

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102164672 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 24

(21) 申请号 200980137679. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 10. 30

B01J 31/12(2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 31/14(2006. 01)

61/110, 396 2008. 10. 31 US

B01J 31/02(2006. 01)

61/110, 476 2008. 10. 31 US

61/110, 407 2008. 10. 31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 03. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/062700 2009. 10. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02010/051415 EN 2010. 05. 06

(71) 申请人 切弗朗菲利浦化学公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 O·L·叙多拉

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

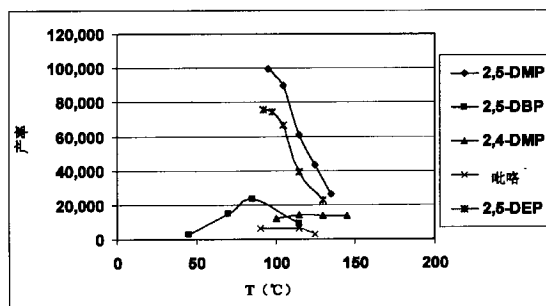
权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图 1 页

(54) 发明名称

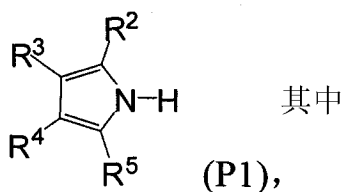
低聚催化剂系统和低聚烯烃的方法

(57) 摘要

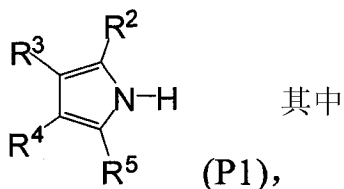
本公开至少提供烯烃低聚系统和方法,所述系统包括:a)过渡金属化合物;b)在2-和5-位具有独立选择的C₁至C₁₈有机基团的吡咯化合物,其中连接至所述吡咯化合物的2-和5-位的所述有机基团α碳原子的至少一个是仲碳原子;和c)烷基金属。例如,基于2,5-二乙基吡咯(2,5-DEP)的催化剂系统可以提供超过未取代的吡咯催化剂系统、非-2,5-二取代的催化剂系统和2,5-二甲基吡咯(2,5-DMP)催化剂系统的产率增加。



1. 催化剂系统,包括:
 - a) 过渡金属化合物;
 - b) 在 2- 和 5- 位包括独立选择的 C_1 至 C_{18} 有机基团的吡咯化合物,其中连接至所述吡咯化合物的 2- 和 5- 位的所述有机基团 α - 碳原子中的至少一个是仲碳原子;和
 - c) 烷基金属。
2. 催化剂系统,包括:
 - a) 铬化合物;
 - b) 在 2- 和 5- 位包括独立选择的 C_1 至 C_{18} 烃基的吡咯化合物,其中连接至所述吡咯化合物的 2- 和 5- 位的所述烃基 α - 碳原子中的至少一个是仲碳原子;和
 - c) 烷基金属。
3. 根据权利要求 1-2 的任一项所述的催化剂系统,其中所述吡咯化合物具有在 2- 和 5- 位独立选择的 C_2 至 C_{18} 烷基,并且其中连接至所述吡咯化合物的 2- 和 5- 位的所述烃基 α 碳原子是仲碳原子。
4. 根据权利要求 1-3 的任一项所述的催化剂系统,其中所述吡咯化合物在 2- 和 5- 位具有独立选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基的烷基。
5. 根据权利要求 1-4 的任一项所述的催化剂系统,其中所述吡咯化合物是 2,5- 二取代的吡咯。
6. 根据权利要求 1-2 的任一项所述的催化剂系统,其中所述吡咯化合物是 2,5- 二乙基吡咯。
7. 根据权利要求 1-3 的任一项所述的催化剂系统,其中所述吡咯具有式 P1:



- a) R^2 和 R^5 独立选自 C_1 至 C_{18} 有机基团,其中连接至吡咯环的 R^2 和 R^5 有机基团 α - 碳原子的至少一个是仲碳原子;和
 - b) R^3 和 R^4 独立选自氢、 C_1 至 C_{18} 有机基团、包括惰性官能团的 C_1 至 C_{18} 有机基团、 C_1 至 C_{18} 烃基和 C_1 至 C_{18} 烷基。
8. 根据权利要求 1-3 的任一项所述的催化剂系统,其中所述吡咯具有式 P1:



- a) R^2 和 R^5 独立选自 C_2 至 C_{18} 有机基团,其中连接至吡咯环的 R^2 和 R^5 有机基团 α - 碳原子的至少一个是仲碳原子;和
 - b) R^3 和 R^4 独立选自氢、 C_1 至 C_{18} 有机基团、包括惰性官能团的 C_1 至 C_{18} 有机基团、 C_1 至 C_{18} 烃基和 C_1 至 C_{18} 烷基。
9. 根据权利要求 7 所述的催化剂系统,其中 R^2 和 R^5 中的每一个独立选自 C_2 至 C_{18} 烃

基。

10. 根据权利要求 7-9 的任一项所述的催化剂系统,其中 R^3 和 R^4 是氢。

11. 根据权利要求 7-8 的任一项所述的催化剂系统,其中 R^2 和 R^5 独立选自乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基。

12. 根据权利要求 7-8 和 11 的任一项所述的催化剂系统,其中 R^3 和 R^4 是氢,以及 R^2 和 R^5 独立选自乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基。

13. 根据权利要求 1-2 的任一项所述的催化剂系统,其中所述吡咯选自 2,5-二乙基吡咯、2,5-二丙基吡咯、2,5-二丁基吡咯、2,5-己基吡咯、2,5-二庚基吡咯、2,5-二辛基吡咯、2,3,5-三甲基吡咯、2,3,5-三乙基吡咯、2,3,5-三丁基吡咯、2,3,5-三己基吡咯、2,3,5-三庚基吡咯、2,3,5-三辛基吡咯、2,3,4,5-四甲基吡咯、2,3,4,5-四乙基吡咯、2,3,4,5-四丁基吡咯、2,3,4,5-四己基吡咯、2,5-双(2',2',2'-三氟乙基)吡咯、2,5-双(2'-甲氧基甲基)吡咯、或它们的任何组合。

14. 根据权利要求 1-13 的任一项所述的催化剂系统,其中所述过渡金属化合物包括第 5、6、7、8、9、10 或 11 族金属的无机或有机金属化合物、或者它们的任何组合。

15. 根据权利要求 1-13 的任一项所述的催化剂系统,其中所述过渡金属化合物是卤化铬(II)或铬(III)、1,3-二酮酸铬(II)或铬(III)或羧酸铬(II)或铬(III)。

16. 根据权利要求 1-13 的任一项所述的催化剂系统,过渡金属化合物是羧酸铬(II)或铬(III),其中每个羧酸盐是 C_4 至 C_{19} 羧酸盐。

17. 根据权利要求 1-13 的任一项所述的催化剂系统,其中所述过渡金属化合物选自 2-乙基己酸铬(III)、辛酸铬(III)、2,2,6,6-四甲基庚二酮酸铬(III)、环烷酸铬(III)、乙酸铬(III)、丙酸铬(III)、丁酸铬(III)、新戊酸铬(III)、月桂酸铬(III)、硬脂酸铬(III)、草酸铬(III)、(2-乙基己酸)铬(II)、乙酸铬(II)、丙酸铬(II)、丁酸铬(II)、新戊酸铬(II)、月桂酸铬(II)、硬脂酸铬(II)、草酸铬(II)、或它们的任何组合。

18. 根据权利要求 1-17 的任一项所述的催化剂系统,其中所述烷基金属包括第 1、2、11、12、13 或 14 族的烷基金属化合物。

19. 根据权利要求 1-18 的任一项所述的催化剂系统,还包括选自金属卤化物和烷基金属卤化物或者有机卤化物的含卤素化合物。

20. 根据权利要求 1 所述的催化剂系统,其中所述过渡金属化合物是羧酸铬(II)或铬(III),其中每个羧酸盐是 C_4 至 C_{19} 羧酸盐;所述吡咯化合物是 2,5-二取代的吡咯以及在 2-和 5-位的取代基独立选自乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基;并且所述烷基金属包括三乙基铝和氯化二乙基铝的混合物。

21. 低聚方法,包括:

- 使原料烯烃与权利要求 1-19 任一项所述的催化剂系统接触;和
- 在低聚条件下使所述烯烃低聚以形成低聚产物。

22. 根据权利要求 20 所述的低聚方法,其中所述原料烯烃是乙烯,所述低聚产物包括 1-己烯,所述过渡金属化合物是羧酸铬(II)或铬(III),其中每个羧酸盐是 C_4 至 C_{19} 羧酸盐;所述吡咯化合物是 2,5-二取代的吡咯和在 2-和 5-位的取代基独立选自乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基;和所述烷基金属包括三乙基铝和氯化二乙基铝的混合物。

