



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0921731-2 B1**

**(22) Data do Depósito: 30/10/2009**

**(45) Data de Concessão: 02/01/2018**



---

**(54) Título:** SISTEMA CATALISADOR, PROCESSO DE OLIGOMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM SISTEMA CATALISADOR

**(51) Int.Cl.:** B01J 31/12; B01J 31/14; B01J 31/02

**(30) Prioridade Unionista:** 31/10/2008 US 61/110,407, 31/10/2008 US 61/110,476, 31/10/2008 US 61/110,396

**(73) Titular(es):** CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

**(72) Inventor(es):** ORSON L. SYDORA

**SISTEMA CATALISADOR, PROCESSO DE OLIGOMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM SISTEMA CATALISADOR**

ESCOPO TÉCNICO DA INVENÇÃO

[001] Esta revelação relaciona-se a um sistema catalisador de oligomerização, métodos para preparar o sistema catalisador de oligomerização, e métodos para uso do sistema catalisador de oligomerização para preparar um produto de oligomerização.

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

[002] A síntese catalisada pelo cromo do 1-hexeno a partir do etileno constitui um processo comercialmente significativa para preparação seletiva desta alfa olefina, que, por sua vez, é útil para preparar uma variedade de poliolefinas quando distribuída como comonômero com etileno. Um sistema catalisador amplamente relatado com cromo compreende cromo (III) carboxilatos (ex., tris(2-etilhexanoato) cromo(III)  $(Cr(EH)_3$ , um composto contendo pirrol, e um metal alquil para a produção seletiva de 1-hexeno.

[003] Muitos sistemas catalisadores de oligomerização contêm um composto contendo cromo, um pirrol ou um composto contendo pirrol, pelo menos um metal alquil, opcionalmente um solvente, e opcionalmente componentes adicionais, que podem ser combinados de várias maneiras e em várias taxas para fornecerem o sistema catalisador. Alguns métodos de preparação do sistema catalisador parecem confiar na presença de um solvente particular para ajudar na ativação dos componentes do catalisador, enquanto outros métodos podem confiar no uso do excesso de um metal alquil

ou outro ativador. Tipicamente, qualquer método de preparação, ativação, e uso de um sistema catalisador pode apresentar desafios com relação à sua preparação particular, ativação e estabilidade, assim como à atividade e seletividade fornecidas pelo sistema catalisador.

[004] Portanto, seria útil descobrir e desenvolver novos sistemas de catalisadores de oligomerização, novos métodos para preparar os sistemas catalisadores de oligomerização, e novos métodos para usar os sistemas catalisadores de oligomerização para preparar um produto de oligomerização que possa fornecer maior eficiência e economia de gastos. Em um aspecto, novos sistemas catalisadores de oligomerização e métodos para preparação dos sistemas catalisadores de oligomerização são necessários e podem render maior atividade e mais eficiência, e possivelmente diminuir o custo ou aumentar a eficiência do uso do sistema catalisador baseado em cromo.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[005] Entre outras coisas, esta revelação fornece novos sistemas catalisadores de oligomerização de olefina, novos métodos para preparar os sistemas catalisadores de oligomerização de olefina, e novos métodos para uso dos sistemas catalisadores de oligomerização de olefina para preparação de um produto de oligomerização. Em um aspecto, os novos sistemas catalisadores de oligomerização descritos aqui e preparados de acordo com as várias personificações reveladas, podem permitir atingir boa atividade e seletividade de catalisador.

De acordo, um aspecto da revelação fornece um sistema

catalisador, no qual o sistema catalisador pode compreender:

- a) um composto metal de transição;
- b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C1 a C18 nas posições 2 e 5, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol pode ser um átomo de carbono secundário; e
- c) um metal alquil.

[006] Em outro aspecto da revelação fornece um sistema catalisador, no qual o sistema catalisador pode compreender:

- a) um composto metal de transição;
- b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C2 a C18 nas posições 2 e 5, onde os átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol podem ser átomos de carbono secundários; e
- c) um metal alquil.

[007] Em ainda outro aspecto, o sistema catalisador aqui revelado pode compreender:

- a) um composto de cromo;
- b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C1 a C18 nas posições 2 e 5, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol pode ser um átomo de carbono secundário; e
- c) um metal alquil

[008] Em ainda outro aspecto, o sistema catalisador aqui revelado pode compreender:

a) um composto de cromo;

b) um composto pirrol possuindo grupos hidrocarbíl independentemente selecionados de C2 a C18 nas posições 2 e 5, onde os átomos de alfa-carbono do grupo hidrocarbíl anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol podem ser átomos de carbono secundários; e

c) um metal alquil.

[009] Por exemplo, os sistemas catalisadores baseados em 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP) podem permitir certas vantagens sobre sistemas catalisadores com pirrol insubstituído e sistemas catalisadores com não-2,5-disubstituído. Em um número de personificações, o sistema catalisador de acordo com esta revelação pode ainda compreender um composto contendo halogênio.

[0010] Um outro aspecto desta revelação fornece um método ou processo de preparação de um sistema catalisador, o método ou processo compreendendo contatar:

a) um composto metal de transição;

b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C1 a C18 nas posições 2 e 5, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol pode ser um átomo de carbono secundário; e

c) um metal alquil.

[0011] Um outro aspecto desta revelação fornece um método ou processo de preparação de um sistema catalisador, o método ou processo compreendendo contatar:

a) um composto metal de transição;

b) um composto pirrol possuindo grupos organil

independentemente selecionados de C2 a C18 nas posições 2 e 5, onde os átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol podem ser átomos de carbono secundários; e

c) um metal alquil.

[0012] Um outro aspecto desta revelação fornece um método ou processo de preparação de um sistema catalisador, o método ou processo compreendendo contatar:

a) um composto de cromo;

b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C1 a C18 nas posições 2 e 5, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol pode ser um átomo de carbono secundário; e

c) um metal alquil

[0013] Um outro aspecto desta revelação fornece um método ou processo de preparação de um sistema catalisador, o método ou processo compreendendo contatar:

a) um composto de cromo;

b) um composto pirrol possuindo grupos hidrocarbíl independentemente selecionados de C2 a C18 nas posições 2 e 5, onde os átomos de alfa-carbono do grupo hidrocarbíl anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol podem ser átomos de carbono secundários; e

c) um metal alquil.

[0014] Em qualquer número de personificações, o método ou processo para preparação de um sistema catalisador pode ainda compreender contatar um composto contendo halogênio. Neste aspecto, o contato pode ocorrer

na presença ou ausência do composto contendo halogênio.

[0015] Outros aspectos do método ou processo para preparação de um sistema catalisador podem incluir um dos seguintes: contato na presença ou ausência de um hidrocarbono insaturado; contato na presença ou ausência de 1-hexeno; contato na presença ou ausência de um solvente; ou qualquer combinação da presença ou ausência destes componentes.

[0016] De acordo com outro aspecto e em qualquer modalidade, esta revelação também fornece um processo de oligomerização para preparar um produto de oligomerização, no qual este processo compreendendo oligomerizar uma matéria prima de olefina com um sistema catalisador de oligomerização, o sistema catalisador compreendendo:

- a) um composto metal de transição;
- b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C1 a C18 nas posições 2 e 5, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol pode ser um átomo de carbono secundário; e
- c) um metal alquil.

[0017] Outros sistemas catalisadores que podem ser utilizados no processo de oligomerização são prontamente aparentes nesta revelação. Como revelado, em um aspecto o composto de metal de transição pode ser um composto de cromo, e os grupos organil C1 a C18 nas posições 2 e 5 do composto pirrol podem ser grupos hidrocarbíl C1 a C18. De acordo, em ainda outro aspecto e em qualquer modalidade da presente revelação, é fornecido um processo de

oligomerização compreendendo:

a) contatar uma matéria prima de olefina com o sistema catalisador de acordo com qualquer modalidade desta revelação; e

b) oligomerizar a olefina sob condições de oligomerização para formar um produto de oligomerização.

[0018] O composto de pirrol revelado aqui pode possuir grupos organil C1 a C18 nas posições 2 e 5, onde átomos de alfa-carbono de pelo menos um dos grupos organil 2 e 5 pode ser um átomo de carbono secundário; alternativamente, o composto de pirrol aqui revelado pode ter grupos organil C2 a C18 nas posições 2 e 5, onde átomos de alfa-carbono dos grupos organil 2 e 5 podem ser átomos de carbono secundários. Em um aspecto, qualquer grupo organil C1 a C18 pode ser um grupo hidrocarbíl e em outro aspecto, qualquer grupo organil C1 a C18 pode ser um grupo alquil. Como fornecido aqui, os grupos organil nas posições 2 e 5 do composto de pirrol podem conter grupos funcionais inertes. Outros substituintes na posição 3, posição 4 ou nas posições 3 e 4 do composto pirrol podem estar presentes ou ausentes, e sua presença ou ausência não é necessária. Assim, por exemplo, o pirrol pode ser 2,5-substituído, 2,3,5-substituído, 2,4,5-substituído, ou 2,3,4,5-substituído, e cada substituinte é selecionado independentemente. Assim, de acordo com alguns aspectos e personificações, o composto pirrol pode ser um pirrol 2,5 disubstituído, e em alguns aspectos e personificações, o composto pirrol pode ser 2,5-dietil pirrol.

[0019] Em outro aspecto desta revelação e em

qualquer modalidade, é fornecido um processo de oligomerização compreendendo combinar uma matéria prima olefina com um sistema catalisador de oligomerização para formar um produto de oligomerização, o sistema catalisador de oligomerização, compreendendo qualquer um dos sistemas catalisadores de oligomerização revelados aqui. Assim, em alguns aspectos e personificações, o processo pode ser um processo de trimerização da olefina. Em outros aspectos e personificações, a matéria prima olefina pode ser uma alfa olefina; alternativamente, a matéria prima olefina pode ser etileno. Além disso, em alguns aspectos e personificações, o processo pode ser um processo de trimerização da olefina e o produto resultante pode compreender um trimer de olefina. Em outros aspectos e personificações, o processo pode ser uma trimerização do etileno e o produto de oligomerização pode compreender 1-hexeno.

[0020] Em outros aspectos de qualquer uma das personificações aqui citadas, o processo de oligomerização de acordo com esta revelação pode fornecer maior seletividade do produto e/ou purezas do trimer do que um processo de oligomerização correspondente usando 2,5-dimetil pirrol como o composto pirrol. Assim, sob as mesmas condições e usando um sistema catalisador que difere apenas no pirrol, o processo de oligomerização desta revelação pode fornecer maior seletividade do produto e/ou purezas do trimer do que um processo de oligomerização correspondente usando 2,5-dimetil pirrol. Em outro aspecto, o processo de oligomerização de acordo com esta revelação também pode produzir menos polímeros do que o

processo correspondente usando um sistema catalisador de oligomerização no qual o composto pirrol é 2,5-dimetilpirrol.

[0021] Estes e outros aspectos e personificações das composições do metal de transição carboxilato e do processo sintético para sua preparação são descritos mais completamente na Descrição Detalhada e reivindicações e outras revelações aqui fornecidas.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0022] A Fig. 1 ilustra uma planilha das produtividades seletivas C<sub>6</sub> (g C<sub>6</sub>/g Cr) como função de temperatura (°C), para sistemas catalisadores baseados em cromo preparados usando os seguintes pirrois: 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP); 2,5-dibenzilpirrol (2,5-DBP); 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); pirrol; e 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP).

[0023] A Fig. 2 fornece uma comparação da pureza do 1-hexeno (% do produto C<sub>6</sub> total) e seletividade do C<sub>6</sub> (% do produto oligomerizado total) para uma variedade de compostos pirrol, relatados à temperatura (°C) da produtividade mais alta observada (g C<sub>6</sub>/g Cr), usando os pirrois indicados no sistema catalisador aqui revelado.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

##### **Descrição Geral**

[0024] De acordo com vários aspectos e personificações desta revelação, são fornecidos novos sistemas catalisadores de oligomerização de olefina, métodos para sua preparação, e métodos para seu uso para preparar um produto de oligomerização de olefina. Em um

aspecto, os novos sistemas de catalisadores de oligomerização descritos aqui e preparados de acordo com as várias personificações reveladas podem permitir alcançar uma boa atividade do sistema catalisador, produtividade do sistema catalisador, seletividade do produto, e/ou pureza do produto por seleção do composto pirrol ou componente usado no sistema catalisador. Em outro aspecto, os novos sistemas de catalisadores de oligomerização produzem baixas quantidades de polímero.

[0025] Um aspecto desta revelação fornece um sistema catalisador compreendendo:

- a) um composto metal de transição;
- b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C1 a C18 nas posições 2 e 5, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol pode ser um átomo de carbono secundário; e
- c) um metal alquil.

[0026] Um aspecto desta revelação fornece um sistema catalisador compreendendo:

- a) um composto metal de transição;
- b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C2 a C18 nas posições 2 e 5, onde os átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol podem ser átomos de carbono secundários; e
- c) um metal alquil.

[0027] De acordo com outro aspecto, esta revelação fornece um processo ou método de preparação de um sistema

catalisador, o processo compreendendo contatar componentes a), b) e c) recitados como componentes do sistema catalisador. De acordo com várias personificações e aspectos, sejam sistemas ou processos catalisadores, o composto de metal de transição do sistema catalisador pode ser um composto de cromo, e os grupos organil C1 a C18 nas posições 2 e 5 do composto pirrol podem ser grupos hidrocarbíl C1 a C18; ou alternativamente, os grupos organil C2 a C18 nas posições 2 e 5 do composto pirrol podem ser grupos hidrocarbíl C2 a C18.

[0028] De acordo com outro aspecto e em qualquer modalidade, esta revelação também fornece um processo de oligomerização para preparar um produto de oligomerização, no qual este processo compreendendo oligomerizar uma matéria prima de olefina com um sistema catalisador de oligomerização, o sistema catalisador compreendendo:

- a) um composto metal de transição;
- b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C1 a C18 nas posições 2 e 5, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol pode ser um átomo de carbono secundário; e
- c) um metal alquil.

[0029] De acordo com outro aspecto e em qualquer modalidade, esta revelação também fornece um processo de oligomerização para preparar um produto de oligomerização, no qual este processo compreendendo oligomerizar uma matéria prima de olefina com um sistema catalisador de oligomerização, o sistema catalisador compreendendo:

- a) um composto metal de transição;
- b) um composto pirrol possuindo grupos organil independentemente selecionados de C2 a C18 nas posições 2 e 5, onde os átomos de alfa-carbono do grupo organil anexo às posições 2 e 5 do composto de pirrol podem ser átomos de carbono secundários; e
- c) um metal alquil.

[0030] De acordo com várias personificações e aspectos, sejam sistemas ou processos catalisadores, o composto de metal de transição do sistema catalisador pode ser um composto de cromo, e os grupos organil C1 a C18 nas posições 2 e 5 do composto pirrol podem ser grupos hidrocarbíl C1 a C18; ou alternativamente, os grupos organil C2 a C18 nas posições 2 e 5 do composto pirrol podem ser grupos hidrocarbíl C2 a C18.

[0031] Várias patentes e referências relacionam-se a sistemas de oligomerização de olefinas baseados em cromo, incluindo os que fornecem 1-hexeno. Exemplos de tais patentes e referências incluem, sem limitação, a Patente dos EUA N° 5,376,612, Patente dos EUA N° 5,523,507, Patente dos EUA N° 5,543,375, Patente dos EUA N° 5,689,028, Patente dos EUA N° 7,157,612, Patente dos EUA N°.6,445,648, Patente dos EUA N° 6,380,451, Patente dos EUA N° 7,396,970, Patente dos EUA N° 7,384,886, Patente dos EUA N° 6,133,495, Publicação de Aplicação de Patente dos EUA 2002/0182124, Publicação de Aplicação de Patente dos EUA 2004/0236163, Publicação de Aplicação de Patente dos EUA 2005/0197521, Aplicação de Patente Europeia 0608447A1, Aplicação Provisória de Patente dos EUA N° 61/110,396, submetida em

31 de outubro de 2008; e Aplicação Provisória dos EUA N° 61/110,407, submetida em 31 de outubro de 2008; e Aplicação Provisória dos EUA N° 61/110,476 (submetida em 31 de outubro de 2008). Todas essas patentes e aplicações de patentes são aqui incorporadas por referência em suas totalidades.

### **Definições**

[0032] Para definir mais claramente os termos aqui usados, as seguintes definições são fornecidas. A não ser quando indicado o contrário, as seguintes definições são aplicáveis a esta revelação. Se um termo for usado nesta revelação mas não for especificamente definido aqui, a definição do Compêndio IUPAC de Terminologia Química, 2ª ed. (1997) pode ser aplicada, contanto que a definição não entre em conflito com nenhuma outra revelação ou definição aqui aplicada, ou gere qualquer reivindicação indefinida ou não permitida para a qual a definição é aplicada. Na extensão de que qualquer definição ou uso fornecido por qualquer documento aqui incorporado por referência entre em conflito com a definição ou uso aqui fornecidos, a definição ou uso fornecido aqui controla.

