.2006), 权利要求, 实施例 34	1-33

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

24. 5 月 2011(24.05.2011)

国际检索报告邮寄日期

07.7 月 2011 (07.07.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

罗玲

电话号码: (86-10) **62084127**

关于同族专利的信息

PCT/CN2011/000550

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2009 年 7 月)

续：主题的分类

B01J31/22 (2006.01) i

C07C2/32 (2006.01) i

C08F4/70 (2006.01) i

C08F10/02 (2006.01) i