23. 根据权利要求 22 所述的低聚方法,其中所述方法比使用 2,5-二甲基吡咯作为所述吡咯化合物的方法提供更高的 1-己烯选择性。

24. 根据权利要求 22 所述的低聚方法,其中所述方法比使用 2,5-二甲基吡咯作为所述吡咯化合物的方法提供更高纯度的 1-己烯产物。

25. 制备权利要求 1-20 任一项所述的催化剂系统的方法,包括接触:

- a) 所述过渡金属化合物;
- b) 所述吡咯化合物;和
- c) 所述烷基金属。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述过渡金属化合物、所述吡咯和所述烷基金属在不饱和化合物的存在下接触。

27. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述不饱和化合物是 C₆ 至 C₁₈ 芳香化合物。

低聚催化剂系统和低聚烯烃的方法

技术领域

[0001] 本公开涉及低聚催化剂系统、用于制备该低聚催化剂系统的方法以及使用该低聚催化剂系统以制备低聚产品的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 由乙烯铬催化合成 1-己烯构成选择性制备该 α 烯烃的商业意义的方法,当被运用作为与乙烯的共聚单体时,其又用于制备一系列的聚烯烃。广泛报道的铬催化剂系统包括用于选择性制备 1-己烯的羧酸铬(III)类(例如三(2-乙基己酸)铬(III)(Cr(EH)₃)、包含吡咯的化合物和烷基金属。

[0004] 多种低聚催化剂系统包括含有铬的化合物、吡咯或者包含吡咯的化合物、至少一种烷基金属、任选的溶剂和任选的另外组分,它们可以以各种方式和以各种比例组合以提供该催化剂系统。一些催化剂系统制备方法表现出依赖于特定溶剂的存在以帮助催化剂组分的活化,而其它方法可以依赖于使用过量的烷基金属或者其它活化剂。通常,制备、活化和使用催化剂系统的任何方法在其具体制备、活化和稳定性以及在由该催化剂系统提供的活性和选择性方面可能出现挑战。

[0005] 因此,发现和研发新的低聚催化剂系统、制备该低聚催化剂系统的新的方法以及使用该低聚催化剂系统以制备低聚产品的新的方法将是有用的,其可以提供更大的效率和成本效益。一方面,需要新的低聚催化剂系统和制备该低聚催化剂系统的方法,其可以提供更大的活性和更高的效率,并且可能降低成本或者增加使用铬基催化剂系统的效率。

[0006] 发明概述

[0007] 本公开提供新的烯烃低聚催化剂系统、制备该烯烃低聚催化剂系统的新的方法以及使用该烯烃低聚催化剂系统以于制备低聚产品的新的方法,以及其他方面。一方面,这里描述的和根据各种公开的实施方式制备的新的低聚催化剂系统可以允许取得良好的催化剂活性和选择性。

[0008] 因此,本公开的一方面提供催化剂系统,其中该催化剂系统可以包括:

[0009] a) 过渡金属化合物;

[0010] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C₁ 至 C₁₈ 有机基团的吡咯化合物,其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子中的至少一个可以是仲碳原子;和

[0011] c) 烷基金属。

[0012] 在本公开的另一方面提供催化剂系统,其中该催化剂系统可以包括:

[0013] a) 过渡金属化合物;

[0014] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C₂ 至 C₁₈ 有机基团的吡咯化合物,其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子可以是仲碳原子;和

[0015] c) 烷基金属。

[0016] 在还另一方面,本文公开的催化剂系统可以包括:

[0017] a) 铬化合物;

[0018] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C₁ 至 C₁₈ 有机基团的吡咯化合物,其中连接至该

吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子中的至少一个可以是仲碳原子 ; 和

[0019] c) 烷基金属。

[0020] 在进一步方面, 本文公开的催化剂系统可以包括 : ;

[0021] a) 铬化合物 ;

[0022] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C_2 to C_{18} 烃基基团的吡咯化合物, 其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的烃基基团 α - 碳原子可以是仲碳原子 ; 和

[0023] c) 烷基金属。

[0024] 例如, 基于 2,5- 二乙基吡咯 (2,5-DEP) 的催化剂系统可以提供超过未取代的吡咯催化剂系统和非 -2,5- 二取代的催化剂系统的某些优势。在许多实施方式中, 根据本公开的催化剂系统可以进一步地包括含卤素化合物。

[0025] 本公开的进一步方面提供制备催化剂系统的方法或过程, 该方法或过程包括接触 :

[0026] a) 过渡金属化合物 ;

[0027] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C_1 至 C_{18} 有机基团的吡咯化合物, 其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子中的至少一个可以是仲碳原子 ; 和

[0028] c) 烷基金属。

[0029] 在本公开的另一方面提供制备催化剂系统的方法或过程, 该方法或过程包括接触 :

[0030] a) 过渡金属化合物 ;

[0031] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C_2 至 C_{18} 有机基团的吡咯化合物, 其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子可以是仲碳原子 ; 和

[0032] c) 烷基金属。

[0033] 在还另一方面, 本公开提供制备催化剂系统的方法或过程, 该方法或过程包括接触 :

[0034] a) 铬化合物 ;

[0035] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C_1 至 C_{18} 有机基团的吡咯化合物, 其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子中的至少一个可以是仲碳原子 ; 和

[0036] c) 烷基金属。

[0037] 在进一步方面, 本公开提供制备催化剂系统的方法或过程, 该方法或过程包括接触 :

[0038] a) 铬化合物 ;

[0039] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C_2 to C_{18} 烃基基团的吡咯化合物, 其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的烃基基团 α - 碳原子可以是仲碳原子 ; 和

[0040] c) 烷基金属。

[0041] 在许多实施方式中, 制备催化剂系统的方法或过程可以进一步地包括接触含卤素化合物。在这个方面, 接触可以在存在或不存在含卤素化合物的情况下进行。

[0042] 制备催化剂系统的方法或过程的其它方面可以包括以下任一个 : 在存在或不存在不饱和烃的情况下接触 ; 在存在或不存在 1- 己烯的情况下接触 ; 在存在或不存在溶剂的情况下接触 ; 或存在或不存在这些组分的任一种的任何组合。

[0043] 根据进一步方面,和在任何实施方式中,本公开也提供制备低聚产品的低聚方法,其中该方法包括用低聚催化剂系统低聚原料烯烃,该催化剂系统包括:

[0044] a) 过渡金属化合物;

[0045] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C_1 至 C_{18} 有机基团的吡咯化合物,其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子中的至少一个可以是仲碳原子;和

[0046] c) 烷基金属。

[0047] 可以在低聚方法中使用的其它催化剂系统根据本公开是显而易见的。如公开的,在一方面,过渡金属化合物可以是铬化合物,在吡咯化合物的 2- 和 5- 位的 C_1 至 C_{18} 有机基团可以是 C_1 至 C_{18} 烃基基团。因此,在本公开的还另一方面和任何实施方式中,提供包括以下的低聚方法:

[0048] a) 使原料烯烃与根据本公开的任何实施方式的催化剂系统接触;和

[0049] b) 在低聚条件下低聚所述烯烃以形成低聚产品。

[0050] 本文公开的吡咯化合物可以在 2- 和 5- 位具有 C_1 至 C_{18} 有机基团,其中 2- 和 5- 有机基团中至少一个的 α - 碳原子可以是仲碳原子;可选地,本文公开的吡咯化合物可以在 2- 和 5- 位具有 C_2 至 C_{18} 有机基团,其中 2- 和 5- 有机基团的 α - 碳原子可以是仲碳原子。在一方面,任何的 C_1 至 C_{18} 有机基团可以是烃基基团,和在另一方面,任何的 C_1 至 C_{18} 有机基团可以是烷基。如本文提供,在吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团可以包含惰性官能团。在吡咯化合物的 3- 位、4- 位或者 3- 和 4- 位的其它取代基可以存在或可以不存在,并且它们的存在或不存在不是必须的。因此,例如,吡咯可以是 2,5- 取代的、2,3,5- 取代的、2,4,5- 取代的或 2,3,4,5- 取代的,并且独立地选择每个取代基。因此,根据一些方面和实施方式,吡咯化合物可以是 2,5- 二取代的吡咯,和在一些方面和实施方式中,吡咯化合物可以是 2,5- 二乙基吡咯。

[0051] 在本公开的进一步方面和在任何实施方式中,提供包括以下的低聚方法:使原料烯烃与低聚催化剂系统结合以形成低聚产物,该低聚催化剂系统包括本文公开的任一低聚催化剂系统。因此,在一些方面和在一些实施方式中,该方法可以是烯烃三聚方法。在进一步方面和实施方式中,原料烯烃可以是 α 烯烃;可选地,原料烯烃可以是乙烯。而且,在一些方面和实施方式中,方法可以是烯烃三聚方法和生成的产物可以包括烯烃三聚体。在还其它方面和实施方式中,该方法可以是乙烯三聚方法和低聚产物可以包括 1- 己烯。