[0033] Com relação a termos ou frases de reivindicação transicional, o termo transicional "compreendendo", que é sinônimo de "incluindo", "contendo", ou "caracterizado por", é inclusivo ou aberto, e não exclui elementos adicionais, não citados ou etapas de métodos. A frase transicional "consistindo em" exclui qualquer elemento, etapa ou ingrediente não especificado na reivindicação. A frase transicional "consistindo

essencialmente em" limita o escopo de uma reivindicação para os materiais específicos ou etapas e aqueles que não afetam materialmente as características básicas e novas da invenção reivindicada. Uma reivindicação "consistindo essencialmente em" ocupa um terreno médio entre reivindicações fechadas que são escritas em um formato "consistindo em" e reivindicações totalmente abertas que são criadas em formato "compreendendo". Ausente uma indicação ao contrário, ao descrever um composto ou composição "consistindo essencialmente em" não deve ser construído como "compreendendo", mas pretende descrever o componente citado que inclui materiais que não alteram significativamente a composição ou método ao qual o termo é aplicado. Por exemplo, uma ração consistindo em um material A pode incluir impurezas tipicamente presentes em uma amostra produzida comercialmente ou comercialmente disponível do composto ou composição citados. Quando uma reivindicação inclui diferentes características e/ou classes de características (por exemplo, uma etapa de método, características da ração, e/ou características do produto, entre outras possibilidades), os termos transicionais compreendendo, consistindo essencialmente em, e consistindo em aplicam-se apenas a classes de características com as quais são utilizados e é possível haver diferentes termos ou frases transicionais utilizados com diferentes características dentro de uma reivindicação. Por exemplo, um método pode compreender várias etapas citadas (e outras não citadas), mas utilizar uma preparação de sistema catalisador consistindo em etapas específicas ou

alternativamente específicas, mas utiliza um sistema catalisador compreendendo componentes citados e outros componentes não citados.

[0034] Enquanto composições e métodos são descritos em termos de "compreendendo" vários componentes ou etapas, as composições e métodos também podem "consistir essencialmente em" ou "consistir em" vários componentes ou etapas.

[0035] Os termos "um", "uma" e "o" pretendem, a não ser quando especificamente indicado o contrário, incluir alternativas no plural, ex., pelo menos um. Por exemplo, a revelação de um "carboxilato de cromo" pretende englobar um carboxilato de cromo, ou misturas ou combinações de mais de um metaloceno, a não ser quando especificado o contrário.

[0036] Em um aspecto, um "grupo" químico pode ser definido ou descrito de acordo com como o grupo é formalmente derivado de um composto de referência ou "original", por exemplo, pelo número de átomos de hidrogênio que são formalmente removidos do composto original para gerar o grupo, mesmo se o grupo não for literalmente sintetizado desta maneira. Estes grupos podem ser utilizados como substituintes ou coordenados ou ligados a átomos de metal. Como exemplo, um "grupo alquil" formalmente pode ser derivado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um alcano, enquanto um "grupo alquilen" formalmente pode ser derivado pela remoção de dois átomos de hidrogênio de um alcano. Além disso, um termo mais geral pode ser usado para englobar uma variedade de grupos que formalmente são derivados pela remoção de qualquer

número ("um ou mais") de átomos de hidrogênio de um composto original, que neste exemplo pode ser descrito como um "grupo alcano", e que engloba um "grupo alquil", um "grupo alquilenos", e o material possui três ou mais átomos de hidrogênio, como necessário para a situação, removidos do alcano. O tempo todo, a revelação que um substituinte, ligante ou outra metade química pode constituir um "grupo" particular implica que as regras bem conhecidas da estrutura química e ligação são seguidas quando o grupo é empregado como descrito. Como exemplo, se um composto é revelado no qual o substituinte X pode ser um "grupo alquil", um "grupo alquilenos", ou um "grupo alcano", as regras normais de valência e ligação são seguidas. Ao descrever o grupo como sendo "derivado por", "derivado de", "formado por", ou "formado de", tais termos são usados no sentido formal e não pretendem refletir quaisquer métodos ou procedimentos sintéticos, a não ser quando especificado o contrário ou o contexto requer o contrário.

[0037] Da mesma forma, a não ser quando especificado o contrário, qualquer grupo contendo carbono para o qual o número de átomos de carbono não é especificado pode ter, de acordo com a prática química apropriada, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, ou 30 átomos de carbono, ou qualquer variação ou combinação de variações entre estes valores. Por exemplo, a não ser quando especificado o contrário, qualquer grupo contendo carbono pode ter de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 25 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 15

átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, ou de 1 a 5 átomos de carbono, e similares. Além disso, outros identificadores ou termos qualificantes podem ser usados para indicar a presença ou ausência de um substituinte particular, uma região química particular e/ou estereoquímica, ou a presença ou ausência de uma estrutura sobreposta ramificada ou infraestrutura. Qualquer grupo específico contendo carbono é limitado de acordo com os requisitos químicos e estruturais para aquele grupo específico, como compreendido pelos habilitados na tecnologia. Por exemplo, a não ser quando especificado o contrário, um grupo aril pode ter de 6 a 30 átomos de carbono, de 6 a 25 átomos de carbono, de 6 a 20 átomos de carbono, de 6 a 15 átomos de carbono, de 6 a 10 átomos de carbono, e similares. Assim, de acordo com a prática química apropriada e a não ser quando especificado o contrário, um grupo aril pode ter 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, ou 30 átomos de carbono, ou qualquer variação ou combinação de variações entre estes valores.

[0038] O termo "substituído", quando usado para descrever um grupo, por exemplo, quando se refere a um análogo substituído ou grupo particular, pretende descrever qualquer metade não-hidrogênio que formalmente substitui um hidrogênio naquele grupo, e pretende ser não-limitante. Um grupo ou grupos também pode ser referido como "insubstituído" ou termos equivalentes como "não-substituído", que se refere ao grupo original no qual uma metade não-hidrogênio não substitui um hidrogênio dentro

daquele grupo. "Substituído" pretende ser não-limitante e inclui substituintes inorgânicos ou substituintes orgânicos como especificado e compreendido pelos habilitados na tecnologia.

[0039] Uma "halida" possui seu significado usual; portanto, exemplos de halidas incluem fluoreto, cloreto, brometo, e iodeto.

[0040] O termo "hidrocarbono", sempre que usado nesta especificação e reivindicações, refere-se a um composto contendo apenas carbono e hidrogênio. Outros identificadores podem ser utilizados para indicar a presença de grupos particulares no hidrocarbono (ex., hidrocarbono halogenado indica que a presença de um ou mais átomos de halogênio substituindo um número equivalente de átomos de hidrogênio no hidrocarbono). O termo "grupo hidrocarbíl" é usado aqui de acordo com a definição especificada pela IUPAC: um grupo univalente formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um hidrocarbono (isto é, um grupo contendo apenas carbono e hidrogênio). Similarmente, um "grupo hidrocarbílenu" refere-se a um grupo formado pela remoção de dois átomos de hidrogênio de um hidrocarbono, sejam dois átomos de hidrogênio de um átomo de carbono ou um átomo de hidrogênio de cada um de dois átomos de carbono diferentes. Portanto, de acordo com a terminologia usada aqui, um "grupo hidrocarbono" refere-se a um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio (como necessário para o grupo em particular) de um hidrocarbono. Um "grupo hidrocarbíl", "grupo hidrocarbílenu", e "grupo hidrocarbono" pode ser um

grupo acíclico ou cíclico, e/ou pode ser linear ou ramificado. Um "grupo hidrocarbíl", "grupo hidrocarbílino", e "grupo hidrocarbono" pode incluir anéis, sistemas de anéis, anéis aromáticos, e sistemas de anéis aromáticos, que contém apenas carbono e hidrogênio. "Grupos hidrocarbíl", "grupos hidrocarbílino", e "grupos hidrocarbono" incluem, por exemplo, aril, arileno, grupos areno, alquil, alquileno, grupos alcano, cicloalquil, cicloalquileno, grupos cicloalcano, aralquil, aralquileno, e grupos aralcano, respectivamente, entre outros grupos como membros.

[0041] Um "grupo alifático" é um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio (como necessário para o grupo particular) do átomo de carbono de um composto alifático. Assim, um composto alifático é um composto de carbono acíclico ou cíclico, saturado ou insaturado, excluindo compostos aromáticos. Isto é, um composto alifático é um composto orgânico não-aromático. Compostos alifáticos e, portanto, grupos alifáticos, podem conter grupos funcionais orgânicos e/ou átomos além de carbono e hidrogênio.

[0042] O termo "alcano", sempre que usado nesta especificação e reivindicações, refere-se a um composto de hidrocarbono saturado. Outros identificadores podem ser utilizados para indicar a presença de grupos particulares no alcano (ex., alcano halogenado indica que a presença de um ou mais átomos de halogênio substituindo um número equivalente de átomos de hidrogênio no alcano). O termo "grupo alquil" é usado aqui de acordo com a definição

especificada pela IUPAC: um grupo univalente formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um alcano. Similarmente, um "grupo alquilenos" refere-se a um grupo formado pela remoção de dois átomos de hidrogênio de um alcano, sejam dois átomos de hidrogênio de um átomo de carbono ou um átomo de hidrogênio de cada um de dois átomos de carbono diferentes. Um "grupo alcano" é um termo geral que se refere a um grupo formado pela remoção de um ou mais átomos de carbono (como necessário para o grupo particular) de um alcano. Um "grupo alquil", "grupo alquilenos", e "grupo alcano" pode ser um grupo acíclico ou cíclico, e/ou pode ser linear ou ramificado, a não ser quando especificado o contrário. Grupo alquil primário, secundário e terciário são derivados da remoção de um átomo de hidrogênio de um átomo de carbono primário, secundário e terciário, respectivamente, de um alcano. O grupo n-alquil é derivado da remoção de um átomo de hidrogênio de um átomo de carbono terminal de um alcano linear. Os grupos  $RCH_2$  ( $R \neq H$ ),  $R_2CH$  ( $R \neq H$ ), e  $R_3C$  ( $R \neq H$ ) são grupos alquil primário, secundário e terciário, respectivamente. O átomo de carbono que é anexado à metade indicada é um átomo de carbono secundária, terciária e quaternária, respectivamente.

[0043] O termo "grupo organil" é usado aqui de acordo com a definição especificada pela IUPAC: um grupo substituinte orgânico, não importando o tipo funcional, possuindo uma valência livre em um átomo de carbono. Similarmente, um "grupo organileno" refere-se a um grupo orgânico, não importando o tipo funcional, derivado da

remoção de dois átomos de hidrogênio de um composto orgânico, sejam dois átomos de hidrogênio de um átomo de carbono ou um átomo de hidrogênio de cada um de dois átomos de carbono diferentes. Um "grupo orgânico" refere-se a um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de átomos de carbono de um composto orgânico. Assim, um "grupo organil", um "grupo organileno", e um "grupo orgânico" pode conter grupos funcionais orgânicos e/ou átomos além do carbono e hidrogênio, isto é, um grupo orgânico que pode compreender grupos funcionais e/ou átomos além do carbono e hidrogênio. Por exemplo, exemplos não limitantes de átomos além de carbono e hidrogênio incluem halogênios, oxigênio, nitrogênio, fósforo, e similares. Exemplos não limitantes de grupos funcionais incluem éteres, aldeídos, cetonas, ésteres, sulfetos, aminas e fosfinas, e assim por diante. Em um aspecto, os átomos de hidrogênio removidos do "grupo organil", "grupo organileno", ou "grupo orgânico" podem estar anexados a um átomo de carbono pertencente a um grupo funcional, por exemplo, um grupo acil ( $-C(O)OR$ ), um grupo formil ( $-C(O)H$ ), um grupo carboxi ( $-C(O)OH$ ), um grupo hidrocarboxicarbonil ( $-C(O)OR$ ), um grupo ciano ( $-C\equiv N$ ), um grupo carbamoil ( $-C(O)NH_2$ ), um grupo N-hidrocarbilmcarbamoil ( $-C(O)NHR$ ), ou um grupo N,N'-dihidrocarbilmcarbamoil ( $-C(O)NR_2$ ), entre outras possibilidades. Em outro aspecto, os átomos de hidrogênio removidos para formar o "grupo organil", "grupo organileno", ou "grupo orgânico", podem ser anexados a um átomo de carbono não pertencendo, e remoto de, um grupo funcional, por exemplo,  $-CH_2C(O)CH_3$ , -

CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> e similares. Um "grupo organil", "grupo organileno", ou "grupo orgânico" pode ser alifático, inclusive sendo cíclico ou acíclico, ou pode ser aromático. "Grupos organil", "grupos organileno", e "grupos orgânicos" também englobam anéis contendo heteroátomos, sistemas de anéis contendo heteroátomos, anéis heteroaromáticos, e sistemas de anéis heteroaromáticos. "Grupos organil", "grupos organileno" e "grupos orgânicos" podem ser lineares ou ramificados, a não ser quando especificado o contrário. Finalmente, nota-se que as definições de "grupo organil", "grupo organileno", ou "grupo orgânico" incluem "grupo hidrocarbíl", "grupo hidrocarbílono", "grupo hidrocarbono", respectivamente, e "grupo alquil", "grupo alquilenno", e "grupo alcanoo", respectivamente, entre outros, como membros.

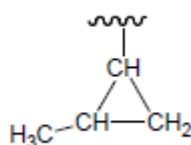
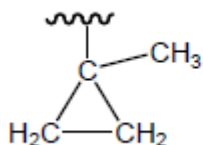
[0044] Para fins desta aplicação, os termos ou variações do termo "grupo organil consistindo em grupos funcionais inertes" refere-se a um grupo organil onde os grupos funcionais orgânicos e/ou átomos além do carbono e hidrogênio presentes no grupo funcional são restritos ao grupo funcional e/ou átomos além do carbono e hidrogênio que são não-reativos sob as condições de processo aqui definidas. Assim, o termo ou variação do termo "grupos organil consistindo em grupos funcionais inertes" ainda define os grupos organil particulares que podem estar presentes. Adicionalmente, o termo "grupo organil consistindo em grupos funcionais inertes" pode referir-se à presença de um ou mais grupos funcionais inertes dentro do grupo organil. A definição do termo ou variação do "grupo

organil consistindo em grupo funcional inerte" inclui o grupo hidrocarbíl como membro.

[0045] Para fins desta aplicação, um "grupo funcional inerte" é um grupo que não interfere substancialmente com qualquer processo aqui descrito no qual participa (ex., interfere com o processo de oligomerização). Exemplos não-limitantes de grupos funcionais inertes que não interferem substancialmente com qualquer processo descrito aqui podem incluir halogênios (fluoro, cloro, bromo, e iodo), grupos organoxi (ex., grupo hidroxí ou grupo alcoxi, entre outros), grupos sulfidil, e/ou grupos hidrocarbíl.

[0046] Um cicloalcano é um hidrocarbóno cíclico saturado, com ou sem cadeias laterais, por exemplo, ciclobutano. Hidrocarbónos cíclicos insaturados possuindo uma ligação endocíclica dupla ou tripla são chamados cicloalquenos e cicloalquinos, respectivamente. Aqueles que possuem mais de uma ligação múltipla são cicloalcadienos, cicloalcatrienos, e assim por diante.

[0047] Um "grupo cicloalquil" é um grupo univalente derivado por remoção de um átomo de hidrogênio de um átomo de anel de carbono de um cicloalcano. Por exemplo, um grupo 1-metilciclopropil e um grupo 2-metilciclopropil são ilustrados como a seguir.



[0048] Similarmente, um "grupo cicloalquileno" refere-se a um grupo derivado da remoção de dois átomos de hidrogênio de um cicloalcano, pelo menos um dos quais é um anel de carbono. Assim, um "grupo cicloalquileno" inclui um grupo derivado de um cicloalcano no qual dois átomos de hidrogênio são formalmente removidos do mesmo anel de carbono, um grupo derivado de um cicloalcano no qual dois átomos de hidrogênio são formalmente removidos de dois anéis de carbono diferentes, e um grupo derivado de um cicloalcano no qual um primeiro átomo de hidrogênio é formalmente removido de um anel de carbono e um segundo átomo de hidrogênio é formalmente removido de um átomo de carbono que não é um anel de carbono. Um "grupo cicloalcano" refere-se a um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio (como necessário para o grupo particular e pelo menos um dos quais é um anel de carbono) de um cicloalcano.

[0049] O termo "alqueno", sempre que usado nesta especificação e reivindicações refere-se a uma olefina que possui pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. O termo "alqueno" inclui alqueno alifático ou aromático, cíclico ou acíclico, e/ou linear e ramificado, a não ser quando expressamente afirmado o contrário. O termo "alqueno" por si só, não indica a presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras ligações duplas carbono-carbono a não ser quando explicitamente indicado. Os termos "hidrocarbono alqueno" ou "alqueno hidrocarbono" referem-se a compostos de alfa olefina contendo apenas hidrogênio e carbono. Outros

identificadores podem ser utilizados para indicar a presença ou ausência de grupos particulares dentro de um alqueno. Alquenos também podem ser identificados pela posição da dupla ligação carbono-carbono. Alquenos que possuem mais de uma ligação múltipla são alcadienos, alcatrienos, e assim por diante. Alquenos também podem ser identificados pela posição da dupla ligação carbono-carbono.

[0050] Um "grupo alquenil" é um grupo univalente derivado de um alqueno por remoção de um átomo de hidrogênio de qualquer átomo de carbono do alqueno. Assim, "grupo alquenil" inclui grupos nos quais o átomo de hidrogênio é formalmente removido de um átomo de carbono  $sp^2$  hibridizado (olefínico) e grupos nos quais o átomo de hidrogênio é formalmente removido de qualquer outro átomo de carbono. Por exemplo, e a não ser quando especificado o contrário, grupos propen-1-il ( $-CH=CHCH_3$ ), propen-2-il [ $(CH_3)C=CH_2$ ], e propen-3-il ( $-CH_2CH=CH_2$ ) são todos englobados pelo termo "grupo alquenil". Similarmente, um "grupo alquenileno" refere-se a um grupo formado pela remoção de dois átomos de hidrogênio de um alqueno, sejam dois átomos de hidrogênio de um átomo de carbono ou um átomo de hidrogênio de cada um de dois átomos de carbono diferentes. Um "grupo alqueno" é um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio (como necessário para o grupo particular) de um alqueno. Quando o átomo de hidrogênio é removido de um átomo de carbono participando de uma dupla ligação carbono-carbono, a região química do carbono do qual o átomo de hidrogênio é

removido, e regioquímica da dupla ligação carbono-carbono podem ser especificados. Os termos "grupo alquênil", "grupo alquênileno" e "grupo alqueno", por si só, não indicam a presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras ligações duplas carbono-carbono a não ser quando explicitamente indicado. Os termos "grupo alquênil hidrocarbono", "grupo alquênileno hidrocarbono", e "grupo alqueno hidrocarbono" referem-se a grupos de olefinas contendo apenas hidrogênio e carbono. Outros identificadores podem ser utilizados para indicar a presença ou ausência de grupos particulares dentro de um grupo alqueno. Grupos alquênil também podem ter mais de uma ligação múltipla. O grupo alqueno também pode ser identificados pela posição da dupla ligação carbono-carbono.