[0052] 在任一本文提到的实施方式的其它方面,根据本公开的低聚方法比使用 2,5- 二甲基吡咯作为吡咯化合物的相应的低聚方法可以提供更大的产物选择性和 / 或三聚体纯度。也就是,在相同条件下和使用只是吡咯不同的催化剂系统,本公开的低聚方法可以比使用 2,5- 二甲基吡咯的相应低聚方法提供更大的产物选择性和 / 或三聚体纯度。在另一方面,根据本公开的低聚方法也可以比使用其中吡咯化合物是 2,5- 二甲基吡咯的低聚催化剂系统的相应方法产生更少的聚合物。

[0053] 过渡金属羧酸盐组合物和制备它们的合成方法的这些和其它方面以及实施方式在本文提供的详细描述和权利要求以及进一步公开中更完整地描述。

[0054] 附图简述

[0055] 图 1 图解对于使用以下吡咯制备的铬基催化剂系统,选择性 C6 产率 (g C6/g Cr) 作为温度 ($^{\circ}C$) 的函数的图:2,5- 二甲基吡咯 (2,5-DMP);2,5- 二苄基吡咯 (2,5-DBP);2,

4- 二甲基吡咯 (2,4-DMP) ;吡咯 ;和 2,5- 二乙基吡咯 (2,5-DEP) 。

[0056] 图 2 提供各种吡咯化合物的 1- 己烯纯度 (总的 C6 产物%) 和 C6 选择性 (总的低聚产物%) 的比较,以观察到的最高产率 (g C6/g Cr) 的温度 (°C) 报道,在本文公开的催化剂系统中使用所示的吡咯。

[0057] 发明详述

[0058] 一般性描述

[0059] 根据本公开的各个方面和实施方式,提供新的烯烃低聚催化剂系统、它们的制备方法和它们用于制备系统低聚产物的方法。在一方面,这里描述和根据各个公开的实施方式制备的新的低聚催化剂系统通过选择催化剂系统中使用的吡咯化合物或者组分,可以允许取得良好的催化剂系统活性、催化剂系统产率、产物选择性和 / 或产物纯度。在另一方面,新的低聚催化剂系统产生低量的聚合物。

[0060] 本公开的一方面提供催化剂系统,其包括 :

[0061] a) 过渡金属化合物 ;

[0062] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C₁ 至 C₁₈ 有机基团的吡咯化合物,其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子中的至少一个可以是仲碳原子 ;和

[0063] c) 烷基金属。

[0064] 本公开的另一方面提供催化剂系统,其包括 :

[0065] a) 过渡金属化合物 ;

[0066] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C₂ 至 C₁₈ 有机基团的吡咯化合物,其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子可以是仲碳原子 ;和

[0067] c) 烷基金属。

[0068] 根据进一步的方面,本公开提供制备催化剂系统的过程或方法,该方法包括使陈述为催化剂系统的组分的组分 a)、b) 和 c) 接触。根据各个实施方式和方面,不论催化剂系统或方法,催化剂系统的过渡金属化合物可以是铬化合物,和在吡咯化合物的 2- 和 5- 位的 C₁ 至 C₁₈ 有机基团可以是 C₁ 至 C₁₈ 烷基基团 ;或可选地,在吡咯化合物的 2- 和 5- 位的 C₂ 至 C₁₈ 有机基团可以是 C₂ 至 C₁₈ 烷基基团。

[0069] 在还另一方面和在本公开的任何实施方式中,提供制备低聚产物的低聚方法,其中该方法包括用低聚催化剂系统低聚原料烯烃,该催化剂系统包括 :

[0070] a) 过渡金属化合物 ;

[0071] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C₁ 至 C₁₈ 有机基团的吡咯化合物,其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子中的至少一个可以是仲碳原子 ;和

[0072] c) 烷基金属。

[0073] 因此,在还另一方面和在本公开的任何实施方式中,提供制备低聚产物的低聚方法,其中该方法包括用低聚催化剂系统低聚原料烯烃,该催化剂系统包括 :

[0074] a) 过渡金属化合物 ;

[0075] b) 在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C₂ 至 C₁₈ 有机基团的吡咯化合物,其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子可以是仲碳原子 ;和

[0076] c) 烷基金属。

[0077] 在本公开的这方面的各个实施方式中,催化剂系统的过渡金属化合物可以是铬化

合物,和在吡咯化合物的 2- 和 5- 位的 C_1 至 C_{18} 有机基团可以是 C_1 至 C_{18} 烃基基团;可选地,在吡咯化合物的 2- 和 5- 位的 C_2 至 C_{18} 有机基团可以是 C_2 至 C_{18} 烃基基团。

[0078] 多个专利和文献涉及铬基烯烃低聚系统,包括提供 1- 己烯的那些。这些专利和文献的实例包括但不限于美国专利号 5,376,612、美国专利号 5,523,507、美国专利号 5,543,375、美国专利号 5,689,028、美国专利号 7,157,612、美国专利号 6,445,648、美国专利号 6,380,451、美国专利号 7,396,970、美国专利号 7,384,886、美国专利号 6,133,495、美国专利申请公开 2002/0182124、美国专利申请公开 2004/0236163、美国专利申请公开 2005/0197521、欧洲专利申请 0608447A1、美国临时专利申请号 61/110,396(2008 年 10 月 31 日申请)、美国临时专利申请号 61/110,407(2008 年 10 月 31 日申请) 和美国临时专利申请号 61/110,476(2008 年 10 月 31 日申请)。所有的这些专利和专利申请通过引用以其整体并入本文。

[0079] 定义

[0080] 为了更清楚地定义本文使用的术语,提供以下定义。除非另外指出,以下定义可以应用于本公开。如果一个术语在本公开中使用,但是在本文没有具体地定义,那么可以应用 IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed(1997) 的定义,只要那种定义不与本文应用的任何其它公开或定义冲突,或者使得被那种定义所应用的任何权利要求不清楚地或者不能够实施。在由通过引用并入本文的任何文献提供的任何定义或用法与本文提供的定义或用法冲突的方面,以本文提供的定义或用法为主。

[0081] 关于权利要求过渡性术语或短语,过渡性术语“包括 (comprising)”——其与“包括 (including)”、“包含 (containing)”或“特征为 (characterized by)”是同义的——是包括性的或者开放的,而不排除另外、未列出的要素或方法步骤。过渡性短语“由..... 组成 (consisting of)”排除在权利要求中没有指定的任何要素、步骤或成分。过渡性短语“基本由..... 组成 (consisting essentially of)”限制权利要求的范围至指定的材料或步骤和不实质上影响要求保护发明的基本特征和新颖性特征(一个或多个)的那些。“基本由..... 组成”权利要求占据了以“由..... 组成”形式撰写的封闭式权利要求和以“包括”形式撰写的开放式权利要求之间的中间地带。不存在相反指示,当描述化合物或组合物“基本由..... 组成”时不应该解释为“包括”,而是意欲描述包括不显著地改变该术语所应用的组合物或方法的材料的所述组分。例如,由材料 A 组成的原料可以包括在陈述的化合物或组合物的商业生产或商业可获得样品中一般存在的杂质。当权利要求包括不同特征和/或特征类别(例如,方法步骤、原料特征和/或产品特征以及其它可能性),过渡性术语包括、基本由..... 组成和由..... 组成只应用于使用其特征类别,并且在权利要求内不同特征应用具有不同的过渡性术语或短语是可能的。例如,方法可以包括数个陈述的步骤(和其它未陈述的步骤),但是使用由特定步骤组成或可选地基本由特定步骤组成的催化剂系统制备,但是利用包括陈述组分和其它未陈述组分的催化剂系统。

[0082] 虽然组合物和方法通过“包括”各个组分或步骤进行描述,但组合物和方法也可以“基本由各个组分或步骤组成”或“由各个组分或步骤组成”。

[0083] 除非另外特定指出,术语“一个”(a)、“一个”(a) 和“所述”(the) 意欲包括复数替代,例如,至少一个。例如,“羧酸铬 (a chromium carboxylate)”的公开意欲包括一种羧酸铬、或多于一种的金属茂合物的混合物或组合,除非另外指出。

[0084] 一方面,化学“基团”可以根据该基团如何形式地衍生自参比化合物或“母体”化合物进行定义或描述,例如,通过从母体化合物形式地去除以生成基团的氢原子数量,即使该基团严格地不是以这种方式合成。这些基团可以用作取代基或者配位或者键合至金属原子。作为实例,“烷基”可以形式地通过从烷烃去除一个氢原子进行衍生,而“亚烷基”可以形式地通过从烷烃去除两个氢原子进行衍生。而且,更上位术语可以用于包括形式地通过从母体化合物去除任何数量(“一个或多个”)氢原子进行衍生的各种基团,在这个实例中其可以描述为“烷烃基团(alkane group)”,并且其包括“烷基”、“亚烷基”和根据情况需要从烷烃去除三个或更多个氢原子的物质。就通篇来说,取代基、配体或其它化学部分可以组成具体“基团”的公开暗示当如描述使用该基团时,遵循熟知的化学结构和键合规则。作为实例,如果公开其中取代基 X 可以是“烷基”、“亚烷基”或“烷烃基团”的目标化合物,遵循化合价和键合的通常规则。当描述基团为“通过... 衍生”、“由..... 衍生”、“通过..... 形成”或“由..... 形成”时,这些术语以形式意义使用,并不意欲反映任何特定的合成方法或步骤,除非另外指出或者上下文另有要求。