[0051] O termo "alquino", sempre que usado nesta especificação e reivindicações refere-se a uma olefina que possui pelo menos uma tripla ligação carbono-carbono. O termo "alquino" inclui alquino alifático ou aromático, cíclico ou acíclico, e/ou linear e ramificado, a não ser quando expressamente afirmado o contrário. O termo "alquino" por si só, não indica a presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras ligações triplas carbono-carbono a não ser quando explicitamente indicado. Os termos "hidrocarbono alquino" ou "alquino hidrocarbono" referem-se a compostos alquino contendo apenas hidrogênio e carbono. Outros identificadores podem ser utilizados para indicar a presença ou ausência de grupos particulares dentro de um alquino. Alquinos que

possuem mais de uma ligação múltipla são alcadiinos, alcatrinos, e assim por diante. O grupo alquino também pode ser identificado pela posição da tripla ligação carbono-carbono.

[0052] Um "grupo alquinil" é um grupo univalente derivado de um alquino por remoção de um átomo de hidrogênio de qualquer átomo de carbono do alquino. Assim, "grupo alquinil" inclui grupos nos quais o átomo de hidrogênio é formalmente removido de um átomo de carbono  $sp$  hibridizado (acetilênico) e grupos nos quais o átomo de hidrogênio é formalmente removido de qualquer outro átomo de carbono. Por exemplo, e a não ser quando especificado o contrário, grupos 1-propin-1-il ( $-C\equiv CCH_3$ ) e propin-3-il ( $HC\equiv CCH_2-$ ) são todos englobados no termo "grupo alquinil". Similarmente, um "grupo alquinileno" refere-se a um grupo formado pela remoção de dois átomos de hidrogênio de um alquino, sejam dois átomos de hidrogênio de um átomo de carbono ou um átomo de hidrogênio de cada um de dois átomos de carbono diferentes. Um "grupo alquino" é um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio (como necessário para o grupo particular) de um alquino. Os termos "grupo alquinil", "grupo alquinileno" e "grupo alquino", por si só, não indicam a presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras ligações duplas carbono-carbono a não ser quando explicitamente indicado. Os termos "grupo alquinil hidrocarbono", "grupo alquinileno hidrocarbono", e "grupo alquino hidrocarbono" referem-se a grupos de olefinas contendo apenas hidrogênio e carbono. Outros

identificadores podem ser utilizados para indicar a presença ou ausência de grupos particulares dentro de um grupo alquino. Grupos alquino também podem ter mais de uma ligação múltipla. O grupo alquino também pode ser identificado pela posição da tripla ligação carbono-carbono.

[0053] O termo "alfa olefina", como usado nesta especificação e reivindicações, refere-se a uma olefina que possui ligação dupla entre o primeiro e o segundo átomos de carbono da cadeia contígua mais longa de átomos de carbono. O termo "alfa olefina" inclui alfa olefinas lineares e ramificadas a não ser quando expressamente mostrado o contrário. No caso de alfa olefinas ramificadas, um ramo pode estar na posição 2 (um vinilideno) e/ou na posição 3 ou mais, com relação à ligação dupla da olefina. O termo "vinilideno", sempre que for usado nesta especificação e reivindicações, refere-se a uma alfa olefina que possui ramificação na posição 2 com relação à dupla ligação da olefina. Por si só, o termo "alfa olefina" não indica a presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras ligações duplas carbono-carbono a não ser quando explicitamente indicado. Os termos "hidrocarbono alfa olefina" ou "alfa olefina hidrocarbono" referem-se a compostos de alfa olefina contendo apenas hidrogênio e carbono.

[0054] O termo "alfa olefina linear", como aqui usado, refere-se a uma olefina linear que possui dupla ligação entre o primeiro e o segundo átomo de carbono. O termo "alfa olefina linear" por si só, não indica a

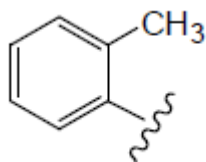
presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras ligações duplas carbono-carbono a não ser quando explicitamente indicado. Os termos "hidrocarbono linear alfa olefina" ou "alfa olefina hidrocarbono linear" referem-se a compostos de alfa olefina linear contendo apenas hidrogênio e carbono.

[0055] O termo "alfa olefina normal", sempre quando usado nesta especificação e reivindicações, refere-se a uma mono-olefina hidrocarbono linear que possui dupla ligação entre o primeiro e o segundo átomo de carbono. Nota-se que a "alfa olefina normal" não é sinônimo de "alfa olefina linear", como o termo "alfa olefina linear" pode incluir compostos olefínicos lineares possuindo dupla ligação entre o primeiro e segundo átomos de carbono e possuindo heteroátomos e/ou ligações duplas adicionais.

[0056] Um "grupo aromático" refere-se a um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio (como necessário para o grupo particular e pelo menos um dos quais é um anel de átomo de carbono aromático) de um composto aromático. Assim, um "grupo aromático", como aqui usado, refere-se a um grupo derivado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de um composto aromático, isto é, um composto contendo um hidrocarbono ciclicamente conjugado que segue a regra de Hückel ( $4n+2$ ) e contendo  $(4n+2)$  pi-elétrons, onde  $n$  é um integrante de 1 a 5. Compostos aromáticos, e "grupos aromáticos" podem ser monocíclicos ou policíclicos, a não ser quando especificado o contrário. Compostos aromáticos incluem "arenos" (compostos aromáticos de hidrocarbono) e "heteroarenos"

(compostos heteroaromáticos formalmente derivados de arenos por substituição de um ou mais átomos de carbono metina ( $-C=$ ) por heteroátomos trivalentes ou divalentes, de forma a manter o sistema contínuo  $\pi$ -elétrons característico dos sistemas aromáticos e um número de  $\pi$ -elétrons fora do plano correspondentes à regra de Hückel ( $4n+2$ ). Enquanto compostos areno e compostos heteroareno são membros mutuamente exclusivos do grupo dos compostos aromáticos, um composto que possui um grupo areno e um grupo heteroareno é geralmente considerado um composto heteroareno. Compostos aromáticos, arenos e heteroarenos podem ser mono ou policíclicos, a não ser quando afirmado o contrário. Exemplos de arenos incluem, sem limitação, benzeno, naftaleno, e tolueno, entre outros. Exemplos de heteroarenos incluem, sem limitação, furano, piridina e metilpiridina, entre outros. Como revelado aqui, o termo "substituído" pode ser usado para descrever um grupo aromático onde qualquer metade não-hidrogênio formalmente substitui um hidrogênio naquele grupo, e pretende ser não-limitante.

[0057] Um "grupo aril" é um grupo derivado da remoção formal de um átomo de hidrogênio de um átomo de carbono de anel de hidrocarbono aromático de um composto areno. Um exemplo de um "grupo aril" é orto-tolil (o-tolil), cuja estrutura é mostrada aqui.



[0058] Similarmente, um "grupo arileno" refere-se a um grupo formado pela remoção de dois átomos de hidrogênio (pelo menos um dos quais é de um carbono de anel de hidrocarbono aromático) de um areno. Um "grupo areno" refere-se a um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio (como necessário para o grupo particular e pelo menos um dos quais é um anel de átomo de hidrocarbono aromático) de um areno. Porém, se um grupo contém anéis separados e distintos de areno e heteroareno ou sistemas de anéis (ex., as metades fenil e benzofurano no 7-fenilbenzofurano), sua classificação depende no anel ou sistema de anel particular do qual o átomo de hidrogênio foi removido, isto é, um grupo areno se o hidrogênio removido veio do anel de hidrocarbono aromático ou sistema de anel de átomo de carbono (ex., os 2 átomos de carbono no grupo fenil do 6-fenilbenzofurano) e um grupo heteroareno se o carbono hidrogênio removido veio de um anel heteroaromático ou sistema de anel de átomo de carbono (ex. os 2 ou 7 átomos de carbono do grupo benzofurano ou 6-fenilbenzofurano).

[0059] Um "grupo aralquil" é um grupo alquil aril-substituído possuindo uma valência livre em um átomo de carbono não-aromático, por exemplo, um grupo benzil é um grupo "aralquil". Similarmente, um "grupo aralquilenos" é um grupo alquilenos aril-substituído possuindo duas valências livres em um único átomo de carbono não-aromático ou uma valência livre em dois átomos de carbono não-aromáticos enquanto um "grupo aralcano" é um grupo alcanos aril-substituído generalizado possuindo uma ou mais valências

livres em um átomo de carbono não-aromático. Um "grupo heteroaralquil" é um grupo alquil heteroaril-substituído possuindo uma valência livre em um anel não-heteroaromático ou átomo de carbono de sistema de anel. Similarmente, um "grupo heteroaralquilenos" é um grupo alquilenos heteroaril-substituído possuindo duas valências livres em um único anel não-heteroaromático ou átomo de carbono de sistema de anel ou uma valência livre em dois aneis não-heteroaromáticos ou átomos de carbono de sistema de anel, enquanto um "grupo heteroaralcano" é um grupo alcano aril-substituído generalizado possuindo uma ou mais valências livres em um anel não-heteroaromático ou átomos de carbono de sistema de anel.

[0060] Se um composto ou grupo contém mais de uma metade, é formalmente membro do grupo que possui a prioridade de nome mais alta, como estipulado pela IUPAC. Por exemplo, 4-fenilpiridina é um composto heteroaromático e um grupo 4-(fen-2-ileno)piridin-2-il é um grupo heteroaromático porque os grupos de nome mais altos são o grupo piridina e o grupo piridin-2-il, respectivamente.

[0061] Um composto "organoalumínio" é usado para descrever qualquer composto que contém uma ligação alumínio-carbono. Assim, compostos de organoalumínio incluem compostos de hidrocarbíl alumínio como trialquil-, dialquil-, ou monoalquilalumínio; compostos de hidrocarbíl alumoxano, e compostos aluminato que contém uma ligação alumínio-organil como sais de tetraquis(p-tolil)aluminato.

[0062] O termo "efluente do reator" e seus derivados (ex., efluente do reator de oligomerização)

geralmente refere-se a todo o material que sai do reator. O termo "efluente do reator" e seus derivados, também pode ser descrito por outros descritores que limitam a porção do efluente do reator sendo referenciado. Por exemplo, enquanto o termo "efluente do reator" refere-se a todo o material que sai do reator (ex., produto e solvente ou diluente, entre outros), o termo "efluente de reator de olefina" refere-se ao efluente do reator que contém uma olefina (como carbono-carbono) de dupla ligação.

[0063] O termo "oligomerização" e seus derivados refere-se ao processo que produz uma mistura de produtos contendo pelo menos 70 por cento em peso de produtos contendo de 2 a 30 unidades de monômeros. Similarmente, um "oligômero" é um produto que contém de 2 a 30 unidades de monômeros enquanto um "produto de oligomerização" inclui todos os produtos feitos pelo processo de "oligomerização", incluindo os "oligômeros" e produtos que não são "oligômeros" (ex., produto que contém mais de 30 unidades de monômeros). Deve-se notar que as unidades do monômero no "oligômero" ou "produto de oligomerização" não precisam ser as mesmas. Por exemplo, um "oligômero" ou "produto de oligomerização" de um processo de "oligomerização" usando etileno e propileno como monômeros pode conter unidades de etileno e/ou propileno.

[0064] O termo "trimerização" e seus derivados refere-se ao processo que produz uma mistura de produtos contendo pelo menos 70 por cento em peso de produtos contendo de três e apenas três unidades de monômeros. Um "trimer" é um produto que contém três e apenas três

unidades de monômeros, enquanto um "produto de trimerização" inclui todos os produtos feitos pelo processo de trimerização, incluindo "trimer" e produtos que não são "trimer" (ex., dímeros ou tetrâmeros). Geralmente, uma trimerização de olefina reduz o número de ligações olefínicas, isto é, ligações duplas de carbono-carbono, por dois ao considerar o número de ligações de olefina nas unidades de monômero e o número de ligações de olefina no trimer. Deve-se notar que as unidades do monômero no "trimer" ou "produto de trimerização" não precisam ser as mesmas. Por exemplo, um "trimer" de um processo de "trimerização" usando etileno e buteno como monômeros pode conter unidades de monômero de etileno e/ou buteno. Isto é para dizer que o "trimer" incluirá produtos C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> e C<sub>12</sub>. Em outro exemplo, um "trimer" de um processo de "trimerização" usando etileno como monômero contém unidades de monômero de etileno. Deve-se também notar que uma única molécula pode conter duas unidades de monômeros. Por exemplo, dienos, como 1,3-butadieno e 1,4-pentadieno, possuem duas unidades de monômeros dentro de uma molécula.

#### **Sistema de Catalisador de Oligomerização**

[0065] O sistema de catalisador de oligomerização compreende minimamente um composto de metal de transição, um composto pirrol 2,5-disubstituído, e um metal alquil. Em um aspecto, o composto pirrol pode ter grupos organil C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> independentemente selecionados nas posições 2 e 5, onde pelo menos um dos átomos de carbono alfa do grupo organil anexados às posições 2 e 5 do composto pirrol podem ser um átomo de carbono secundário; alternativamente,

grupos organil C2 a C18 independentemente selecionados nas posições 2 e 5, onde o grupo organil possui átomos de carbono alfa anexos às posições 2 e 5 do composto pirrol que podem ser átomos de carbono secundário. Opcionalmente, o sistema catalisador de oligomerização ainda pode compreender um composto contendo halogênio. O composto de metal de transição, composto pirrol, metal alquil, e composto contendo halogênio opcional são elementos independentes do sistema catalisador de oligomerização. Estes elementos do sistema catalisador de oligomerização são independentemente descritos aqui e independentemente selecionados, e estes elementos podem ser utilizados em qualquer combinação para descrever o sistema catalisador de oligomerização.

#### Composto Metal de Transição

[0066] Geralmente, o composto de metal de transição para o sistema catalisador de oligomerização pode compreender um grupo metal de transição 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11. Em algumas personificações, o composto de metal de transição compreende cromo, níquel, cobalto, ferro, molibdênio, ou cobre. Por exemplo, em algumas personificações, o composto de metal de transição compreende cromo.

[0067] Em alguns aspectos, o composto de metal de transição para o sistema catalisador de oligomerização pode ser um composto de metal de transição inorgânico. Em outros aspectos, o composto de metal de transição contém ligantes formalmente derivados de um composto ou metade orgânica (ex., um carboxilato, alcóxido, ou betadionato,

entre outros). Em uma modalidade, compostos adequados de metal de transição inorgânico incluem, sem limitação, um metal de transição halida, um metal de transição sulfato, um metal de transição sulfito, um metal de transição bisulfato, um metal de transição óxido, um metal de transição nitrato, um metal de transição nitrito, um metal de transição hidróxido, um metal de transição clorato, ou quaisquer de suas combinações; alternativamente, um metal de transição halida, um metal de transição sulfato, um metal de transição óxido, ou um metal de transição nitrato. Em uma modalidade, o metal de transição halida pode ser um metal de transição cloreto, um metal de transição brometo, ou um metal de transição iodeto. Em uma modalidade, o composto de metal de transição pode ser um metal de transição alcóxido, um metal de transição arilóxido, um metal de transição carboxilato, um metal de transição betadionato (como acetilacetonato), um metal de transição composto amida; alternativamente, um metal de transição alcóxido ou um metal de transição arilóxido; alternativamente, um metal de transição carboxilato, um metal de transição betadionato; ou alternativamente, um metal de transição amida. Além disso, em outro aspecto, compostos adequados de metal de transição podem conter combinações destes ligantes citados. Em algumas personificações, o composto de metal de transição compreende um metal de transição carboxilato.

[0068] Alternativamente, em qualquer aspecto e modalidade, compostos de metal de transição adequados podem ser um metal de transição halida; alternativamente, um

metal de transição sulfato; alternativamente, um metal de transição sulfito; alternativamente, um metal de transição bisulfato; alternativamente, um metal de transição óxido; alternativamente, um metal de transição nitrato; alternativamente, um metal de transição nitrito; alternativamente, um metal de transição hidróxido; alternativamente, um metal de transição alcóxido; alternativamente, um metal de transição arilóxido; alternativamente, um metal de transição carboxilato; alternativamente, um metal de transição betadionato; alternativamente, um metal de transição clorato; ou alternativamente, um metal de transição amida. Em uma modalidade, o metal de transição halida pode ser um metal de transição cloreto, um metal de transição brometo, ou um metal de transição iodeto.

[0069] De acordo com outro aspecto desta revelação e em qualquer modalidade, cada grupo hidrocarboxi de metal de transição (alcoxi ou ariloxi), grupo carboxilato, grupo betadionato, ou grupo amida pode ser um grupo hidrocarboxi C1 a C24, C4 a C19, C5 a C12 (alcoxi ou ariloxi), grupo carboxilato, grupo betadionato, ou grupo amida. Em uma modalidade, cada grupo de carboxilato do composto de metal de transição pode ser um grupo carboxilato C1 a C24; alternativamente, um grupo carboxilato C4 a C19; ou alternativamente, um grupo carboxilato C5 a C12. Em uma modalidade, cada grupo alcoxi do composto de metal de transição pode ser um grupo alcoxi C1 a C24; alternativamente, um grupo alcoxi C4 a C19; ou alternativamente, um grupo alcoxi C5 a C12. Em uma

modalidade, cada grupo ariloxi do composto de metal de transição pode ser um grupo ariloxi C6 a C24; alternativamente, um grupo ariloxi C6 a C19; ou alternativamente, um grupo ariloxi C6 a C12. Em uma modalidade, cada grupo betadionato do composto de metal de transição pode ser um grupo betadionato C5 a C24; alternativamente, um grupo betadionato C5 a C19; ou alternativamente, um grupo betadionato C5 a C12. Em uma modalidade, cada grupo amida do composto de metal de transição pode ser um grupo amida C1 a C24; alternativamente, um grupo amida C3 a C19; ou alternativamente, um grupo amida C4 a C12.

[0070] De acordo com outro aspecto desta revelação e em qualquer modalidade, o composto de metal de transição pode ter um estado de oxidação de 0, I, II, III, IV, V ou VI (também escrito como 0, +1 (ou 1), +2 (ou 2), +3 (ou 3), +4 (ou 4), +5 (ou 5), ou +6 (ou 6), respectivamente. Em outro aspecto e em outras personificações, o composto de metal de transição pode ter um estado de oxidação II ou III; ou alternativamente, o composto de metal de transição pode ter um estado de oxidação de III. Além desse aspecto e em qualquer modalidade, o composto de metal de transição pode ter um estado de oxidação de 0; alternativamente, I; alternativamente, II; alternativamente, III; alternativamente, IV; alternativamente, V; ou alternativamente, VI.

[0071] Em ainda outro aspecto desta revelação, o composto de metal de transição para o sistema catalisador de oligomerização pode ser um composto de cromo. Neste

aspecto, o composto de cromo pode ter um estado de oxidação de cromo de 0 a 6. Em algumas personificações, o composto de cromo pode ter um estado de oxidação de 2 ou 3 (isto é, um composto cromo (II) ou cromo (III)). Em outras personificações, o composto de cromo pode ter um estado de oxidação de 3 (ex., um composto de cromo (III)). Por exemplo, compostos de cromo (II) que podem ser usados como o composto de metal de transição para o sistema catalisador de oligomerização podem incluir, sem limitação, cromo (II) nitrato, cromo (II) sulfato, cromo (II) fluoreto, cromo (II) cloreto, cromo (II) brometo, ou cromo (II) iodeto. Também como exemplo, compostos de cromo (III) que podem ser usados como o composto de metal de transição para o sistema catalisador de oligomerização podem incluir, sem limitação, cromo (III) nitrato, cromo (III) sulfato, cromo (III) fluoreto, cromo (III) cloreto, cromo (III) brometo, ou cromo (III) iodeto. Alternativamente, os compostos de cromo que podem ser usados como composto de metal de transição para o sistema catalisador de oligomerização podem incluir, sem limitação, cromo (II) nitrato; alternativamente, cromo (II) sulfato; alternativamente, cromo (II) fluoreto; alternativamente, cromo (II) cloreto; alternativamente, cromo (II) brometo; alternativamente, cromo (II) iodeto; alternativamente, cromo (III) nitrato; alternativamente, cromo (III) sulfato; alternativamente, cromo (III) fluoreto; alternativamente, cromo (III) cloreto; alternativamente, cromo (III) brometo; alternativamente, cromo (III) iodeto; ou alternativamente, qualquer combinação de qualquer um destes compostos.

[0072] Em ainda outro aspecto desta revelação e em qualquer modalidade, o composto de metal de transição para o sistema de catalisador de oligomerização pode ser um cromo (II) alcóxido, cromo (II) carboxilato, cromo (II) betadionato, cromo (III) alcóxido, cromo (III) carboxilato, cromo (III) betadionato; alternativamente, cromo (II) alcóxido ou cromo (III) alcóxido; alternativamente, cromo (II) carboxilato ou cromo (III) carboxilato; alternativamente, cromo (II) betadionato ou cromo (III) betadionato; alternativamente, cromo (II) alcóxido; alternativamente, cromo (II) carboxilato; alternativamente, cromo (II) betadionato; alternativamente, cromo (III) alcóxido; alternativamente, cromo (III) carboxilato; ou alternativamente, cromo (III) betadionato. Em uma modalidade, cada grupo de carboxilato do composto de cromo pode ser um grupo carboxilato C1 a C24; alternativamente, um grupo carboxilato C4 a C19; ou alternativamente, um grupo carboxilato C5 a C12. Em uma modalidade, cada grupo alcoxi do composto de cromo pode ser um grupo alcoxi C1 a C24; alternativamente, um grupo alcoxi C4 a C19; ou alternativamente, um grupo alcoxi C5 a C12. Em uma modalidade, cada grupo ariloxi do composto de cromo pode ser um grupo ariloxi C6 a C24; alternativamente, um grupo ariloxi C6 a C19; ou alternativamente, um grupo ariloxi C6 a C12. Em uma modalidade, cada grupo betadionato do composto de cromo pode ser um grupo betadionato C5 a C24; alternativamente, um grupo betadionato C5 a C19; ou alternativamente, um grupo betadionato C5 a C12. Em uma modalidade, cada grupo amida do composto de cromo pode ser

um grupo amida C1 a C24; alternativamente, um grupo amida C3 a C19; ou alternativamente, um grupo amida C4 a C12.

[0073] Os carboxilatos de cromo são compostos de metal de transição particularmente úteis para o sistema catalisador de oligomerização. Assim, em um aspecto, o sistema catalisador e o processo de acordo com esta revelação fornece para o uso de composições de carboxilato de cromo, incluindo, sem limitação, composições de carboxilato de cromo nas quais o carboxilato é um monocarboxilato C1 a C24. Os catalisadores de composição de carboxilato de cromo mais amplamente empregados são cromo (III), por exemplo, composições de cromo (III) compreendendo 2-etilhexanoato são componentes eficientes do sistema catalisador para síntese seletiva do 1-hexeno.

[0074] Em um aspecto, esta revelação fornece uma composição de carboxilato de cromo na qual o grupo carboxilato é um monocarboxilato C1 a C24. Em uma modalidade, o grupo carboxilato pode ser um acetato, um propionato, um butirato, um pentanoato, um hexanoato, um heptanoato, um octanoato, um nonanoato, um decanoato, um undecanoato, um dodecanoato, um tridecanoato, um tetradecanoato, um pentadecanoato, um hexadecanoato, um heptadecanoato ou um octadecanoato; ou alternativamente, um pentanoato, um hexanoato, um heptanoato, um octanoato, um nonanoato, um decanoato, um undecanoato, ou um dodecanoato. Em algumas personificações, o grupo carboxilato pode ser acetato, propionato, n-butirato, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato,

caprato (n-decanoato), n-undecanoato, laurato (n-dodecanoato), ou estearato (n-octadecanoato); alternativamente, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato, caprato (n-decanoato), n-undecanoato, ou laurato (n-dodecanoato); alternativamente, capronato (n-hexanoato); alternativamente, n-heptanoato; alternativamente, caprilato (n-octanoato); ou alternativamente, 2-etilhexanoato.

[0075] Em um aspecto e em qualquer modalidade, o composto de metal de transição para o sistema de catalisador de oligomerização pode ser um carboxilato de cromo (II); ou alternativamente, um carboxilato de cromo (III). Carboxilatos de cromo (II) exemplares podem incluir, sem limitação, cromo (II) acetato, cromo (II) propionato, cromo (II) butirato, cromo (II) neopentanoato, cromo (II) oxalato, cromo (II) octanoato, cromo (II) 2-etilhexanoato, cromo (II) laurato, ou cromo (II) estearato. Carboxilatos de cromo (III) exemplares podem incluir, sem limitação, cromo (III) acetato, cromo (III) propionato, cromo (III) butirato, cromo (III) neopentanoato, cromo (III) oxalato, cromo (III) octanoato, cromo (III) 2-etilhexanoato, cromo (III) 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato, cromo (III) naftenato, cromo (III) laurato, ou cromo (II) estearato. Em outro aspecto e em qualquer número de personificações, o composto de metal de transição para o sistema catalisador de oligomerização pode ser, sem limitação: cromo (II) acetato; alternativamente, cromo (II) propionato; alternativamente,

chromo (II) butirato; alternativamente, chromo (II) neopentanoato; alternativamente, chromo (II) oxalato; alternativamente, chromo (II) octanoato; alternativamente, chromo (II) (2-etilhexanoato); alternativamente, chromo (II) laurato; alternativamente, chromo (II) estearato; alternativamente, chromo (III) acetato; alternativamente, chromo (III) propionato; alternativamente, chromo (III) butirato; alternativamente, chromo (III) neopentanoato; alternativamente, chromo (III) oxalato; alternativamente, chromo (III) octanoato; alternativamente, chromo (III) 2-etilhexanoato; alternativamente, chromo (III) 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato; alternativamente, chromo (III) naftenato; alternativamente, chromo (III) laurato; ou alternativamente, chromo (III) estearato. Em uma modalidade, o composto de metal de transição para o sistema catalisador de oligomerização pode ser chromo (II) 2-etilhexanoato ou chromo (III) 2-etilhexanoato; ou alternativamente, chromo (III) 2-etilhexanoato.

#### Composto Pirrol

[0076] Geralmente, o composto pirrol (também chamado "pirrol") do sistema catalisador de oligomerização pode compreender ou consistir essencialmente em um composto pirrol possuindo um grupo C1 a C18 anexado às posições 2 a 5 do pirrol. A não ser quando especificado o contrário, o composto pirrol contendo um grupo C1 a C18 anexado às posições 2 a 5, pode ter grupos anexados às posições 1, 3 e/ou 4. Em uma modalidade, o composto pirrol do sistema catalisador de oligomerização pode ser um composto pirrol 2,5-disubstituído, isto é, o composto pirrol possui

substituintes apenas nas posições 2 e 5. Não importando se o composto pirrol tem substituintes ou não presentes nas posições 1, 3 e/ou 4, os grupos anexados às posições 2 e 5 do composto pirrol podem ser os mesmos ou diferentes. Por exemplo, 2-etil-5-metil pirrol e 2-etil-5-propil pirrol estão entre os pirrois 2,5-disubstituídos adequados para uso no sistema catalisadro e métodos desta revelação. Em outros aspectos e personificações, os grupos anexados às posições 2 e 5 do composto pirrol podem ser os mesmos.

Os grupos C1 a C18 anexados às posições 2 e 5 do anel de pirrol podem ser grupos organil C1 a C18 nos quais os grupos organil podem ser grupos organil C1 a C18 contendo grupos funcionais inertes, grupos hidrocarbíl C1 a C18; ou alternativamente, grupos alquil C1 a C18. Alternativamente, os grupos anexos às posições 2 e 5 do anel de pirrol podem ser grupos organil C1 a C12, grupos organil C1 a C12 contendo grupos funcionais inertes, grupos hidrocarbíl C1 a C12; ou alternativamente, grupos alquil C1 a C12. Alternativamente, os grupos anexos às posições 2 e 5 do anel de pirrol podem ser grupos organil C1 a C8, grupos organil C1 a C8 contendo grupos funcionais inertes, grupos hidrocarbíl C1 a C8; ou alternativamente, grupos alquil C1 a C8. De acordo com qualquer modalidade desta revelação, o composto pirrol pode ter grupos organil independentemente selecionados (C1 a C18, alternativamente C1 a C12, ou alternativamente, C1 a C8) nas posições 2 e 5. Alternativamente, o composto pirrol pode ter grupos organil independentemente selecionados consistindo em grupo funcional inerte (C1 a C18, alternativamente C1 a C12, ou alternativamente, C1 a C8) nas posições 2 e 5.

Alternativamente, o composto pirrol pode ter grupos hidrocarbíl independentemente selecionados (C1 a C18, alternativamente C1 a C12, ou alternativamente, C1 a C8) nas posições 2 e 5. Alternativamente, o composto pirrol pode ter grupos alquil independentemente selecionados (C1 a C18, alternativamente C1 a C12, ou alternativamente, C1 a C8) nas posições 2 e 5.

[0077] Os grupos C2 a C18 anexados às posições 2 e 5 do anel de pirrol podem ser grupos organil C2 a C18 nos quais os grupos organil podem ser grupos organil C2 a C18 contendo grupos funcionais inertes, grupos hidrocarbíl C2 a C18; ou alternativamente, grupos alquil C1 a C18. Alternativamente, os grupos anexos às posições 2 e 5 do anel de pirrol podem ser grupos organil C2 a C12, grupos organil C2 a C12 contendo grupos funcionais inertes, grupos hidrocarbíl C2 a C12; ou alternativamente, grupos alquil C2 a C12. Alternativamente, os grupos anexos às posições 2 e 5 do anel de pirrol podem ser grupos organil C2 a C8, grupos organil C2 a C8 contendo grupos funcionais inertes, grupos hidrocarbíl C2 a C8; ou alternativamente, grupos alquil C2 a C8. De acordo com qualquer modalidade desta revelação, o composto pirrol pode ter grupos organil independentemente selecionados (C2 a C18, alternativamente C2 a C12, ou alternativamente, C2 a C8) nas posições 2 e 5. Alternativamente, o composto pirrol pode ter grupos organil independentemente selecionados consistindo em grupo funcional inerte (C2 a C18, alternativamente C2 a C12, ou alternativamente, C2 a C8) nas posições 2 e 5. Alternativamente, o composto pirrol pode ter grupos

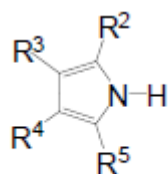
hidrocarbíl independentemente selecionados (C2 a C18, alternativamente C2 a C12, ou alternativamente, C2 a C8) nas posições 2 e 5. Alternativamente, o composto pirrol pode ter grupos alquil independentemente selecionados (C2 a C18, alternativamente C2 a C12, ou alternativamente, C2 a C8) nas posições 2 e 5.

[0078] Geralmente, os grupos anexados à posição 2 e 5 do anel de pirrol são anexados ao anel de pirrol de forma que pelo menos um átomo de carbono anexado às posições 2 e 5 do anel de pirrol é um átomo de carbono secundário; alternativamente, os grupos anexados às posições 2 e 5 do anel de pirrol estão anexados ao anel de pirrol de forma que ambos os átomos de carbono anexados às posições 2 e 5 do anel de pirrol são átomos de carbono secundário. Isto é, quando o átomo de carbono do grupo anexado ao anel de pirrol é um átomo de carbono secundário, o carbono secundário é anexado a um, e apenas um, outro átomo de carbono além do átomo de carbono do anel de pirrol. Em algumas personificações, os grupos anexados às posições 2 e 5 são anexados de forma que o átomo de carbono anexado às posições 2 e 5 do anel de pirrol são átomos de carbono secundários, e os grupos são ramificados. Em outras personificações, os grupos anexados às posições 2 e 5 do anel de pirrol podem ser lineares.

[0079] Em um aspecto, o composto de pirrol é composto de pirrol possuindo C1 a C18, alternativamente C1 a C12, ou alternativamente C1 a C8, grupos n-alquil anexados às posições 2 e 5 do anel de pirrol. Em um aspecto e modalidade, o composto de pirrol é composto de

pirrol possuindo C2 a C18, alternativamente C2 a C12, ou alternativamente C2 a C8, grupos n-alquil anexados às posições 2 e 5 do anel de pirrol. Em outras personificações, os grupos n-alquil são selecionados independentemente do metil, etil, n-propil, n-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, ou n-octil; alternativamente, etil, n-propil, n-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, ou n-octil; alternativamente, etil, n-propil, n-butil, ou n-pentil; alternativamente, metil; alternativamente, etil; alternativamente, n-propil; alternativamente, n-butil; alternativamente, n-pentil; alternativamente, n-hexil; alternativamente, n-heptil; ou alternativamente, n-octil. Em outra modalidade, o composto pirrol é 2,5-dietil pirrol; alternativamente, 2,5-di-n-propil pirrol; alternativamente, 2,5-di-n-butil pirrol; alternativamente, 2,5-di-n-pentil pirrol; ou alternativamente, 2,5-di-n-hexil pirrol. De acordo com este aspecto, o composto pirrol possui grupos alquil nas posições 2 e 5 selecionados independentemente do etil, n-propil, n-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, ou n-octil; alternativamente, etil, n-propil, n-butil, ou n-pentil; alternativamente, etil; alternativamente, n-propil; alternativamente, n-butil; alternativamente, n-pentil; alternativamente, n-hexil; alternativamente, n-heptil; ou alternativamente, n-octil. Por exemplo, o composto pirrol do sistema catalisador pode ser um pirrol 2,5-disubstituído, como o 2,5-dietil pirrol.

[0080] Em ainda outro aspecto desta revelação, o pirrol pode ter a fórmula P1:



(P1), onde

a) R2 e R5 são selecionados independentemente de um grupo orgânico C1 a C18, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbonos do grupo orgânico anexados ao anel de pirrol é um átomo de carbono secundário; e

b) R3 e R4 são selecionados independentemente do hidrogênio e grupo orgânico C1 a C18.

Em uma modalidade, o pirrol pode possuir a fórmula P1, onde

a) R2 e R5 são selecionados independentemente de um grupo orgânico C2 a C18, onde os átomos de alfa-carbonos do grupo orgânico anexados ao anel de pirrol são átomos de carbono secundário; e

b) R3 e R4 são selecionados independentemente do hidrogênio e grupo orgânico C1 a C18.