[0085] 同样地,除非另外指出,碳原子的数量没有具体指出的任何包含碳的基团根据合适的化学实践可以具有 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、或 30 个碳原子,或在这些值之间的任何范围或范围组合。例如,除非另外指出,包含碳的基团可以具有 1 至 30 个碳原子、1 至 25 个碳原子、1 至 20 个碳原子、1 至 15 个碳原子、1 至 10 个碳原子或 1 至 5 个碳原子等等。而且,其它标识词或合格术语可以用于表示特定取代基、特定区域化学和 / 或立体化学的存在或不存在,或者支化基础结构或骨架的存在或不存在。如普通技术人员理解的,根据该特定基团的化学和结构要求,限制任何包含碳的特定基团。例如,除非另外指出,芳基可以具有 6 至 30 个碳原子、6 至 25 个碳原子、6 至 20 个碳原子、6 至 15 个碳原子或 6 至 10 个碳原子等等。因此,根据合适的化学实践和除非另外指出,芳基可以具有 6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或 30 个碳原子、或这些值之间的任何范围或范围组合。

[0086] 当用于描述基团时,术语“取代的”——例如,当指特定基团的取代类似物时——意欲描述在那种基团中形式地取代氢的任何非氢部分,并且意欲是非限制性的。一个基团或基团也可以在此称为“未取代的”或者等同的术语诸如“非取代的”,它指在那基团内其中非氢部分不代替氢的原始基团。“取代的”意欲是非限制性的,包括无机取代基或有机取代基,如详细指出并且如本领域普通技术人员理解的。

[0087] “卤素”具有其通常的含义;因此,卤素的实例包括氟、氯、溴和碘。

[0088] 无论什么时候在本说明书和权利要求书中使用,术语“烃”指只包含碳和氢的化合物。其它标识词可以用于指出烃中特定基团的存在(例如,卤代烃指在烃中替代等同数量的氢原子的一个或多个卤素原子的存在)。术语“烃基基团”根据由 IUPAC 规定的定义在本文进行使用:通过从烃去除一个氢原子形成的单价基团(即,只包含碳和氢的基团)。类似地,“亚烃基基团”指从烷烃去除两个氢原子形成的基团——从一个碳原子去除两个氢原子或者从两个不同碳原子中的每一个去除一个氢原子。因此,根据本文使用的术语,“烃基团”指通过从烃去除一个或多个氢原子(根据特定基团的需要)形成的概括性基团。“烃基基团”、“亚烃基基团”和“烃基团”可以是非环状基团或环状基团,和 / 或可以是线性或支化的。“烃基基团”、“亚烃基基团”和“烃基团”可以包括环、环系统、芳环和芳环系统,其仅包含碳

和氢。“烃基基团”、“亚烃基基团”和“烃基团”作为实例分别包括芳基、亚芳基、芳烃基团、烷基、亚烷基、烷基团、环烷基、环亚烷基、环烷基团、芳烷基、芳亚烷基和芳烷基团以及其它基团作为成员。

[0089] “脂族基”是通过从脂族化合物的碳原子去除一个或多个氢原子（根据特定基团的需要）形成的概括性基团。因此，脂族化合物是非环状的或环状的、饱和的或者不饱和的碳化合物，除了芳香化合物之外。即，脂族化合物是非芳香有机化合物。脂族化合物并因此脂族基团可以包含除了碳和氢之外的有机官能团（一个或多个）/或原子（一个或多个）。

[0090] 无论什么时候在本说明书和权利要求中使用，术语“烷”指饱和的烃化合物。其它标识词可以被用于指出烷中特定基团的存在（例如，卤代烷指在烷中替代相等数量的氢原子的一个或多个卤素原子的存在）。根据 IUPAC 规定的定义在本文使用术语“烷基”：从烷去除一个氢原子形成的单价基团。类似地，“亚烷基”指从烷去除两个氢原子形成的基团（从一个碳原子中去除两个氢原子或从两个不同碳原子去除一个氢原子）。“烷基团”是指通过从烷去除一个或多个氢原子（根据特定基团的需要）形成的基团的上位术语。“烷基”、“亚烷基”和“烷基团”可以是非环状的或环状的，和 / 或可以是线性的或支化的，除非另有指定。伯、仲和叔烷基分别通过从烷的伯、仲、叔碳原子去除氢原子进行衍生。通过从线性烷烃的末端碳原子去除氢原子衍生正烷基。基团 RCH_2 ($\text{R} \neq \text{H}$)、 R_2CH ($\text{R} \neq \text{H}$) 和 R_3C ($\text{R} \neq \text{H}$) 分别是伯、仲和叔烷基。连接至指出部分的碳原子分别是仲、叔和季碳原子。

[0091] 根据由 IUPAC 规定的定义在本文使用术语“有机基团”：在碳原子具有一个自由价的有机取代基，不论官能团类型如何。类似地，“亚有机基团”指通过从有机化合物去除两个氢原子衍生的有机基团——从一个碳原子去除两个氢原子或者从两个不同碳原子中的每一个去除一个氢原子，不论官能团的类型如何。“有机的基团”指通过从有机化合物的碳原子去除一个或多个氢原子形成的概括性基团。因此，“有机基团”、“亚有机基团”和“有机的基团”可以包含除碳和氢之外的有机官能团（一个或多个）和 / 或原子（一个或多个），也就是，有机基团可以包括除了碳和氢之外的官能团和 / 或原子。例如，除了碳和氢之外的原子的非限制性实例包括卤素、氧、氮、磷等等。官能团的非限制性实例包括醚、醛、酮、酯、硫化物、胺和膦等等。一方面，去除以形成“有机基团”、“亚有机基团”或“有机的基团”的氢原子（一个或多个）可以连接至属于官能团的碳原子，例如，酰基 ($-\text{C}(\text{O})\text{R}$)、甲酰基 ($-\text{C}(\text{O})\text{H}$)、羧基 ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$)、烃氧基羰基 (hydrocarboxycarbonyl group) ($-\text{C}(\text{O})\text{OR}$)、氰基 ($-\text{C} \equiv \text{N}$)、氨基甲酰基 ($-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$)、N- 烃基氨基甲酰基 ($-\text{C}(\text{O})\text{NHR}$)、或 N, N' - 二烃基氨基甲酰基 ($-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$) 等等。在另一方面，去除以形成“有机基团”、“亚有机基团”或“有机的基团”的氢原子（一个或多个）可以连接至不属于官能团和远离官能团的碳原子，例如 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ 等等。“有机基团”、“亚有机基团”或“有机的基团”可以是包括环状或非环状的脂族的或者是芳香族的。“有机基团”、“亚有机基团”和“有机的基团”也包括含有杂原子的环、含有杂原子的环系统、杂芳香、杂芳香环系统。“有机基团”、“亚有机基团”和“有机的基团”可以是线性的或者支化的，除非另外指定。最后，需要说明的是，“有机基团”、“亚有机基团”或“有机的基团”定义分别包括“烃基”、“亚烃基”、“烃基团”，以及分别包括“烷基”、“亚烷基”和“烷烃基团”等等作为成员。

[0092] 为了本申请的目的，术语或术语的变型“由惰性官能团组成的有机基团”指这样的有机基团，其中在官能团中存在的除了碳和氢之外的有机官能团和 / 或原子限于除了碳和

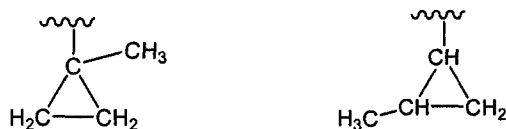
氢之外的在本文定义的工艺条件下是非反应性的那些官能团和 / 或原子。因此,术语或术语的变型“由惰性官能团组成的有机基团”进一步定义了可以存在的具体有机基团。另外,术语“由惰性官能团组成的有机基团”可以指在有机基团内存在一个或多个惰性官能团。“由惰性官能团组成的有机基团”定义的术语或变型包括烃基基团作为成员。

[0093] 为了本申请的目的,“惰性官能团”是基本上不干扰其中它参与的本文描述的任何方法的基团(例如不干扰低聚方法)。基本上不干扰本文描述的任何方法的惰性官能团的非限制性实例可以包括卤素(氟、氯、溴和碘)、有机氧基团(organoxy groups)(例如羟基或烷氧基等等)、硫化物基团(sulfidyl groups)和 / 或烃基基团。