[0081] Neste aspecto, R2, R3, R4 e R5 são elementos independentes do pirrol possuindo a fórmula P1. O pirrol possuindo a fórmula P1 pode ser descrito usando qualquer combinação de R2, R3, R4, e R5 aqui descritos. Em uma modalidade, R2 e R5 são selecionados independentemente de um grupo orgânico C1 a C18, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbonos do grupo orgânico anexados ao anel de pirrol é um átomo de carbono secundário e R3 e R4 são hidrogênio. Em uma modalidade, R2 e R5 são selecionados independentemente de um grupo orgânico C2 a C18, onde os átomos de alfa-carbonos do grupo orgânico anexados ao anel

de pirrol são um átomo de carbono secundário e R3 e R4 são hidrogênio. Em uma modalidade, R2 e R5 são selecionados independentemente de um grupo organil C1 a C18, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbonos do grupo organil anexados ao anel de pirrol é um átomo de carbono secundário e R3 é hidrogênio e R4 é um grupo organil C1 a C18. Em uma modalidade, R2 e R5 são selecionados independentemente de um grupo organil C2 a C18, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbonos do grupo organil anexados ao anel de pirrol é um átomo de carbono secundário e R3 é hidrogênio e R4 é um grupo organil C1 a C18. Em uma modalidade, R2 e R5 são selecionados independentemente de um grupo organil C1 a C18, onde pelo menos um dos átomos de alfa-carbonos do grupo organil anexados ao anel de pirrol é um átomo de carbono secundário e R3 e R4 são selecionados independentemente de um grupo organil C1 a C18. Em uma modalidade, R2 e R5 são selecionados independentemente de um grupo organil C2 a C18, onde os átomos de alfa-carbonos do grupo organil anexados ao anel de pirrol são átomo de carbono secundário e R3 e R4 é são selecionados independentemente de um grupo organil C1 a C18.

[0082] Em um aspecto, o grupo R2 e/ou R5 que é um grupo organil C1 a C18, onde pelo menos um átomo de alfa-carbono do organil anexado ao anel de pirrol é um átomo de carbono secundário pode ser um grupo organil C1 a C12; alternativamente, um grupo organil C1 a C8; alternativamente, um grupo organil C1 a C18 contendo grupos funcionais inertes; um grupo organil C1 a C12 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, um grupo

organil C1 a C8 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C1 a C18; um grupo hidrocarbíl C1 a C12; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C1 a C8; alternativamente, um grupo alquil C1 a C12; ou alternativamente, um grupo alquil C1 a C8.

[0083] Em uma modalidade, o grupo R2 que é um grupo organil C2 a C18, onde os átomos de alfa-carbono do organil anexados ao anel de pirrol são átomos de carbono secundário pode ser um grupo organil C2 a C12; alternativamente, um grupo organil C2 a C8; alternativamente, um grupo organil C2 a C18 contendo grupos funcionais inertes; um grupo organil C2 a C12 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, um grupo organil C2 a C8 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C2 a C18; um grupo hidrocarbíl C2 a C12; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C2 a C8; alternativamente, um grupo alquil C2 a C12; ou alternativamente, um grupo alquil C2 a C8. Em uma modalidade, o grupo R5 que é um grupo organil C2 a C18, onde os átomos de alfa-carbono do organil anexados ao anel de pirrol são átomos de carbono secundário pode ser um grupo organil C2 a C12; alternativamente, um grupo organil C2 a C8; alternativamente, um grupo organil C2 a C18 contendo grupos funcionais inertes; um grupo organil C2 a C12 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, um grupo organil C2 a C8 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C2 a C18; um grupo hidrocarbíl C2 a C12; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C2 a C8; alternativamente, um grupo alquil C2 a C12; ou alternativamente, um grupo alquil C2 a

C8. Em um aspecto, R3 pode ser hidrogênio ou um grupo organil C1 a C12; alternativamente, hidrogênio ou um grupo organil C1 a C8; alternativamente, hidrogênio ou um grupo organil C1 a C18 contendo grupos funcionais inertes; hidrogênio ou um grupo organil C1 a C12 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, hidrogênio ou um grupo organil C1 a C8 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, hidrogênio ou um grupo hidrocarbíl C1 a C18; hidrogênio ou um grupo hidrocarbíl C1 a C12; alternativamente, hidrogênio ou um grupo hidrocarbíl C1 a C8; alternativamente, hidrogênio ou um grupo alquil C1 a C12; ou alternativamente, hidrogênio ou um grupo alquil C1 a C8. Em uma modalidade, R3 pode ser um grupo organil C1 a C12; alternativamente, um grupo organil C1 a C8; alternativamente, um grupo organil C1 a C18 contendo grupos funcionais inertes; um grupo organil C1 a C12 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, grupo organil C1 a C8 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C1 a C18; um grupo hidrocarbíl C1 a C12; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C1 a C8; alternativamente, um grupo alquil C1 a C12; ou alternativamente, um grupo alquil C1 a C8; ou alternativamente, hidrogênio. Em um aspecto, R4 pode ser hidrogênio ou um grupo organil C1 a C12; alternativamente, hidrogênio ou um grupo organil C1 a C8; alternativamente, hidrogênio ou um grupo organil C1 a C18 contendo grupos funcionais inertes; hidrogênio ou um grupo organil C1 a C12 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, hidrogênio ou um grupo organil C1 a C8 contendo grupos

funcionais inertes; alternativamente, hidrogênio ou um grupo hidrocarbíl C1 a C18; hidrogênio ou um grupo hidrocarbíl C1 a C12; alternativamente, hidrogênio ou um grupo hidrocarbíl C1 a C8; alternativamente, hidrogênio ou um grupo alquil C1 a C12; ou alternativamente, hidrogênio ou um grupo alquil C1 a C8. Em uma modalidade, R4 pode ser um grupo organil C1 a C12; alternativamente, um grupo organil C1 a C8; alternativamente, um grupo organil C1 a C18 contendo grupos funcionais inertesum grupo organil C1 a C12 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, grupo organil C1 a C8 contendo grupos funcionais inertes; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C1 a C18; um grupo hidrocarbíl C1 a C12; alternativamente, um grupo hidrocarbíl C1 a C8; alternativamente, um grupo alquil C1 a C12; ou alternativamente, um grupo alquil C1 a C8; ou alternativamente, hidrogênio.

[0084] Em qualquer aspecto do pirrol da fórmula P1, cada um de R2 e R5 podem ser selecionados independentemente de um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo n-butil, um grupo n-pentil, um grupo n-hexil, um grupo n-heptil, um grupo n-octil; alternativamente, um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo n-butil, um grupo n-pentil, um grupo n-hexil, um grupo n-heptil, ou um grupo n-octil. Em algumas personificações, do pirrol da fórmula P1, R2 e R5 podem ser selecionados independentemente de um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo n-butil, ou um grupo n-pentil; alternativamente, um grupo metil; alternativamente, um grupo etil; alternativamente, um grupo n-propil; alternativamente, um grupo n-butil;

alternativamente, um grupo n-pentil; alternativamente, um grupo n-hexil; alternativamente, um grupo n-heptil; ou alternativamente, ou um grupo n-octil.

[0085] Em qualquer aspecto de qualquer pirrol possuindo a fórmula P1, R3 e/ou R4 quando não hidrogênio pode ser um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo butil, um grupo pentil, um grupo hexil, um grupo heptil, ou um grupo octil; alternativamente, um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo butil, ou um grupo pentil; alternativamente, um grupo metil; alternativamente, um grupo exil; alternativamente, um grupo propil; alternativamente, um grupo butil; alternativamente, um grupo pentil; alternativamente, um grupo hexil; alternativamente, um grupo heptil; ou alternativamente, um grupo octil. Em uma modalidade de qualquer pirrol possuindo a fórmula P1, R3 e/ou R4 quando não hidrogênio pode ser um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo iso-propil, um grupo n-butil, um grupo sec-butil, um grupo iso-butil, um grupo tert-butil, um grupo n-pentil, um grupo neo-pentil, um grupo n-hexil, um grupo n-heptil, um grupo n-octil; alternativamente, um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo iso-propil, um grupo n-butil, um grupo sec-butil, um grupo iso-butil, um grupo tert-butil, um grupo n-pentil, ou um grupo neo-pentil; alternativamente, um grupo n-propil; alternativamente, um grupo iso-propil; alternativamente, um grupo n-butil; alternativamente, um grupo sec-butil; alternativamente, um grupo iso-butil; alternativamente, um grupo tert-butil; alternativamente, um grupo n-pentil;

alternativamente, um grupo neo-pentil; alternativamente, um grupo n-hexil; alternativamente, um grupo n-heptil; ou alternativamente, ou um grupo n-octil.

[0086] De acordo com outro aspecto, o pirrol do sistema catalisador revelado aqui pode ser selecionado de 2,5-dialquilpirrol, 2,3,5-trialquilpirrol, 2,4,5-trialquilpirrol, 2,3,4,5-tetraalquilpirrol, ou suas combinações. Neste aspecto, e sem limitação, o pirrol pode ser selecionado de 2-metil-5-etilpirrol, 2,5-dietilpirrol, 2,5-dipropilpirrol, 2,5-dibutilpirrol, 2,5-hexilpirrol, 2,5-diheptilpirrol, 2,5-dioctilpirrol, 2,3,5-trimetilpirrol, 2,3,5-trietilpirrol, 2,3,5-tributilpirrol, 2,3,5-trihexilpirrol, 2,3,5-triheptilpirrol, 2,3,5-trioctilpirrol, 2,3,4,5-tetrametilpirrol, 2,3,4,5-tetraetilpirrol, 2,3,4,5-tetrabutilpirrol, 2,3,4,5-tetrahexilpirrol, 2,5-bis(2',2',2'-trifluoroetil)pirrol, 2,5-bis(2'-metoximetil) pirrol, ou qualquer de suas combinações. Em algumas personificações, o pirrol pode ser 2-metil-5-etilpirrol; alternativamente, 2,5-dietilpirrol; alternativamente, 2,5-di-n-propilpirrol; alternativamente, 2,5-di-n-butilpirrol; alternativamente, 2,5-n-hexilpirrol; alternativamente, 2,5-di-n-heptilpirrol; ou alternativamente, 2,5-di-n-octilpirrol.

#### Metal Alquil

[0087] Geralmente, e acordo com um aspecto desta revelação, o metal alquil pode ser qualquer composto de metal alquil heteroléptico ou homoléptico. Por exemplo, o metal do metal alquil pode compreender ou ser um grupo metal 1, 2, 11, 12, 13 ou 14; ou alternativamente um grupo

metal 13 ou 14; ou alternativamente, um grupo metal 13. Em algumas personificações e aspectos, o metal alquil pode compreender um lítio alquil, sódio alquil, magnésio alquil, boro alquil, zinco alquil, ou alumínio alquil. Neste aspecto, por exemplo, metais alquil adequados incluem, sem limitação, n-butil lítio, sec-butil lítio, tert-butil lítio, dietil magnésio, ou dietil zinco. Em uma modalidade, o metal alquil pode ser um alumínio alquil.

[0088] De acordo com outro aspecto e em qualquer modalidade desta revelação, o metal alquil pode ser um metal alquil halida. Halidas metal alquil são aqui descritas e podem ser utilizadas como o componente metal alquil do sistema catalisador de oligomerização. A porção halida do metal alquil halida pode ser cloreto; alternativamente, brometo; ou alternativamente, iodeto.

[0089] Em alguns aspectos e personificações de acordo com esta revelação, o metal alquil pode ser um composto de alquil alumínio não-hidrolizado. Em uma modalidade, o composto alquil alumínio não hidrolizado pode ser um composto trialquilalumínio, um alquil alumínio halida, ou/e um alquil alumínio alcóxido. Geralmente, cada grupo alquil de qualquer metal alquil aqui descrito (ex., composto alquil alumínio ou alquilalumínio halida, entre outros), se há mais de um, pode independentemente ser um grupo alquil C1 a C20; alternativamente, um grupo alquil C1 a C101; ou alternativamente, um grupo alquil C1 a C6. Em uma modalidade os grupos alquil podem independentemente ser um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo butil, um grupo pentil, um grupo hexil, um grupo heptil, ou

um grupo octil; alternativamente, um grupo metil, um grupo etil, um grupo butil, um grupo hexil, ou um grupo octil. Em algumas personificações, o grupo alquil pode independentemente ser um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo n-butil, um grupo iso-butil, um grupo n-hexil, ou um grupo n-octil; alternativamente, um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-butil, ou um grupo iso-butil; alternativamente, um grupo metil; alternativamente, um grupo etil; alternativamente, um grupo n-propil; alternativamente, um grupo n-butil; alternativamente, um grupo iso-butil; alternativamente, um grupo n-hexil; ou alternativamente, um grupo n-octil.

[0090] De acordo com outro aspecto desta revelação, o metal alquil pode compreender ou ser selecionado de um composto de trialquil alumínio, um composto de dialquil alumínio halida, um composto de alquil alumínio dihalida, um composto dialquil alumínio hidreto, um composto alquil alumínio dihidreto, um composto dialquil alumínio hidrocarbiloóxido, um composto alquil alumínio dihidrocarbiloóxido, um composto alquil alumínio sesquihalida, um composto alquil alumínio sesquihidrocarbiloóxido, ou suas combinações. Grupos alquil aplicáveis e halidas para o metal alquil, metal alquil halidas, e/ou metal alquil hidrocarbiloóxidos são aqui descritos e podem ser utilizados para descrever os metais alquil adequados.

[0091] Compostos exemplares de trialquil alumínio podem incluir, sem limitação, trimetil alumínio (TMA), trietil alumínio (TEA), tripropil alumínio, tri-n-butil

alumínio, ou tri-isobutil alumínio, ou suas misturas. Compostos exemplares de alquil alumínio halida podem incluir, sem limitação, cloreto de dietilalumínio (DEAC), brometo de dietilalumínio, dicloreto de etilalumínio, sesquicloreto de etilalumínio, e suas misturas. Em várias personificações, o composto trialquil alumínio pode ser trietil alumínio.

[0092] De acordo com outro aspecto, o composto metal alquil pode ser uma mistura de um composto trialquil alumínio e um alquil alumínio halida. Geralmente, o composto trialquil alumínio da mistura pode ser qualquer composto trialquil alumínio aqui descrito. O composto trialquil alumínio da mistura pode ser qualquer composto alquil alumínio aqui descrito. Em algumas personificações, a mistura do composto trialquil alumínio e o alquil alumínio halida pode compreender, ou consistir essencialmente em, trietil alumínio e dietil alumínio cloreto, trietil alumínio e etil alumínio dicloreto, ou trietil alumínio e etil alumínio sesquicloreto. Em uma modalidade, o componente metal alquil do sistema catalisador de oligomerização pode ser uma mistura de trietil alumínio e dietil alumínio cloreto.

[0093] Em outro aspecto e em outras personificações, exemplos específicos de metais alquil que são úteis nesta revelação podem compreender ou podem incluir, mas sem limitação, trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), etilalumínio dicloreto, tripropilalumínio, dietilalumínio etóxido, tributilalumínio, disobutilalumínio hidreto,

triisobutilalumínio, dietilalumínio cloreto (DEAC), e suas combinações. Em outros aspectos, e em quaisquer personificações, exemplos específicos de metais alquil que são úteis nesta revelação podem compreender ou podem incluir, sem limitação, trietilalumínio (TEA) ou dietilalumínio cloreto (DEAC).

#### Composto Contendo Halogênio

[0094] Enquanto não se deseja ligar-se à teoria, acredita-se que um composto contendo halogênio pode melhorar a pureza do produto e seletividade do processo de oligomerização. Em alguns aspectos e personificações, o composto contendo halogênio pode ser um composto contendo cloreto, brometo, ou iodeto. Em uma modalidade, o composto contendo halogênio pode ser um composto contendo cloreto.

[0095] Em um aspecto, o composto contendo halogênio, não importando se é composto contendo cloreto, brometo ou iodeto, pode ser um metal halida, alquil metal halida ou halida orgânica. Em várias personificações e aspectos, o composto contendo halogênio pode ser um cloreto de metal; alternativamente, um brometo de metal; ou alternativamente, um iodeto de metal. Em uma modalidade, o composto contendo halogênio pode ser um cloreto de metal alquil; alternativamente, um brometo de metal alquil; ou alternativamente, um iodeto de metal alquil. Em uma modalidade, o composto contendo halogênio pode ser um cloreto de orgânico; alternativamente, um brometo orgânico; ou alternativamente, um iodeto orgânico.

[0096] Além disso, e em outro aspecto, o composto contendo halogênio compreende um metal halida grupo 3, um

metal halida grupo 4, um metal halida grupo 5, um metal halida grupo 13, um metal halida grupo 14, um metal halida grupo 15, ou qualquer de suas combinações. Como exemplo, o composto contendo halogênio pode ser ou compreender cloreto de escândio, cloreto de ítrio, cloreto de lantânio, tetracloreto de titânio, tetracloreto de zircônio, tetracloreto de háfnio, tricloreto de boro, cloreto de alumínio, cloreto de gálio, tetracloreto de silício, trimetil clorosilano, tetracloreto de germânio, tetracloreto de estanho, tricloreto de fósforo, tricloreto de antimônio, pentacloreto de antimônio, tricloreto de bismuto, tribrometo de boro, tribrometo de alumínio, tetrabrometo de silício, fluoreto de alumínio, pentacloreto de molibdênio, hexacloreto de tungstênio, tritil hexacloroantimonato, ou suas misturas.

[0097] De acordo com outro aspecto, o composto contendo halogênio pode ser ou compreender um alquil metal halida grupo 1, 2, 12, ou 13; alternativamente, um alquil metal halida grupo 12 ou 13; ou alternativamente, um alquil alumínio halida ou alquil estanho halida. De acordo com outro aspecto, o composto contendo halogênio pode ser ou compreender uma alquil alumínio halida. Em uma modalidade, o alquil alumínio halida pode ser um alquil alumínio cloreto; alternativamente, um alquil alumínio brometo; ou alternativamente, um alquil alumínio iodeto. Em uma modalidade, o alquil estanho halida pode ser um alquil estanho cloreto; alternativamente, um alquil estanho brometo; ou alternativamente, um alquil estanho iodeto. Em uma modalidade, o alquil metal halida pode ser um alquil

alumínio halida. Em uma modalidade, o alquil metal halida pode ser um alquil estanho halida.

[0098] Em várias personificações e de acordo com outro aspecto, o composto contendo halogênio pode compreender ou ser selecionado de uma dialquilalumínio halida, uma alquilalumínio dihalida, ou uma alquilalumínio sesquihalida. Neste aspecto, o grupo alquil da alquil alumínio halida, a alquil estanho halida, a dialquilalumínio halida, a alquilalumínio dihalida, ou a alquilalumínio sesquihalida é um grupo alquil C1 a C8. Além disso e neste aspecto, o composto contendo halogênio pode compreender cloreto de dietilalumínio, sesquicloreto de etil alumínio, dicloreto de etilalumínio, cloreto de tributil estanho, dicloreto de dibutil estanho, ou qualquer de suas combinações; alternativamente, cloreto de dietilalumínio, sesquicloreto de etil alumínio, dicloreto de etil alumínio, ou suas combinações; ou alternativamente, cloreto de dietilalumínio.

[0099] De acordo com outro aspecto e em qualquer modalidade, o composto contendo halogênio pode compreender ou ser selecionado de uma halida orgânica C1-C5; alternativamente, uma halida orgânica C1 a C10; ou alternativamente, uma halida orgânica C1 a C8. Como exemplo, de acordo com este aspecto, o composto contendo halogênio pode compreender ou ser selecionado do grupo consistindo em tetracloreto de carbono, tetrabrometo de carbono, clorofórmio, bromofórmio, diclorometano, dibromometano, diiodometano, bromometano, iodometano, dicloroetano, tetracloroetano, tricloroacetona,

hexacloroacetona, hexaclorociclohexano, 1,3,5-triclorobenzeno, hexaclorobenzeno, tritil cloreto, benzil cloreto, benzil iodeto, clorobenzeno, bromobenzeno, iodobenzeno, hexafluorobenzeno, ou suas misturas.

[00100] Em um aspecto, o sistema catalisador possui uma taxa molar de metal no composto metal de transição no metal alquil variando de 1:1 a 1:150; alternativamente, 1:1 a 1:100; ou alternativamente, 1:9 para 1:21. Em uma modalidade, quando o precursor do catalisador é um composto de cromo (ex., uma composição precursora de cromo(III) carboxilato) e o metal alquil é um composto alquilalumínio (ex., trietilalumínio, dietilalumínio cloreto, ou suas misturas), o sistema catalisador pode ter uma taxa molar de cromo para alumínio variando de 1:1 a 1:150; alternativamente, 1:1 ou 1:100; ou alternativamente, 1:9 a 1:21.

[00101] Em um aspecto, o sistema catalisador possui uma taxa molar de nitrogênio do composto contendo nitrogênio para o composto do metal de transição variando de 1,0:1 a 4,0:1; alternativamente, de 1,5:1 a 3,7:1; alternativamente, de 1,5:1 a 2,5:1; alternativamente, de 2,0:1 a 3,7:1; alternativamente, de 2,5:1 a 3,5:1, ou alternativamente de 2,9:1 para 3,1:1. Em uma modalidade quando o precursor do catalisador é um composto de cromo (ex., composição precursora de cromo (III) carboxilato) e o composto contendo nitrogênio é um pirrol (ex., um pirrol 2,5-disubstituído), a taxa molar do cromo para o nitrogênio pirrol varia de 1,0:1 a 4,0:1, alternativamente de 1,5:1 a 3,7:1; alternativamente de 1,5:1 a 2,5:1,

alternativamente de 2,0:1 a 3,7:1; alternativamente de 2,5:1 a 3,5:1; ou alternativamente, de 2,9:1 a 3,1:1.

### **Processo de Oligomerização**

[00102] O sistema catalisador de oligomerização aqui descrito pode ser utilizado dentro de um processo de oligomerização ou um processo para preparar e produto de oligomerização. Geralmente, o processo de oligomerização ou processo para preparar um produto de oligomerização compreende oligomerizar uma matéria prima de olefina com o catalisador de oligomerização como aqui descrito.

[00103] Em várias personificações e de acordo com um aspecto, a matéria prima olefina pode ser uma alfa olefina, e o processo de oligomerização pode ser um processo de oligomerização para preparar um produto de oligomerização de alfa olefina; alternativamente, a matéria prima olefina pode ser uma alfa olefina linear e o processo de oligomerização pode ser um processo para preparação de um produto de oligomerização de alfa olefina linear; ou alternativamente, a matéria prima olefina pode ser uma alfa olefina normal e o processo de oligomerização pode ser um processo de oligomerização para preparar um produto de oligomerização de alfa olefina normal.

[00104] Em um aspecto, o processo de oligomerização para preparar um produto de oligomerização de olefina pode ser um processo de trimerização de olefina para preparar um produto trimer de olefina. Em uma modalidade, a matéria prima olefina da trimerização pode ser alfa olefina e o processo de oligomerização pode ser um processo de trimerização para preparar um produto de trimerização de

alfa olefina; alternativamente, a matéria prima olefina da trimerização pode ser uma alfa olefina linear e o processo de oligomerização pode ser um processo de trimerização para preparar um produto alfa olefina linear de trimerização; ou alternativamente, a matéria prima olefina da trimerização pode ser alfa olefina normal e o processo de oligomerização pode ser um processo de trimerização para preparação de uma alfa olefina normal como produto de trimerização.

[00105] Geralmente, as matérias primas olefinas, alfa olefinas, alfa olefinas lineares, ou alfa olefinas normais podem ser C2 a C30, C2 a C16, ou C2 a C10 olefinas, alfa olefinas, alfa olefinas lineares, ou alfa olefinas normais. Em uma modalidade, a olefina compreende, ou consiste essencialmente de etileno. Quando a matéria prima olefina consiste essencialmente de etileno, o processo de oligomerização pode ser um processo de trimerização do etileno, o produto trimer pode ser 1-hexeno, e o produto de trimerização compreende 1-hexeno.

[00106] Um sistema catalisador composto que pode ser usado na invenção é a combinação de cromo (III) etilhexanoato, 2,5-dietilpirrol, trietilalumínio, e cloreto de dietilalumínio. Este sistema catalisador composto pode ser usado, por exemplo, para trimerizar etileno, formando 1-hexeno. Outros sistemas catalisadores aplicáveis são revelados aqui.

[00107] Normalmente, e em um aspecto, contatar e/ou reagir o composto de cromo, pirrol ou composto contendo pirrol, e metal alquil é conduzido na presença de um hidrocarbono insaturado. O hidrocarbono insaturado pode

ser qualquer hidrocarbono aromático ou alifático, em estado gasoso, líquido ou sólido. Para efeito por contato do composto de cromo, o pirrol ou composto contendo pirrol, e metal alquil, o hidrocarbono insaturado pode estar em estado líquido. Deve-se entender, porém, que a invenção pode ser usada em conexão com sistemas catalisadores apropriados, irrespectivo do método de produção do sistema catalisador. Em um aspecto, o hidrocarbono insaturado pode ser 1-hexeno. Alternativamente, o contato e/ou reação do composto de cromo, pirrol ou composto contendo pirrol, e metal alquil pode ser conduzido na ausência de 1-hexeno.

[00108] O hidrocarbono insaturado pode ter qualquer número de átomos de carbono por molécula. Normalmente, o hidrocarbono insaturado pode compreender menos de 70 átomos de carbono por molécula ou menos de 20 átomos de carbono por molécula. Compostos exemplares de hidrocarbonos insaturados e alifáticos incluem, sem limitação, etileno, 1-hexeno, 1,3-butadieno, e suas misturas. Em um aspecto da invenção, o composto de hidrocarbono insaturado alifático é 1-hexeno. Se 1-hexeno for o oligômero alvo a ser formado, isto pode diminuir a necessidade de etapas de purificação subsequentes. Hidrocarbonos aromáticos que podem ser usados como hidrocarbono insaturado para o sistema catalisador podem incluir, sem limitação, compostos aromáticos C6 a C50; alternativamente, compostos aromáticos C6 a C30; alternativamente, compostos aromáticos C6 a C18; ou alternativamente, compostos aromáticos C6 a C10. Exemplos de hidrocarbonos aromáticos incluem, sem limitação, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno,

mesitileno, hexametilbenzeno, e suas misturas. Em uma modalidade, o composto aromático pode ser etilbenzeno. Hidrocarbonos aromáticos insaturados podem ser usados para melhorar a estabilidade do sistema catalisador, assim como produzir um sistema catalisador altamente ativo e seletivo. Em uma modalidade, o hidrocarbono insaturado pode ser tolueno; alternativamente, etil benzeno.

[00109] Deve-se reconhecer, porém, que a mistura de reação compreendendo um composto de cromo, o pirrol ou composto contendo pirrol, metal alquil e hidrocarbono insaturado pode conter componentes adicionais que não afetam adversamente e podem melhorar o sistema catalisador resultante, como, por exemplo, metais de transição e/ou halidas.

[00110] A quantidade de composto aromático que pode ser usado na preparação do sistema catalisador de oligomerização pode ser até 15 por cento em peso, baseado na quantidade de solvente no reator, entre 0,001 e cerca de 10 por cento em peso, ou entre 0,01 e cerca de 5 por cento em peso. Composto aromático em excesso pode inibir a atividade do sistema catalisador e composto aromático insuficiente pode não estabilizar o sistema catalisador. Geralmente, os moles do composto aromático por mole de metal no composto de metal de transição (ex., composto de cromo) no sistema catalisador podem ser até 6.000, entre 10 e 3.000, ou entre 20 e 1.000 moles de composto aromático por mole de precursor de metal ativo (ex., composto de cromo) no sistema catalisador.

[00111] O contato do composto aromático e o sistema

catalisador pode ocorrer sob quaisquer condições suficientes para estabilizar o sistema catalisador na presença de calor. Geralmente, as temperaturas para contato podem estar entre  $-50^{\circ}\text{C}$  e  $70^{\circ}\text{C}$ , entre  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $70^{\circ}\text{C}$ , ou entre  $5^{\circ}\text{C}$  e  $30^{\circ}\text{C}$ . Geralmente, os tempos de contato podem ser menos de 5 horas, entre 0,01 segundos a 4 horas, ou entre 0,1 segundos a 3 horas. Maiores tempos de contato podem não melhorar a estabilidade do sistema catalisador, e tempos de contato menores podem ser insuficientes para permitir o contato completo do composto aromático e sistema catalisador, e, portanto, podem não ser suficientes para estabilizar o sistema catalisador. Qualquer pressão que permita o contato total do composto aromático e sistema catalisador pode ser usada. Geralmente, qualquer pressão que possa manter o composto aromático e sistema catalisador em forma líquida pode ser usada. A preparação do sistema catalisador é geralmente realizada sob atmosfera inerte, como nitrogênio ou argônio, para diminuir a quantidade de vapor d'água e oxigênio presentes. Nitrogênio normalmente é usado devido ao custo e disponibilidade. Além dessa discussão, outros exemplos aplicáveis de compostos de metal de transição e sistemas catalisadores de oligomerização, e sua preparação exemplar, são fornecidos na Patente dos EUA N° 6,133,495 e Patente dos EUA N° 7,384,886, que são aqui incorporadas por referência em suas totalidades para todos os fins.

[00112] Os produtos de reação de oligomerização, isto é, trimers de olefina, podem ser preparados a partir do sistema catalisador desta invenção por solução, massa

e/ou técnicas de reação de fase gasosa usando equipamento convencional e processos de contato. O contato do monômero ou monômeros com o sistema catalisador pode ser efetivado por qualquer maneira conhecida na tecnologia. Um método conveniente é suspender o sistema catalisador em meio orgânico e agitar a mistura para manter o sistema catalisador em solução durante o processo de trimerização. Outros métodos conhecidos de contato também podem ser usados.

[00113] Por exemplo, um reator de autoclave de alimentação contínua com uma capa de fluidos ou sistema de transferência interna de calor e qualquer mecanismo adequado para agitação, como, por exemplo, agitação mecânica ou borrifar com um gás inerte, tipicamente nitrogênio, pode ser usado. Em outra modalidade, um reator de voltas com agitação mecânica como, por exemplo, uma bomba circulante, pode ser usado. Alternativamente, reações tubulares para conduzir a oligomerização também podem ser usadas em conexão com a invenção.

[00114] Alternativamente, o processo de trimerização pode ser conduzido em uma massa dos componentes do catalisador em meio inerte ou diluente que é o meio do processo. Se empregados, qualquer número de solventes alifáticos ou aromáticos podem ser usados como diluente para a reação de oligomerização. Geralmente, o solvente será estável em relação ao processo de oligomerização, isto é, não possuindo ligações duplas que podem ser reagidas durante a oligomerização. De acordo, o solvente de oligomerização pode geralmente ser um composto alifático

estável. O solvente de oligomerização pode ser um composto C4 a C24; alternativamente, um composto C4 a C15; ou alternativamente, um composto alifático C4 a C10. Exemplos de compostos alifáticos incluem, sem limitação, isobutano, pentano, ciclohexano, metilciclohexano, 1-hexeno, e octano, entre outros. A escolha do solvente de oligomerização pode ser feita com base na conveniência do processamento. Por exemplo, o isobutano pode ser escolhido para ser compatível com diluentes usados para a formação de poliolefinas em uma etapa de processamento subsequente. Uma vez que o 1-hexeno pode ser o produto de reação da oligomerização, pode ser escolhido como o solvente de oligomerização para diminuir a necessidade de separação. Além disso, ciclohexano ou metilciclohexano podem ser escolhidos para solubilizar os produtos feitos durante a oligomerização. Em uma modalidade, o solvente de oligomerização pode ser ciclohexano. Outros diluentes que podem estar disponíveis no local também podem ser usados para o processo.

[00115] De acordo com outra modalidade desta invenção, um processo de massa pode ser conduzido em um diluente (meio), que é produto do processo de oligomerização da olefina. Portanto, a escolha do reator diluente, ou meio, é baseada na seleção do reagente olefina inicial. Por exemplo, se o catalisador de oligomerização é usado para trimerizar etileno para 1-hexeno, o solvente para a reação de oligomerização seria 1-hexeno. Se etileno e hexeno fossem trimerizados para produzir deceno, o solvente de reação de oligomerização seria 1-hexeno. Se 1,3-butadieno fosse trimerizado para 1,5-ciclooctadieno, o

solvente reator de trimerização seria 1,3-butadieno ou 1,5-ciclooctadieno, e assim por diante.

[00116] Temperaturas e pressões de reação podem ser qualquer temperatura e pressão que seja adequada para trimerizar os reagentes de olefina usando o citado sistema catalisador. Geralmente, temperaturas de reação estão em uma variação de cerca de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $250^{\circ}\text{C}$ . Em outro aspecto da invenção, temperaturas de reação estão dentro de uma variação de cerca de  $60^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ . Em ainda outro aspecto, temperaturas de reação estão dentro de uma variação de  $80^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . Geralmente, pressões de reação estão dentro de uma variação de atmosférica a 17.236,9 kPag. Em outro aspecto da invenção, pressões de reação podem estar dentro de uma variação de atmosférica a 17.236,9 kPag; ou alternativamente, dentro de uma variação de atmosférica a 11.031,6 kPag. Em ainda outro aspecto da invenção, a pressão de reação varia entre 2.068,4 e 6.205,3 kPag. Quando o composto olefínico é etileno, a reação pode ser realizada a uma pressão parcial do etileno variando de 137,9 kPa a 17.236,9 kPa; alternativamente, de 689,5 kPa a 13.789,5 kPa; alternativamente, de 1.378,9 kPa a 10.342,1 kPa; ou alternativamente, de 2.068,4 kPa a 6.894,8 kPa.

[00117] Uma temperatura de reação muito baixa pode produzir muito produto insolúvel indesejado, como, por exemplo, polímero, e uma temperatura muito alta pode causar desativação do sistema catalisador e isomerização dos produtos de reação. Uma reação de pressão muito baixa pode resultar em baixa atividade do sistema catalisador.

[00118] Opcionalmente, hidrogênio pode ser

adicionado ao reator para acelerar a reação, e/ou aumentar a atividade do sistema catalisador. Se desejado, hidrogênio também pode ser adicionado ao reator para suprimir produção de polímeros. Quando hidrogênio é utilizado, a pressão parcial do hidrogênio pode variar de 13,8 kPa a 689,5 kPa; alternativamente, de 34,5 kPa a 517,1 kPa; ou alternativamente, de 68,9 kPa a 344,7 kPa.

[00119] Os conteúdos do reator podem ser agitados ou mexidos por um gás inerte (ex., nitrogênio) de purga, ao introduzir o reagente, hidrogênio, meio fluido, ou catalisador ou exaustão do efluente de maneira a causar agitação, por agitação mecânica ou magnética, ou de qualquer outra forma adequada.

[00120] A reação normalmente é executada e mantida continuamente por carregamento de um reagente baixo de 1-olefina, e o meio de processo e remoção dos conteúdos líquidos do reator. Por exemplo, um sistema reator de tanque de agitação contínua pode ser empregado para incluir sistemas alimentadores para um sistema catalisador, reagente e meio e um sistema de descarga para o efluente. Alternativamente, um processo em lote também pode ser empregado.

[00121] A reação de trimerização é um processo exotérmico, então a temperatura de reação normalmente pode ser regulada por circulação de água fria através de uma capa ou sistema de transferência de calor, transferindo, assim, o calor para fora do reator. É importante ser capaz de transferir calor eficientemente para fora do reator, para que o reator seja eficientemente mantido na

temperatura de reação desejada. Outra vantagem de uma transferência de calor mais eficiente é que a reação de trimerização pode ser executada em uma produção maior para uma dada temperatura, que pode aumentar a eficiência da produção.

[00122] Em um aspecto, o efluente do reator é tratado para desativar o sistema catalisador ativo, e pode ainda ser tratado para produtos separados, reciclar os reagentes residuais, meios, e outros componentes adequados para reciclagem, e dispor de quaisquer componentes que não são reciclados.