[0094] 环烷烃是具有或不具有侧链的饱和的环状烃,例如环丁烷。具有一个内环双键或一个三键的不饱和环状烃分别称为环烯烃和环炔烃。具有多于一个这种多键的那些是环二烯烃、环三烯烃等等。

[0095] “环烷基”是通过从环烷烃的环碳原子去除一个氢原子衍生的单价基团。例如,1-甲基环丙基和2-甲基环丙基在以下图解。

[0096]



[0097] 类似地,“环亚烷基”指通过从环烷烃去除两个氢原子衍生的基团,其至少一个是环碳。因此,“环亚烷基”包括衍生自其中两个氢原子形式上被从相同的环碳原子去除的环烷的基团、衍生自其中两个氢原子形式上被从两个不同环碳原子去除的环烷的基团和衍生自其中第一个氢原子形式上被从环碳去除和第二个氢原子形式上被从不是环碳的碳原子去除的环烷的基团。“环烷基团”指通过从环烷去除一个或多个氢原子(根据特定基团的需要和其中的至少一个是环碳)形成的概括性基团。

[0098] 无论什么时候在本说明书和权利要求书中使用的术语“烯”指具有至少一个碳-碳双键的烯。术语“烯”包括脂族或芳族、环状或非环状的和 / 或线性和支化的烯,除非另外清楚说明。术语“烯”自身不表明杂原子的存在或不存在和 / 或其它碳-碳双键的存在或不存在,除非清楚地指出。术语“烃烯烃”或“烯烃”指只包含氢和碳的烯烃化合物。其它标识词可以用于指出烯烃内特定基团的存在或不存在。烯烃也可以通过碳-碳双键的位置进一步地确定。具有多于一个这种多键的烯烃是二烯烃、三烯烃等等。烯烃可以通过碳-碳双键(一个或多个)的位置确定。

[0099] “烯基”是通过从烯烃的任何碳原子去除氢原子衍生的单价基团。因此,“烯基”包括其中氢原子形式上从 sp^2 杂化的(烯属的)碳原子去除的基团和其中氢原子形式上从任何其它碳原子去除的基团。例如并且除非另外指出,丙烯-1-基($-CH=CHCH_3$)、丙烯-2-基($(CH_3)C=CH_2$)和丙烯-3-基($-CH_2CH=CH_2$)基团都用术语“烯基”包括。类似地,“亚烯基”指形式上通过从烯烃上去除两个氢原子形成的基团——从一个碳原子去除两个氢原子或者从两个不同碳原子去除一个氢原子。“烯基团”指从烯烃去除一个或多个氢原子(根据特定基团的需要)形成的概括性基团。当氢原子从参与碳-碳双键的碳原子去除时,氢原子从其中去除的碳的区域化学和碳-碳双键的区域化学都可以被指定。术语“烯基”、“亚烯基”和“烯基团”它们自身不表明杂原子的存在或不存在和 / 或其它碳-碳双键的存在

或不存在,除非清楚地指出。术语“炔烯基”、“炔亚烯基”和“炔烯炔基团”指只包含氢和碳的炔烯基团。其它标识词可以用于指出在烯基内特定基团的存在或不存在。烯基也可以具有多于一个这种多键。烯基也可以通过碳-碳双键(一个或多个)的位置进一步地确定。

[0100] 在本说明书和权利要求书中使用的术语“炔”指具有至少一个碳-碳三键的化合物。术语“炔”包括脂族的或芳香族的、环状的或非环状的和/或线性和支化的炔,除非另外清楚地说明。术语“炔”自身不表示杂原子的存在或不存在和/或其它碳-碳三键的存在或不存在,除非另外清楚指出。术语“炔炔”或“炔炔”指只包含氢和碳的炔化合物。其它标识词可以用于指出炔内特定基团的存在或不存在。具有多于一个这种多键的炔是二炔、三炔等等。炔基也可以通过碳-碳三键(一个或多个)的位置进一步地确定。

[0101] “炔基”是通过从炔的任何碳原子去除氢原子衍生自炔的单价基团。因此,“炔基”包括其中氢原子形式上从 sp 杂化(炔属)碳原子去除的基团和其中氢原子形式上从任何其它碳原子去除的基团。例如和除非另外指出,1-丙烯-1-基($-C \equiv CCH_3$)和丙烯-3-基($HC \equiv CCH_2-$)基团都用术语“炔基”包括。类似地,“亚炔基”指通过从炔形式上去除两个氢原子形成的基团,如果可能从一个碳原子去除两个氢原子,或者从两个不同碳原子去除一个氢原子。“炔基团”指通过从炔去除一个或多个氢原子(根据特定基团的需要)形成的概括性基团。术语“炔基”、“亚炔基”和“炔基团”自身不表明杂原子的存在或不存在和/或其它碳-碳双键的存在或不存在,除非清楚指出。术语“炔炔基”、“炔亚炔基”和“炔炔基团”指只包含氢和碳的炔属基团。其它标识词可以用于表示在炔基内特定基团的存在或不存在。炔基团可以具有多于一个这种多键。炔基团也可以通过碳-碳三键(一个或多个)的位置进一步地确定。

[0102] 如在本说明书和权利要求书中使用的术语“ α 烯炔”指在最长的连续碳原子链的第一和第二个碳原子之间具有双键的烯炔。术语“ α 烯炔”包括线性和支化的 α 烯炔,除非另外清楚地说明。在支化的 α 烯炔的情况下,支链可以在相对于烯属双键的 2-位(亚乙烯基)和/或 3-位或更高位。无论什么时候在本说明书和权利要求书中使用术语“亚乙烯基”指相对于烯属双键在 2-位具有支链的 α 烯炔。单独地,“ α 烯炔”本身不表明杂原子的存在或不存在和/或其它碳-碳双键的存在或不存在,除非清楚指出。术语“炔 α 烯炔”或“ α 烯炔炔”指只包含氢和碳的 α 烯炔化合物。

[0103] 如本文使用的术语“线性 α 烯炔”指在第一和第二个碳原子之间具有双键的线性烯炔。术语“线性 α 烯炔”自身不表明杂原子的存在或不存在和/或其它碳-碳双键的存在或不存在,除非清楚指出。术语“线性炔 α 烯炔”或“线性 α 烯炔炔”指只包含氢和碳的线性 α 烯炔化合物。

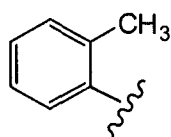
[0104] 无论什么时候在说明书和权利要求书中使用术语“正 α 烯炔”指在第一和第二个碳原子之间具有双键的线性炔单烯炔。需要说明的是,正 α 烯炔”与“线性 α 烯炔”不同义,因为术语“线性 α 烯炔”可以包括在第一和第二个碳原子之间具有双键和具有杂原子和/或另外的双键的线性烯属化合物。

[0105] “芳族基”指通过从芳香化合物去除一个或多个氢原子(如根据特定基团的需要和其至少一个是芳香环碳原子)形成的概括性基团。因此,如本文使用的“芳族基”指通过从芳香化合物去除一个或多个氢原子衍生的基团,也就是,包含环状共轭烃的化合物,其遵守休克尔($4n+2$)规则和包含($4n+2$) π 电子,其中 n 是 1 至约 5 的整数。芳香化合物和因

此“芳族基”可以是单环的或多环的,除非另外规定。芳香化合物包括“芳烃”(烃芳香化合物)和“杂芳烃”,也称为“杂芳烯(hetarenes)”(杂芳香化合物形式上衍生自芳烃,通过一个或多个次甲基(-C=)碳原子被三价或二价杂原子取代,以这种方式以维持芳香系统的连续 π 电子系统特征和对应于休克尔规则($4n+2$)的多个平面外 π 电子。虽然芳烃化合物和杂芳烃化合物是芳香化合物组的相互排斥的成员,但是具有芳烃基团和杂芳烃基团的化合物一般被认为是杂芳烃化合物。芳香化合物、芳烃和杂芳烃可以是单环或多环的,除非另外规定。芳烃的实例包括但不限于苯、萘和甲苯等等。杂芳烃的实例包括但不限于呋喃、吡啶和甲基吡啶等等。如本文公开的,术语“取代的”可以用于描述芳族基团,其中任何非氢部分形式上取代该基团中的氢,并且意欲是非限制性的。

[0106] “芳基”是从芳烃化合物的芳香烃环碳原子形式上去除氢原子衍生的基团。“芳基”的一个实例是邻-甲基苯基(o-甲基苯基),其结构在这里显示。

[0107]