[00123] Quando o processo de oligomerização ou trimerização é considerado completo, a corrente efluente do reator compreendendo solvente, produtos de olefina, sistema catalisador, e algum polímero e/ou oligômero, pode ser contatada com um álcool para desativar o sistema catalisador ativo. Qualquer álcool que seja solúvel na corrente efluente do reator pode ser usado. Como aqui usado, o termo "álcool" inclui monoálcoois, diois, e poliois. O álcool pode ser selecionado por seu ponto de ebulição, peso molecular, ou que não faça azeotropos com o produto do monômero de olefina. Em algumas personificações da invenção, o álcool possui ponto de ebulição diferente do produto de olefina na corrente efluente do reator. Em um processo exemplar, onde o sistema catalisador é usado para trimerizar etileno para 1-hexeno, um álcool com seis ou mais átomos de carbono por molécula pode ser usado. Em uma modalidade, o álcool pode ser um C4 a C30, C4 a C20, ou C4 a C12. Tais álcoois são facilmente removíveis do produto

de olefina 1-hexeno. Exemplos de álcoois incluem, sem limitação, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-etil-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-metil-3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 7-metil-2-decanol, 1-decanol, 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-decanol, 2-etil-1-decanol, e suas misturas. Em uma modalidade, o álcool pode ser 2-etil-1-hexanol.

[00124] Alternativamente, um diol ou poliol de baixo peso molecular, por exemplo, etileno glicol, pode ser usado como agente de desativação do catalisador. Diois e poliois comumente possuem pontos de ebulição bem mais altos do que monoálcoois de peso molecular comparável, e, assim, podem ser separados mais facilmente do 1-hexeno.

[00125] O álcool é adicionado à corrente efluente do reator em quantidade suficiente para dissipar e/ou matar o sistema catalisador para inibir, ou impedir: (1) produção de sólidos indesejáveis, ex., polímero; e/ou (2) degradação da pureza do produto devido à isomerização, no processo de separação do produto.

[00126] Após o sistema catalisador ter sido desativado, produtos de olefinas, como, por exemplo, 1-hexeno, podem ser removidos. Qualquer processo de remoção pode ser usado, incluindo, por exemplo, destilação.

[00127] Em um aspecto, o processo de oligomerização ou o processo para preparar um produto de oligomerização compreendendo contatar a matéria prima olefina com o sistema catalisador de oligomerização aqui descrito produz menos polímero do que o processo usando um sistema catalisador de oligomerização usando 2,5-dimetil pirrol

como o composto de pirrol. Em um aspecto onde a oligomerização é um processo de trimerização do etileno, o sistema catalisador produz um produto de oligomerização possuindo maior seletividade a 1-hexeno do que um sistema catalisador de oligomerização usando 2,5-dimetil pirrol como o composto de pirrol. Em um aspecto onde a oligomerização é um processo de trimerização do etileno, o sistema catalisador produz um produto de 1-hexeno possuindo maior pureza do que um sistema catalisador de oligomerização usando 2,5-dimetil pirrol como o composto de pirrol. Em uma modalidade, o sistema catalisador produz uma seletividade de oligomerização ao 1-hexeno de pelo menos 0,5%, 1,0%, 1,5%, ou 2,0% (absoluto) maior do que a seletividade de oligomerização ao produto 1-hexeno produzido por um sistema catalisador de oligomerização usando 2,5-dimetil pirrol como o composto de pirrol.

#### **Artigos Preparados de Acordo com esta Revelação**

[00128] De acordo com um outro aspecto desta revelação e em várias personificações, esta revelação engloba vários artigos preparados a partir de oligômeros da olefina feitos pelo processo revelado. Por exemplo, e não como limitação, esta revelação engloba um artigo preparado a partir do produto de oligomerização produzido pelo processo aqui descrito. Por exemplo, o artigo pode ser produzido usando o produto de oligomerização no qual o produto de oligomerização é um copolímero. Também como exemplo, o artigo pode ser produzido usando o produto de oligomerização no qual o produto de oligomerização é um copolímero do polietileno e o produto de oligomerização é o

1-hexeno.

[00129] Em outro aspecto, e também como exemplo, o artigo pode ser produzido usando o produto de oligomerização no qual o produto de oligomerização é um polietileno de alta densidade, um polietileno de baixa densidade, um polietileno de média densidade, um polietileno de baixa densidade linear. Nestes aspectos, o produto de oligomerização pode estar sujeito a mistura, aquecimento, derretimento, composição, extrusão, moldagem por injeção, moldagem por precisão, moldagem por sopro, formação de filme, formação de revestimento, ou qualquer de suas combinações, para formar o artigo.

### **Resultados Comparativos**

[00130] Referindo-se às Figs. 1 e 2 e Tabelas 1 e 2, estudos de oligomerização foram conduzidos para comparar o comportamento catalítico de diferentes pirrois sob o padrão seletivo de condições de reação de oligomerização de 1-hexeno, para identificar os vários pirrois substituídos que fornecem catalisadores reativos e ajustar as condições de oligomerização para determinar os níveis superiores de produtividade para os vários sistemas catalisadores.

[00131] A Fig. 1 ilustra uma planilha das produtividades seletivas C<sub>6</sub> (g C<sub>6</sub>/g Cr) como função de temperatura (°C), para sistemas catalisadores baseados em cromo preparados usando os seguintes pirrois: 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP); 2,5-dibenzilpirrol (2,5-DBP); 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); pirrol; e 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP). Como ilustrado, cada pirrol fornece um perfil de temperatura único para o sistema catalisador, que pode ser

prontamente determinado, e que pode ser usado para estabelecer condições operacionais ótimas ou desejáveis para aquele catalisador em particular. Geralmente, estes estudos revelaram que a produtividade dos sistemas catalisadores baseados em 2,5-pirrol disubstituído foi mais agudamente afetada por variações na temperatura do que outros sistemas catalisadores contendo pirrois que não são 2,5-disubstituídos. Assim, os pirrois não-2,5-disubstituídos geralmente possuem um perfil de temperatura mais plano. Além disso, o 2,5-DMP e o 2,5-DEP mostraram altas produtividades em baixas temperaturas do que os outros compostos de pirrol testados. Os dados ilustrados na Fig. 1 estão fornecidos em detalhes na Tabela 1.

[00132] Os dados da Tabela 2 e Fig. 2 fornecem a pureza do 1-hexeno (% de 1-hexeno do produto C<sub>6</sub> total), mostrado como Série na Fig. 2, e a seletividade C<sub>6</sub> (g C<sub>6</sub>/g Cr), mostrada como Série 2 na Fig. 2, para os compostos de pirrol indicados. Estes dados são relatados à temperatura (°C) da produtividade mais alta observada (g C<sub>6</sub>/g Cr), que também é mostrada na Tabela 2, usando o catalisador preparado de acordo com os Exemplos. Assim, a Tabela 2 ilustra como as produtividades para sistemas catalisadores preparados usando os pirrois ilustrados, podem fornecer dramaticamente valores diferentes de produtividade de catalisador. Entre outras coisas, estes dados ilustram que pirrois 2,5-disubstituídos fornecem catalisadores com maior produtividade do que os que contêm pirrois não-2,5-disubstituídos. Assim, pirrois que não incluem substituintes nas posições 2 e 5, não importando os outros

substituintes no pirrol, fornecem catalisadores com baixa atividade. Geralmente, a produtividade catalítica foi observada a aumentar na mudança do pirrol não-substituído para o pirrol 2 ou 5 substituído (por exemplo, 2,4-dimetilpirrol), para o 2,5-dimetilpirrol prototípico. Embora alguma congestão estérica nas posições 2 e 5 pareça ser útil, como evidência nos dados para o 2,5-dietil pirrol e o 2,5-dimetil pirrol, parece possível exceder os substituintes de pirrol estearicamente ótimos no sistema catalisador. Assim, comparando os dados para o 2,5-dietil pirrol e o 2,5-dimetil pirrol com o 2,5-diisopropil pirrol ilustra como os substituintes mais pesados nas posições 2 e 5 abaixam ou reprimem com sucesso a atividade catalítica.

[00133] A Fig. 2 e dados da Tabela 2 ainda ilustram as purezas mais altas do 1-hexeno e seletividades do C6 geralmente obtidas com os compostos pirrol 2,5-disubstituídos em suas temperaturas mais altas de produtividade de catalisador medidas. Como indicado na Fig. 2, o 2,5-DMP, 2,5-DEP, 2,5-DIP, e 2,5-DBP, assim como outros como o 2-MeInd, parecem oferecer uma boa combinação de seletividade e pureza. O que não é ilustrado pela Fig. 2 são os valores de produtividade para estes catalisadores respectivos. Ao comparar a Fig. 2 com o gráfico da Fig. 1, pode-se observar os benefícios do 2,5-DMP e 2,5-DEP, e ainda observar a melhoria substancial na seletividade que é obtida com 2,5-DEP sobre o 2,5-DMP.

[00134] Experimentos adicionais foram conduzidos para avaliar o efeito potencial de usar compostos de anel fundido como indol ou indol substituído como o composto

contendo nitrogênio nos sistemas catalisadores. Nestes experimentos (Exemplo 5), 2-metil-3-etil-5-metilpirrol (produtividade - 21.700 g C<sub>6</sub>/g Cr) e 2-metilindol (produtividade - 3.500 g C<sub>6</sub>/g Cr), dois compostos caracterizados por um padrão de substituição similar, com congestão estérica similar, forneceram produtividades muito diferentes, diferindo em mais de seis vezes. Enquanto não se pretende ligar à teoria, é possível que o grupo fenil removedor de elétrons fundido ao anel de pirrol no 2-metil indol produza um catalisador com baixa atividade. Como outra ilustração, o indol (produtividade - 800 g C<sub>6</sub>/g Cr), que também possui um grupo removedor de elétrons fundido ao anel de pirrol, produz um catalisador com uma ordem de magnitude de baixa produtividade do que o catalisador de pirrol (produtividade - 6.400 g C<sub>6</sub>/gCr). Novamente, enquanto não se pretende estar ligado à teoria, é possível que efeitos eletrônicos possam reduzir a produtividade do 2,5-dibenzilpirrol (produtividade - 23.400 g C<sub>6</sub>/g Cr) quando comparado com o 2,5-dietilpirrol (produtividade - 75.800 g C<sub>6</sub>/g Cr), embora efeitos estéricos aumentados possam desempenhar um papel significativo.

#### Informações de Revelação Geral

[00135] Todas as publicações e patentes mencionadas nesta revelação estão incorporadas aqui por referência em suas totalidades, para fins de descrição e revelação das construções e metodologias descritas nestas publicações, que podem ser úteis em conexão com os métodos desta revelação. Quaisquer publicações e patentes discutidas acima e pelo texto são fornecidas apenas para sua revelação

antes da data de submissão da presente aplicação. Nada aqui deve ser construído como uma admissão de que os inventores não possuem direito a pré datar tal revelação devido a uma invenção anterior.

[00136] A não ser quando indicado o contrário, quando uma variação de qualquer tipo é revelada ou reivindicada, por exemplo, uma variação do número de átomos de carbono, taxas molares, temperaturas, e similares, pretende-se revelar ou reivindicar individualmente cada número possível que tal variação poderia razoavelmente englobar, incluindo sub-variações englobadas na mesma. Por exemplo, ao descrever uma variação no número de átomos de carbono, cada número integral individual possível e variações entre números integrais de átomos que a variação inclui estão englobados aqui. Assim, ao revelar um grupo alquil C1 a C10 ou um grupo alquil possuindo de 1 a 10 átomos de carbono, ou "até" 10 átomos de carbono, a intenção dos aplicantes é dizer que o grupo alquil pode ter 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 átomos de carbono, e estes métodos de descrição de tal grupo são intercambiáveis. Ao descrever uma variação de medidas como taxas molares, todo número possível que tal variação pode razoavelmente englobar pode, por exemplo, referir-se a valores dentro da variação com um dígito significativo a mais que está presente nos pontos finais de uma variação. Neste exemplo, uma taxa molar entre 1,03:1 e 1,12:1 inclui taxas molares individuais de 1,03:1, 1,04:1, 1,05:1, 1,06:1, 1,07:1, 1,08:1, 1,09:1, 1,10:1, 1,11:1, e 1,12:1. A intenção dos aplicantes é que estes dois métodos de descrição da

variação sejam intercambiáveis. Além disso, quando uma variação dos valores é revelada ou reivindicada, quando os Aplicantes pretendem refletir individualmente cada número possível que tal variação poderia englobar razoavelmente, os Aplicantes também pretendem que a revelação de uma variação possa refletir, e ser intercambiável com, a revelação de qualquer e todas as sub-variações e combinações de sub-variações aqui englobadas. Neste aspecto, a revelação dos Aplicantes de um grupo alquil C1 a C10 pretende literalmente englobar um alquil C1 a C6, um alquil C4 a C8, um alquil C2 a C7, uma combinação de alquil C1 a C3 e C5 a C7, e assim por diante. Ao descrever uma variação na qual os pontos finais da variação possuem números diferentes de dígitos significantes, por exemplo, uma taxa molar de :1 para 1:2:1, todo número possível que tal variação poderia englobar razoavelmente pode, por exemplo, referir-se a valores dentro da variação com um dígito significativo a mais que está presente no ponto final de uma variação tendo o maior número de dígitos significantes, neste caso, 1:2:1. Neste exemplo, uma taxa molar de 1:1 a 1:2:1 inclui taxas molares individualmente de ,01, 1,02, 1,03, 1,04, 1,05, 1,06, 1,07, 1,08, 1,09, 1,10, 1,11, 1,12, 1,13, 1,14, 1,15, 1,16, 1,17, 1,18, 1,19 e 1,20, todas relativas a 1, e todas e quaisquer sub-variações e combinações de sub-variações englobadas aqui. De acordo, os Aplicantes possuem o direito de remover a condição ou excluir quaisquer membros individuais de qualquer grupo, incluindo quaisquer sub-variações ou combinações de sub-variações dentro do grupo, se por algum

motivo os Aplicantes escolham reivindicar menos do que a medida total da revelação, por exemplo, para contar com uma referência que os Aplicantes não conheciam no momento da submissão da aplicação.

[00137] Em muitas aplicações antes do Escritório de Patentes e Marcas Registradas dos Estados Unidos, o Resumo desta aplicação é fornecido para fins de satisfazer os requisitos de 37 C.F.R. § 1.72 e o propósito afirmado em 37 C.F.R. § 1.72(b) de "permitir que o Escritório de Patentes e Marcas Registradas dos Estados Unidos e o público em geral determine rapidamente a partir de uma inspeção superficial, a natureza e essência da revelação técnica." Portanto, o Resumo desta aplicação não pretende ser usado para construir o escopo das reivindicações ou limitar o escopo do assunto aqui revelado. Além disso, quaisquer cabeçalhos empregados aqui também não pretendem ser usados para construir o escopo das reivindicações ou limitar o escopo do assunto aqui revelado. Qualquer uso do tempo pretérito para descrever um exemplo, a não ser quando indicado como construtivo ou profético, não pretende refletir que o exemplo construtivo ou profético foi realmente conduzido.

[00138] Para qualquer composto em particular revelado aqui, a estrutura geral ou nome apresentado pretende englobar todos os isômeros estruturais, isômeros conformacionais, e estereoisômeros que possam surgir de um conjunto particular de substituintes, a não ser quando indicado o contrário. Além disso, uma referência geral a um composto inclui todos os isômeros estruturais a não ser

quando explicitamente indicado o contrário; ex., uma referência geral ao butano inclui n-pentano, 2-metilbutano, e 2,2-dimetilpropano. Adicionalmente, a referência a uma estrutura geral engloba todos os enantiômeros, diastereômeros, e outros isômeros ópticos, seja em formas enantioméricas ou racêmicas, assim como misturas de estereoisômeros, como o contexto permite ou exige. Para qualquer fórmula ou nome em particular que sejam apresentados, qualquer fórmula geral ou nome apresentados também englobam todos os isômeros conformacionais, regioisômeros, e estereoisômeros que possam surgir de um conjunto especial de substituentes.

[00139] A presente revelação é ainda ilustrada pelos seguintes exemplos, que não devem ser construídos de forma alguma como limitações impostas no escopo. Ao contrário, deve-se entender claramente que o recurso pode possuir vários outros aspectos, personificações, modificações, e equivalentes que, após a leitura da descrição, podem sugerir por si mesmos àqueles de conhecimento da tecnologia sem sair do espírito da presente invenção ou do escopo das reivindicações em anexo.

[00140] Nos seguintes exemplos, a não ser quando especificado o contrário, as sínteses e preparações aqui descritas foram conduzidas sob uma atmosfera inerte como nitrogênio e/ou argônio. Solventes foram comprados de fontes comerciais e foram tipicamente secos antes do uso. A não ser quando especificado o contrário, reagentes foram obtidos de fontes comerciais.

#### EXEMPLOS

### Procedimentos Experimentais Gerais e Materiais Iniciais

[00141] A não ser quando especificado o contrário, todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte. Toda a vidraria foi seca em um forno a 100°C por 4 horas e trazidas para a atmosfera inerte em uma caixa de luvas (caixa seca) enquanto quentes.

Todos os solventes foram comprados da Aldrich como grau anidro e foram armazenados em peneiras moleculares recém ativadas de 5Å.

#### **A. Pirrois**

[00142] As seguintes abreviações são usadas para o pirrol e ligantes do indol usados aqui: 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP ou DMP); 2,5 dietilpirrol (2,5-DEP ou DEP); 2,5-dibenzilpirrol (2,5-DBP ou DBP); 2,5-diisopropilpirrol (2,5-DIP ou DIP); indol (Ind); 2-metilindol (2-MeInd); e pirrol (Pyr).

[00143] Os compostos de pirrol 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP), indol, e 2-metilindol foram comprados da Aldrich. O indol (RP>99%) e 2-metilindol (RP 98%) foram secos a vácuo a 110°C por várias horas sem mais purificação (RP é a pureza relatada em % de peso; MP é a pureza medida em % de peso). O 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP, RP 97%) foi purificado por destilação sob nitrogênio (bp = 165-167°C), produzindo um líquido incolor (MP 99,5%).

[00144] Outros ligantes de pirrol, como 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP), 2,5-dibenzilpirrol (2,5-DBP) e 2,5-diisopropilpirrol (2,5-DIP) foram preparados por Chemstep (Carbon-Blanc, França). O 2,5-DIP (RP>95%) foi recebido como líquido incolor (MP 96,8%) e foi usado sem mais

purificação. O 2,5-DEP (RP>97%) foi destilado (MP 98,5%) antes do uso. O 2,5-DBP (RP 82%) foi recebido como material alaranjado ceráceo (MP 82,2%) e foi usado sem mais purificação. A identidade dos três novos 2,5-dialquilpirrois foi confirmada por GC-MS.

## **B. Preparação do Catalisador**

[00145] Uma solução catalisadora foi preparada usando o procedimento padrão descrito aqui, no qual as taxas molares do TEA (triethylaluminum) para o DEAC (cloreto de diethylaluminum) ao composto pirrol para Cr foram padronizadas para TEA:DEAC:pirrol:Cr = 11:8:3:1. Etilbenzeno anidro, degasificado, foi adicionado a um frasco a seco em uma caixa seca. A este frasco, adicionou-se triethylaluminum puro (TEA) e cloreto de diethylaluminum puro (DEAC). Os conteúdos foram misturados e permitidos descansar por 15 minutos. O pirrol selecionado foi então lentamente adicionado, enquanto a evolução do gás foi observada na maioria dos casos. Cromo (III) 2-ethylhexanoato (7,25% em peso de Cr em etilbenzeno) foi usado como o composto de metal de transição e foi adicionado lentamente à solução de alquilaluminum/pirrol com agitação. A solução catalisadora foi diluída a uma concentração de 5,6 mg Cr/mL adicionando-se uma quantidade apropriada de etilbenzeno para constituir o catalisador ativo que foi usado como preparado. Soluções de cor alaranjada foram observadas para catalisadores de base 2,4-DMP, 2-methylindol, e 2,5-DEP, que são típicas. 2,5-DBP inicialmente produziu uma solução alaranjada, mas gradualmente precipitou uma quantidade notável de sólido

cinza no decorrer de 24 h. O indol e o pirrol produziram uma solução alaranjada com um sólido branco, de penugem que foi removido por filtração. 2,5-DIP produziu quantidades copiosas de precipitado negro, sugerindo que a solução catalisadora era levemente instável.

#### EXEMPLO 1

##### **Reações de Oligomerização**

[00146] Estudos de reação de oligomerização comparando o comportamento catalítico de diversos pirrois sob condições de reação de oligomerização padrões seletivas de 1-hexeno, como a seguir. O reator padrão foi um reator de lote de 1L, e as reações de oligomerização foram conduzidas a 115-117°C sob 344,7 kPag H<sub>2</sub>, e sob 5.860,5 kPag de etileno com consumo de etileno sob demanda, por um período de execução de 30 minutos, usando 2,5 mg Cr em 450 mL de ciclohexano. Esta metodologia foi útil para identificar vários pirrois substituídos que fornecem catalisadores reativos.

#### EXEMPLO 2

##### **Produtividade do 1-Hexeno como Função da Temperatura**

[00147] A atividade de pirrois selecionados substituídos e seus sistemas catalisadores como descritos foi mais investigada. Particularmente, sistemas catalisadores que empregaram 2,5-dibenzilpirrol (2,5-DBP), 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP), o próprio pirrol, e 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP) foram ainda investigados por seu perfil catalítico em temperatura, no qual sua atividade e produtividade foram examinadas como função da temperatura. A Fig. 1 ilustra um local de produtividade total do hexeno

(g C6/g Cr) como função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), para sistemas catalisadores baseados em cromo preparados usando os seguintes pirrois: 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP); 2,5-dibenzilpirrol (2,5-DBP); 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); pirrol; e 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP). A Fig. 1 com dados de produtividade versus temperatura estão listados na Tabela 1.

[00148] Entre outras coisas, estes estudos indicaram que cada pirrol tipicamente é caracterizado por seu único perfil de temperatura, que pode ser prontamente definido, e que pode ser usado para estabelecer condições operacionais ótimas ou desejáveis. Geralmente, estudos de dependência de temperatura revelaram que a produtividade dos sistemas catalisadores baseados em 2,5-pirrol disubstituído foi mais agudamente afetada por variações na temperatura do que outros sistemas catalisadores contendo pirrois que não são 2,5-disubstituídos. Assim, os pirrois não-2,5-disubstituídos geralmente possuem um perfil de temperatura mais plano. Além disso, o 2,5-DMP e o 2,5-DEP mostraram altas produtividades em baixas temperaturas do que os outros compostos de pirrol testados.

Como indicado na Fig. 1 e nos dados da Tabela 1, uma consequência da comparação das produtividades de vários sistemas catalisadores a uma única temperatura padrão é que um quadro comparativo incompleto pode resultar. Por exemplo, em temperaturas mais altas ( $130\text{-}135^{\circ}\text{C}$ ), os sistemas catalisadores de 2,5-DMP e 2,5-DEP fornecem resultados de certa forma comparáveis (25.900 g C6/g Cr e 22.828 g C6/g Cr, respectivamente), mas quando comparados a

suas maiores produtividades respectivas a 92-95°C, esta diferença na produtividade é exagerada. Nestas baixas temperaturas, o 2,5-DMP (99.460 g C6/g Cr, 95°C) é 31% mais produtivo do que o sistema catalisador de 2,5-DEP correspondente (75.757 g C6/g Cr, 92°C).

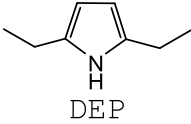
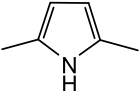
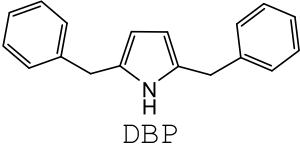
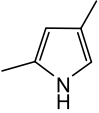

### EXEMPLO 3

#### **Produtividade do 1-Hexeno como Função da Substituição do Pirrol**

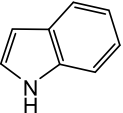
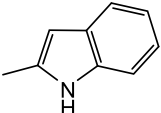
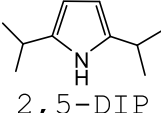

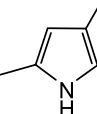
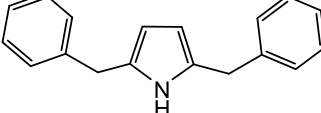
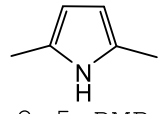
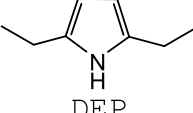
[00149] A Tabela 2 e Fig. 2 fornecem uma comparação das produtividades (g C6/g Cr) para sistemas catalisadores preparados de acordo com o Exemplo 1, no qual o sistema catalisador contém os pirrois indicados. A temperatura na produtividade mais alta observada também é mostrada.

[00150] Entre outras coisas, os dados deste Exemplo e da Fig. 2 ilustram que os pirrois 2,5-disubstituídos fornecem catalisadores com produtividade geralmente maior do que aqueles que contêm pirrois não-2,5-disubstituídos, isto é, pirrois que não incluem substituintes nas posições 2 e 5, não importando os outros substituintes no pirrol. Geralmente, a produtividade catalítica foi observada a aumentar na mudança do pirrol não-substituído para o pirrol 2 ou 5 substituído (por exemplo, 2,4-dimetilpirrol), para o 2,5-dimetilpirrol prototípico. Embora alguma congestão estérica nas posições 2 e 5 parece ser útil, substituintes muito pesados nestas posições diminuem ou reprimem a atividade catalítica (compare 2,5-DMP e 2,5-DEP com 2,5-DIP e com 2,5-DBP).

**Tabela 1.** Produtividade (g C6/g Cr) versus temperatura para uma variedade de compostos de pirrol. Estes dados estão ilustrados na Fig. 1.

<b>Composto de Pirrol</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Produtividade (g C6/g Cr)</b>
 DEP	92	75,757
	98	74,478
	105	66,443
	115	39,233
	130	22,828
 2,5-DMP	95	99,460
	105	87,300
	115	60,660
	125	43,000
	135	25,900
 DBP	45	2,792
	70	15,021
	85	23,411
	115	9,325
 2,4-DMP	100	11,882
	115	14,278
	130	13,523
	145	13,404
 pirrol	90	6,427
	115	6,138
	125	2,977

**Tabela 2.** 2 Pureza do 1-hexeno (% do produto C6 total) e seletividade do C6 (% do produto oligomerizado total) para uma variedade de compostos pirrol, relatados à temperatura (°C) da produtividade mais alta observada (g C6/g Cr), usando os pirrois preparados de acordo com os Exemplos.

Composto de Pirrol	Produtividade de (g C6/g Cr)	Temperatura (°C)	Pureza do 1-Hexeno (Série 1)	Seletividade de C6 (Série 2)
 indol	789	115	95.21	93.1
 2-metilindol	3,508	115	98.48	94.93
 2,5-DIP	3,631	115	98.89	94.57
 pirrol	6,427	90	96.54	95.39
 2,4-DMP	14,284	115	96.46	92.89
 DBP	23,411	85	99.38	96.13
 2,5-DMP	99,456	95	99.02	91.72
 DEP	75,757	92	99.20	94.21

## EXEMPLO 4

**Pureza e Seletividade do 1-Hexeno como Função da Substituição do Pirrol**

[00151] Os dados da Tabela 2 e Fig. 2 também fornecem a pureza do 1-hexeno (% de 1-hexeno do produto C6 total), mostrado como Série 1 na Fig. 2, e a seletividade C6 (% C6 do produto oligomerizado total), mostrada como Série 2 na Fig. 2, para os compostos de pirrol indicados. Estes dados são relatados à temperatura (°C) da produtividade mais alta observada (g C6/g Cr), que também é mostrada na Tabela 2, usando o catalisador preparado de acordo com os Exemplos.

[00152] Entre outras coisas, a Fig. 2 e dados da Tabela 2 ainda ilustram as purezas mais altas do 1-hexeno e seletividades do C6 geralmente obtidas com os compostos pirrol 2,5-disubstituídos em suas temperaturas mais altas de produtividade de catalisador medidas. Como indicado na Fig. 2, o 2,5-DMP, 2,5-DEP, 2,5-DIP, e 2,5-DBP, assim como outros como o 2-MeInd, parecem oferecer uma boa combinação de seletividade e pureza. O que não é ilustrado pela Fig. 2 são os valores de produtividade para estes catalisadores respectivos. Ao comparar a Fig. 2 com o gráfico da Fig. 1, pode-se observar os benefícios do 2,5-DMP e 2,5-DEP, e ainda observar a melhoria substancial na seletividade que é obtida com 2,5-DEP sobre o 2,5-DMP.

[00153] Entre outras coisas, a Fig. 3 ilustra que os três menores valores de pureza estão associados com os sistemas catalisadores contendo pirrois não-2,5-disubstituídos, especificamente, indol, pirrol, e 2,4-

dimetil pirrol (2,4-DMP), cada um dos quais forneceu purezas de < 96,5%.

EXEMPLO 5

**Produtividade do 1-Hexeno como Função de Sistemas Catalisadores Baseados em Pirrol ou Baseados em Indol**

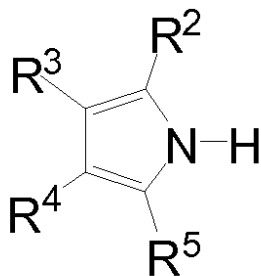
[00154] Experimentos adicionais foram conduzidos para avaliar o efeito potencial de usar compostos de anel fundido como indol ou indol substituído como o composto contendo nitrogênio nos sistemas catalisadores. Uma comparação das produtividades para os sistemas catalisadores preparados sob condições idênticas exceto para o composto pirrol ou indol.

[00155] 2-metil-3-etil-5-metilpirrol (21.700 g C6/g Cr) e 2-metilindol (3.500 g Cg/g Cr) são caracterizados por um padrão de substituição similar, com congestão estérica similar, e ainda assim suas produtividades diferem em mais de 600%. Além disso, o indol (800 g C6/g Cr) fornece um catalisador com quase uma ordem de magnitude de produtividade menor do que o catalisador de pirrol (6.400 g C6/g Cr). Estes dados podem ser comparados à produtividade do 2,5-dibenzilpirrol (23.400 g C6/g Cr) como comparado à do 2,5-dietilpirrol (75.800 g C6/g Cr), embora efeitos estéricos aumentados possam desempenhar um papel nesta produtividade observada.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Sistema catalisador caracterizado por compreender:

- a) um composto de cromo;
- b) um composto de pirrol tendo a fórmula



(P1), em que

(i) R<sup>2</sup> e R<sup>5</sup> independentemente selecionados de um grupo hidroxicarbil de C2 a C8, em que os átomos de alfa-carbono do hidroxicarbil de R<sup>2</sup> e R<sup>5</sup> ligados ao anel de pirrol são átomos de carbono secundários; e

(ii) R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> são hidrogênio; e

c) um metal alquil.

2. Sistema catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de R<sup>2</sup> e R<sup>5</sup> são independentemente selecionados de grupos alquil C2 a C8.

3. Sistema catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R<sup>2</sup> e R<sup>5</sup> são independentemente selecionados de um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo n-butil, um grupo n-pentil, um grupo n-hexil, um grupo n-heptil, ou um grupo n-octil.

4. Sistema catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de pirrol é selecionado de 2,5-dietil pirrol, 2,5-dipropil pirrol, 2,5-dibutil pirrol, 2,5-dihexil pirrol, 2,5-diheptil pirrol ou 2,5-dioctil pirrol.

5. Sistema catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de pirrol é

2,5-dietil pirrol.

6. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o composto de cromo é um haleto, 1,3-dicetonato ou carboxilato de cromo (II) ou cromo (III).

7. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o composto de cromo é selecionado de 2-etilhexanoato de cromo (III), octanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato cromo (III), naftenato de cromo (III), acetato de cromo (III), propionato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), estearato de cromo (III), oxalato de cromo (III), bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), propionato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II), ou qualquer combinação destes.

8. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o metal alquil compreende um grupo 1, 2, 11, 12, 13 ou 14 de composto metal alquil.

9. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende um composto contendo halogênio selecionado de um haleto de metal, e um haleto de metal alquil ou um haleto orgânico.

10. Sistema catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de cromo é um carboxilato de cromo (II) ou cromo (III), em que cada

carboxilato é um carboxilato de C4 a C19; R<sup>2</sup> e R<sup>5</sup> são independentemente selecionados de um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo n-butil, um grupo n-pentil, um grupo n-hexil, um grupo n-heptil ou um grupo n-octil; e o metal alquil compreende uma mistura de um cloreto de trietilalumínio e dietilalumínio.

11. Processo de oligomerização caracterizado por compreender:

a) contatar uma matéria prima de olefina com o sistema catalisador como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10; e

b) oligomerizar a olefina sob condições de oligomerização para formar um produto de oligomerização.

12. Processo de oligomerização, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a matéria prima olefina é etileno; o produto de oligomerização compreende 1-hexeno; o composto de metal de cromo é um carboxilato de cromo (II) ou cromo (III), em que cada carboxilato é carboxilato C4 a C19; R<sup>2</sup> e R<sup>5</sup> são independentemente selecionados de um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo n-butil, um grupo n-pentil, um grupo n-hexil, um grupo n-heptil, ou um grupo n-octil; e o metal alquil compreende uma mistura de um cloreto de trietilalumínio e de dietilalumínio.

13. Processo para preparação de um sistema catalisador como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por compreender contatar:

- a) um composto de cromo;
- b) um composto de pirrol; e
- c) um metal alquil.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o composto de cromo, o pirrol e o metal alquil são contatados na presença de um composto insaturado.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o composto insaturado é um composto aromático C6 a C18.

Fig. 1

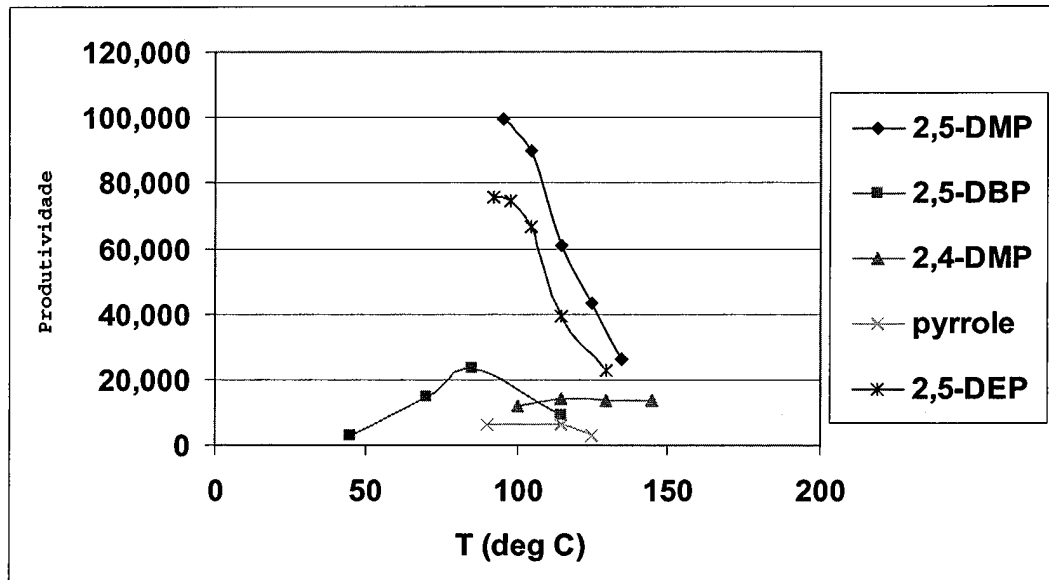


Fig. 2