[0108] 类似地,“亚芳基”指通过从芳烃去除两个氢原子形成的基团(其至少一个是来自芳香烃环碳)。“芳烃基团”指通过从芳烃去除一个或多个氢原子(根据特定基团的需要和其至少一个是芳香烃环碳)形成的概括性基团。然而,如果基团包括分开和不同的芳烃和杂芳烃环或环系统(例如,在7-苯基苯并呋喃中的苯基和苯并呋喃部分),其分类取决于氢原子从其被去除的具体环或环系统,也就是,如果去除的氢来自芳香烃环或者环系统碳原子(例如,6-苯基苯并呋喃的苯基中的第2个碳原子),为芳基,和如果去除的氢来自杂芳香环或环系统碳原子(例如,6-苯基苯并呋喃的苯并呋喃基团的第2或7个碳原子),为杂芳基。

[0109] “芳烷基”是芳基取代的烷基,其在非芳碳原子具有自由价,例如,苄基是“芳烷基”基团。类似地,“芳亚烷基”是芳基取代的亚烷基,其在非芳香碳原子具有两个自由价或在两个非芳香碳原子具有自由价,而“芳烷基团”在非芳碳原子(一个或多个)具有一个或多个自由价的芳基取代的烷基的概括。“杂芳烷基”是在非杂芳香环或环系统碳原子具有自由价的杂芳基取代的烷基。类似地,“杂芳亚烷基”是杂芳基取代的亚烷基,其在单个非杂芳香环或者环系统碳原子具有两个自由价或者在两个非杂芳香环或环系统碳原子具有一个自由价,而“杂芳烷基团”是在非杂芳香环或环系统碳原子(一个或多个)具有一个或多个自由价的概括性芳基取代的烷基。

[0110] 如果化合物或基团包含多于一个部分,它形式上是具有 IUPAC 规定的最高命名优先权的基团的成员。例如,4-苯基吡啶是杂芳化合物和 4-(亚苯-2-基)吡啶-2-基基团是杂芳基团,因为最高命名组分别是吡啶组和吡啶-2-基组。

[0111] “有机铝化合物”用于描述包含铝-碳键的任何化合物。因此,有机铝化合物包括烃基铝化合物,诸如三烷基-、二烷基-或一烷基铝化合物;烃基铝氧烷(hydrocarbyl alumoxane)化合物和铝酸盐化合物,其包含铝-有机基键诸如四(对甲苯基)铝酸盐。

[0112] 术语“反应器流出物”和其衍生词(例如,低聚反应器流出物)一般指离开反应器的所有物质。术语“反应器流出物”和其衍生词也可以在前面放置限制正提及的反应器流出

物的一部分的其它描述词。例如,当术语“反应器流出物”将指离开反应器的所有物质(例如,产物和溶剂或稀释剂等等)时,术语“烯烃反应器流出物”指包含烯烃即碳-碳双键的反应器流出物。

[0113] 术语“低聚”和其衍生词指这样的过程,其产生包含至少 70 重量%的含有 2 至 30 个单体单元的产物的混合物。类似地,“低聚物”是包含 2 至 30 个单体单元的产物,而“低聚产物”包括由“低聚”方法产生的所有产物,其包括“低聚物”和不是“低聚物”的产物(例如,包含多于 30 个单体单元的产物)。应该说明的是,“低聚物”或“低聚产物”中的单体单元不是必须相同的。例如,使用乙烯和丙烯作为单体的“低聚”方法的“低聚物”或“低聚产物”可以包括乙烯和/或丙烯单元。

[0114] 术语“三聚”和其衍生词指这样的过程,其产生包含至少 70 重量%包含三个且仅三个单体单元的产物的混合物。“三聚体”是包含三个且仅三个单体单元的产物,而“三聚产物”包括通过三聚方法产生的所有产物,其包括三聚体和不是三聚体的产物(例如,二聚体或四聚体)。一般而言,当考虑单体单元中烯键的数量和三聚体中的烯键的数量时,烯烃三聚将烯键即碳-碳双键的数量减少了两个。应该说明的是,“三聚体”或“三聚产物”中的单体单元不是必须是相同的。例如,使用乙烯和丁烯作为单体的“三聚体”或“三聚”方法可以包括乙烯和/或丁烯单体单元。也就是说,“三聚体”将包括 C₆、C₈、C₁₀ 和 C₁₂ 产物。在另一个实例中,使用乙烯作为单体的“三聚体”或“三聚”方法可以包含乙烯单体单元。应该说明的是,单个分子可以包含两个单体单元。例如,二烯烃诸如 1,3-丁二烯和 1,4-戊二烯在一个分子内具有两个单体单元。

[0115] 低聚催化剂系统

[0116] 低聚催化剂系统最低程度地包括过渡金属化合物、2,5-二取代的吡咯化合物和烷基金属。一方面,吡咯化合物可以在 2- 和 5- 位具有独立选择的 C₁ 至 C₁₈ 有机基团,其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子中的至少一个可以是仲碳原子; 可选地,在 2- 和 5- 位的独立选择的 C₂ 至 C₁₈ 有机基团,其中连接至该吡咯化合物的 2- 和 5- 位的有机基团 α - 碳原子可以是仲碳原子。任选地,低聚催化剂系统可以进一步地包括含卤素的化合物。过渡金属化合物、吡咯化合物、烷基金属和任选的含卤素化合物是低聚催化剂系统的独立成分。低聚催化剂系统的这些成分在本文独立描述和独立选择,并且这些成分可以以任何组合用于描述低聚催化剂系统。

[0117] 过渡金属化合物。一般而言,低聚催化剂系统的过渡金属化合物可以包括第 5、6、7、8、9、10 或 11 族过渡金属。在一些实施方式中,过渡金属化合物包括铬、镍、钴、铁、钼或铜。例如,在一些实施方式中,过渡金属化合物包括铬。

[0118] 在一些方面,低聚催化剂系统的过渡金属化合物可以是无机过渡金属化合物。在其它方面,过渡金属化合物可以包含形式上衍生自有机化合物或部分(例如,羧酸盐、醇盐或 β -二酮盐(beta-dionate) 等等)的配体。在一个实施方式中,合适的无机过渡金属化合物包括但不限于过渡金属卤化物、过渡金属硫酸盐、过渡金属亚硫酸盐、过渡金属硫酸氢盐、过渡金属氧化物、过渡金属硝酸盐、过渡金属亚硝酸盐、过渡金属氢氧化物、过渡金属氯酸盐或者它们的任何组合; 可选地,过渡金属卤化物、过渡金属硫酸盐、过渡金属氧化物或过渡金属硝酸盐。在一个实施方式中,过渡金属卤化物可以是过渡金属氯化物、过渡金属溴化物或者过渡金属碘化物。在一个实施方式中,过渡金属化合物可以是过渡金属醇盐、过渡

金属芳醚、过渡金属羧酸盐、过渡金属 β -二酮盐（例如乙酰丙酮化物）、过渡金属酰胺化合物；可选地，过渡金属醇盐或过渡金属芳醚；可选地，过渡金属羧酸盐、过渡金属 β -二酮盐；或可选地，过渡金属酰胺。进一步地，在一个方面，合适的过渡金属化合物可以包含这些陈述的配体的组合。在一些实施方式中，过渡金属化合物可以包括过渡金属羧酸盐。

[0119] 可选地以及在任何方面和实施方式中，合适的过渡金属化合物可以是过渡金属卤化物；可选地，过渡金属硫酸盐；可选地，过渡金属亚硫酸盐；可选地，过渡金属硫酸氢盐；可选地，过渡金属氧化物；可选地，过渡金属硝酸盐；可选地，过渡金属亚硝酸盐；可选地，过渡金属氢氧化物；可选地，过渡金属醇盐；可选地，过渡金属芳醚；可选地，过渡金属羧酸盐；可选地，过渡金属 β -二酮盐；可选地，过渡金属氯酸盐；或可选地，过渡金属酰胺。在一个实施方式中，过渡金属卤化物可以是过渡金属氯化物；可选地，过渡金属溴化物；或可选地，过渡金属碘化物。

[0120] 根据本公开的进一步方面和在任何实施方式中，每个过渡金属烃氧基 (hydrocarboxy group) 基团（烷氧基或芳氧基）、羧酸基团、 β -二酮基团或酰胺基团可以是 C_1 至 C_{24} 、 C_4 至 C_{19} 或 C_5 至 C_{12} 的烃氧基基团（烷氧基或芳氧基）、羧酸基团、 β -二酮基团或酰胺基团。在一个实施方式中，过渡金属化合物的每个羧酸基团可以是 C_1 至 C_{24} 羧酸基团；可选地， C_4 至 C_{19} 羧酸基团；或可选地， C_5 至 C_{12} 羧酸基团。在一些实施方式中，过渡金属化合物的每个烷氧基可以是 C_1 至 C_{24} 烷氧基；可选地， C_4 至 C_{19} 烷氧基；或可选地， C_5 至 C_{12} 烷氧基。在其它实施方式中，过渡金属化合物的每个烷氧基可以是 C_6 至 C_{24} 烷氧基；可选地， C_6 至 C_{19} 烷氧基；或可选地， C_6 至 C_{12} 烷氧基。在还其它实施方式中，过渡金属化合物的每个 β -二酮基团可以是 C_5 至 C_{24} β -二酮基团；可选地， C_5 至 C_{19} β -二酮基团；或可选地， C_5 至 C_{12} β -二酮基团。在进一步实施方式中，过渡金属化合物的酰胺基团可以是 C_1 至 C_{24} 酰胺基团；可选地， C_3 至 C_{19} 酰胺基团；或可选地， C_4 至 C_{12} 酰胺基团。

[0121] 根据本公开的进一步方面和在任何实施方式中，过渡金属化合物可以分别具有 0、I、II、III、IV、V 或 VI（也写为 0、+1（或 1）、+2（或 2）、+3（或 3）、+4（或 4）、+5（或 5）、或 +6（或 6）的氧化态。在另一方面和在其它实施方式中，过渡金属化合物可以具有 II 或 III 的氧化态；或可选地，过渡金属化合物可以具有 III 的氧化态。进一步该方面和在任何实施方式中，过渡金属化合物可以具有 0 的氧化态；可选地，I；可选地，II；可选地，III；可选地，IV；可选地，V；或可选地，VI。

[0122] 在本公开的进一步方面，低聚催化剂系统的过渡金属化合物可以是铬化合物。在该方面，该铬化合物可以具有 0 至 6 的铬氧化态。在一些实施方式中，铬化合物可以具有 2 或 3 的氧化态（也就是，铬 (II) 或铬 (III) 化合物）。在其它实施方式中，铬化合物可以具有 3 的氧化态（即，铬 (III) 化合物）。例如，可以用作低聚催化剂系统的过渡金属化合物的铬 (II) 化合物可以包括但不限于硝酸铬 (II)、硫酸铬 (II)、氟化铬 (II)、氯化铬 (II)、溴化铬 (II)、或碘化铬 (II)。同样，作为实例，可以用作低聚催化剂系统的过渡金属化合物的铬 (III) 化合物可以包括但不限于硝酸铬 (III)、硫酸铬 (III)、氟化铬 (III)、氯化铬 (III)、溴化铬 (III) 或碘化铬 (III)。可选地，可以用作低聚催化剂系统的过渡金属化合物的铬化合物可以包括但不限于硝酸铬 (II)；可选地，硫酸铬 (II)；可选地，氟化铬 (II)；可选地，氯化铬 (II)；可选地，溴化铬 (II)；可选地，碘化铬 (II)；可选地，硝酸铬 (III)；可选地，硫酸铬 (III)；可选地，氟化铬 (III)；可选地，氯化铬 (III)；可选地，溴化铬 (III)；可

选地,碘化铬(III);或可选地,任一这些化合物的任何组合。

[0123] 在本公开的另外方面和任何实施方式中,低聚催化剂系统的过渡金属化合物可以是铬(II)醇盐、羧酸铬(II)、 β -二酮酸铬(II)、铬(III)醇盐、羧酸铬(III)或 β -二酮酸铬(III);可选地,铬(II)醇盐或铬(III)醇盐;可选地,羧酸铬(II)或羧酸铬(III);可选地, β -二酮酸铬(II)或 β -二酮酸铬(III);可选地,铬(II)醇盐;可选地,羧酸铬(II);可选地, β -二酮酸铬(II);可选地,铬(III)醇盐;可选地,羧酸铬(III);或可选地, β -二酮酸铬(III)。在一个实施方式中,铬化合物的每个羧酸基团可以是 C_1 至 C_{24} 羧酸基团;可选地, C_4 至 C_{19} 羧酸基团;或可选地, C_5 至 C_{12} 羧酸基团。在一些实施方式中,铬化合物的每个烷氧基可以是 C_1 至 C_{24} 烷氧基;可选地, C_4 至 C_{19} 烷氧基;或可选地, C_5 至 C_{12} 烷氧基。在其它实施方式中,铬化合物的每个芳氧基可以是 C_6 至 C_{24} 芳氧基;可选地, C_6 至 C_{19} 芳氧基;或可选地, C_6 至 C_{12} 芳氧基。在还其它实施方式中,铬化合物的 β -二酮基团可以是 C_5 至 C_{24} β -二酮基团;可选地, C_5 至 C_{19} β -二酮基团;或可选地, C_5 至 C_{12} β -二酮基团。在进一步实施方式中,铬化合物的酰胺基团可以是 C_1 至 C_{24} 酰胺基团;可选地, C_3 至 C_{19} 酰胺基团;或可选地, C_4 至 C_{12} 酰胺基团。

[0124] 羧酸铬是低聚催化剂系统特别有用的过渡金属化合物。因此,一方面,根据本公开的催化剂系统和方法提供羧酸铬组合物的应用,其包括但不限于其中羧酸盐是 C_1 至 C_{24} 单羧酸盐的羧酸铬组合物。最广泛使用的羧酸铬组合物催化剂是铬(III)的那些,例如,包括2-乙基己酸盐的铬(III)组合物是选择性1-己烯合成的有效催化剂系统组分。

[0125] 一方面,本公开提供其中羧酸基团是 C_1 至 C_{24} 单羧酸根的羧酸铬组合物。在一个实施方式中,羧酸基团可以是乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根、己酸根、庚酸根、辛酸根、壬酸根、癸酸根、十一酸根、十二酸根、十三酸根、十四酸根、十五酸根、十六酸根、十七酸根或十八酸根;或可选地,戊酸根、己酸根、庚酸根、辛酸根、壬酸根、癸酸根、十一酸根或十二酸根。在一些实施方式中,羧酸基团可以是乙酸根、丙酸根、正丁酸根、戊酸根(正戊酸根)、新戊酸根、己酸根(正己酸根)、正庚酸根、辛酸根(正辛酸根)、2-乙基己酸根、正壬酸根、癸酸根(正癸酸根)、正十一酸根、月桂酸根(正月桂酸根)或硬脂酸根(正十八酸根);可选地,戊酸根(正戊酸根)、新戊酸根、己酸根(正己酸根)、正庚酸根、辛酸根(正辛酸根)、2-乙基己酸根、正壬酸根、癸酸根(正癸酸根)、正十一酸根或月桂酸根(正月桂酸根);可选地,己酸根(正己酸根);可选地,正庚酸根;可选地,辛酸根(正辛酸根);或可选地,2-乙基己酸根。

[0126] 在一方面和在任何实施方式中,低聚催化剂系统的过渡金属化合物可以是羧酸铬(II);或可选地,羧酸铬(III)。示例性羧酸铬(II)可以包括但不限于乙酸铬(II)、丙酸铬(II)、丁酸铬(II)、新戊酸铬(II)、草酸铬(II)、辛酸铬(II)、(2-乙基己酸)铬(II)、月桂酸铬(II)或硬脂酸铬(II)。示例性羧酸铬(III)可以包括但不限于乙酸铬(III)、丙酸铬(III)、丁酸铬(III)、新戊酸铬(III)、草酸铬(III)、辛酸铬(III)、(2-乙基己酸)铬(III)、2,2,6,6-四甲基庚二酮酸铬(III)、环烷酸铬(III)、月桂酸铬(III)或硬脂酸铬(III)。在进一步方面和在多个实施方式中,低聚催化剂系统的过渡金属化合物可以是但不限于:乙酸铬(II);可选地,丙酸铬(II);可选地,丁酸铬(II);可选地,新戊酸铬(II);可选地,草酸铬(II);可选地,辛酸铬(II);可选地,(2-乙基己酸)铬(II);可选地,月桂酸铬(II);可选地,硬脂酸铬(II);可选地,乙酸铬(III);可选地,丙酸铬(III);可选地,

丁酸铬(III);可选地,新戊酸铬(III);可选地,草酸铬(III);可选地,辛酸铬(III);可选地,2-乙基己酸铬(III);可选地,2,2,6,6,-四甲基庚二酮酸铬(III);可选地,环烷酸铬(III);可选地,月桂酸铬(III);或可选地,硬脂酸铬(III)。在一些实施方式中,低聚催化剂系统的过渡金属化合物可以是2-乙基己酸铬(II)或2-乙基己酸铬(III);或可选地2-乙基己酸铬(III)。

[0127] **吡咯化合物。**一般而言,低聚催化剂系统的吡咯化合物(也称为“吡咯”)可以包括或者可以基本由以下组成:具有连接至吡咯的2-和5-位的 C_1 至 C_{18} 基团的吡咯化合物。除非另外指定,具有连接至吡咯的2-和5-位的 C_1 至 C_{18} 基团的吡咯化合物可以具有在1,3和/或4位连接的基团。在一个实施方式中,低聚催化剂系统的吡咯化合物可以是2,5-二取代的吡咯化合物,即,吡咯化合物只在2-和5-位具有取代基。不论吡咯化合物在1,3和/或4位是否存在取代基,连接至吡咯化合物的2-和5-位的基团可以是相同的或者不同的。例如,2-乙基-5-甲基吡咯和2-乙基-5-丙基吡咯是在本公开的催化剂系统和方法中使用的合适的2,5-二取代的吡咯当中。在其它方面和实施方式中,连接至吡咯化合物的2-和5-位的基团可以是相同的。

[0128] 连接至吡咯环的2-和5-位的 C_1 至 C_{18} 基团可以是 C_1 至 C_{18} 有机基团,其中有机基团可以是包含惰性官能团的 C_1 至 C_{18} 有机基团、 C_1 至 C_{18} 烃基;或可选地为 C_1 至 C_{18} 烷基。可选地,连接至吡咯环的2-和5-位的基团可以是 C_1 至 C_{12} 有机基团、包含惰性官能团的 C_1 至 C_{12} 有机基团、 C_1 至 C_{12} 烃基;或可选地, C_1 至 C_{12} 烷基。可选地,连接至吡咯环的2-和5-位的基团可以是 C_1 至 C_8 有机基团、包含惰性官能团的 C_1 至 C_8 有机基团、 C_1 至 C_8 烃基;或可选地, C_1 至 C_8 烷基。根据本公开的任何实施方式,吡咯化合物可以在2-和5-位具有独立选择的有机基团(C_1 至 C_{18} ,可选地为 C_1 至 C_{12} ,或可选地为 C_1 至 C_8)。可选地,吡咯化合物可以在2-和5-位具有由惰性官能团(C_1 至 C_{18} ,可选地为 C_1 至 C_{12} ,或可选地为 C_1 至 C_8)组成的独立选择的有机基团。仍然可选地,吡咯化合物可以在2-和5-位具有独立选择的烃基(C_1 至 C_{18} ,可选地为 C_1 至 C_{12} ,或可选地为 C_1 至 C_8)。仍然可选地,吡咯化合物可以在2-和5-位具有独立选择的烷基(C_1 至 C_{18} ,可选地为 C_1 至 C_{12} ,或可选地为 C_1 至 C_8)。

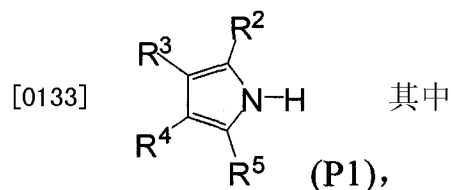
[0129] 连接至吡咯环的2-和5-位的 C_2 至 C_{18} 基团可以是 C_2 至 C_{18} 有机基团,其中该有机基团可以是包含惰性官能团的 C_2 至 C_{18} 有机基团, C_2 至 C_{18} 烃基;或可选地为 C_2 至 C_{18} 烷基。可选地,连接至吡咯环的2-和5-位的基团可以是 C_2 至 C_{12} 有机基团、包含惰性官能团的 C_2 至 C_{12} 有机基团、 C_2 至 C_{12} 烃基;或可选地, C_2 至 C_{12} 烷基。可选地,连接至吡咯环的2-和5-位的基团可以是 C_2 至 C_8 有机基团、包含惰性官能团的 C_2 至 C_8 有机基团、 C_2 至 C_8 烃基;或可选地, C_2 至 C_8 烷基。根据本公开的任何实施方式,吡咯化合物在2-和5-位可以具有独立选择的有机基团(C_2 至 C_{18} ,可选地为 C_2 至 C_{12} 或可选地为 C_2 至 C_8)。可选地,吡咯化合物在2-和5-位可以具有由惰性官能团组成的独立选择的有机基团(C_2 至 C_{18} ,可选地为 C_2 至 C_{12} ,或可选地为 C_2 至 C_8)。仍然可选地,吡咯化合物在2-和5-位可以具有独立选择的烃基(C_2 至 C_{18} ,可选地为 C_2 至 C_{12} ,或可选地为 C_2 至 C_8)。仍然可选地,吡咯化合物在2-和5-位可以具有独立选择的烷基(C_2 至 C_{18} ,可选地为 C_2 至 C_{12} ,或可选地为 C_2 至 C_8)。

[0130] 一般而言,连接至吡咯环的2-和5-位的基团以这种方式连接至吡咯环:使得连接至吡咯环的2-和5-位的至少一个碳原子是仲碳原子;可选地,连接至吡咯环的2-和5-位的基团以这种方式连接至吡咯环:使得连接至吡咯环的2-和5-位的两个碳原子是仲碳原

子。也就是,当连接至吡咯环的基团的碳原子是仲碳原子时,仲碳原子连接至一个、并且仅一个除了吡咯环的碳原子之外的其它碳原子。在一些实施方式中,连接至 2- 和 5- 位的基团以这种方式连接:使得连接至吡咯环的 2- 和 5- 位的碳原子是仲碳原子,并且基团是支化的。在其它实施方式中,连接至吡咯环的 2 和 5 位的基团可以是线性的。

[0131] 在一方面,吡咯化合物是在吡咯环的 2- 和 5- 位具有 C_1 至 C_{18} 、可选地为 C_1 至 C_{12} 、或可选地为 C_1 至 C_8 正烷基的吡咯化合物。在另一方面和实施方式中,吡咯化合物是在吡咯环的 2- 和 5- 位具有 C_2 至 C_{18} 、可选地为 C_2 至 C_{12} 、或可选地为 C_2 至 C_8 正烷基的吡咯化合物。在进一步实施方式中,正烷基独立选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基;可选地,乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基;可选地,乙基、正丙基、正丁基或正戊基;可选地,甲基;可选地,乙基;可选地,正丙基;可选地,正丁基;可选地,正戊基;可选地,正己基;可选地,正庚基;或可选地,正辛基。在另一个实施方式中,吡咯化合物是 2,5- 二乙基吡咯;可选地,2,5- 二- 正丙基吡咯;可选地,2,5- 二- 正丁基吡咯;可选地,2,5- 二- 正戊基吡咯;或可选地,2,5- 二- 正己基吡咯。根据这个方面,吡咯化合物在 2- 和 5- 位具有独立选自以下的烷基:乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基;可选地,乙基、正丙基、正丁基或正戊基;可选地,乙基;可选地,正丙基;可选地,正丁基;可选地,正戊基;可选地,正己基;可选地,正庚基;或可选地,正辛基。例如,催化剂系统的吡咯化合物可以是 2,5- 二取代的吡咯,诸如 2,5- 二乙基吡咯。

[0132] 在本公开的进一步方面,吡咯化合物可以具有式 P1:



[0134] a) R^2 和 R^5 独立选自 C_1 至 C_{18} 有机基团,其中连接至吡咯环的有机基团 α - 碳原子的至少一个是仲碳原子;和

[0135] b) R^3 和 R^4 独立选自氢和 C_1 至 C_{18} 有机基团。

[0136] 在一个实施方式中,吡咯可以具有式 P1,其中

[0137] a) R^2 和 R^5 独立选自 C_2 至 C_{18} 有机基团,其中连接至吡咯环的有机基团 α - 碳原子是仲碳原子;和

[0138] b) R^3 和 R^4 独立选自氢和 C_1 至 C_{18} 有机基团。

[0139] 在该方面, R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是具有式 P1 的吡咯的独立组分。具有式 P1 的吡咯可以使用本文描述的 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 的任何组合进行描述。在一个实施方式中, R^2 和 R^5 独立选自 C_1 至 C_{18} 有机基团,其中连接至吡咯环的至少一个有机基团 α 碳原子是仲碳原子以及 R^3 和 R^4 是氢。在另一个实施方式中, R^2 和 R^5 独立选自 C_2 至 C_{18} 有机基团,其中连接至吡咯环的有机基团 α - 碳原子是仲碳原子和以及 R^3 和 R^4 是氢。在一些实施方式中, R^2 和 R^5 独立选自 C_1 至 C_{18} 有机基团,其中连接至吡咯环的有机基团 α 碳原子的至少一个是仲碳原子,以及 R^3 是氢和 R^4 是 C_1 至 C_{18} 有机基团。在一些其它实施方式中, R^2 和 R^5 独立选自 C_2 至 C_{18} 有机基团,其中连接至吡咯环的有机基团 α 碳原子是仲碳原子,和 R^3 是氢以及 R^4 是 C_1 至 C_{18} 有机基团。在其它实施方式中, R^2 和 R^5 独立选自 C_1 至 C_{18} 有机基团,其中连接至吡咯环的有机基团 α 碳原子的至少一个是仲碳原子以及 R^3 和 R^4 独立选自 C_1 至 C_{18} 有机基团。在

还其它实施方式中, R^2 和 R^5 独立选自 C_2 至 C_{18} 有机基团, 其中连接至吡咯环的有机基团 α 碳原子仲碳原子以及 R^3 和 R^4 独立选自 C_1 至 C_{18} 有机基团。

[0140] 在一方面, 其是 C_1 至 C_{18} 的有机基团的 R^2 基团和 / 或 R^5 ——其中连接至吡咯环的至少一个有机基团 α 碳原子的至少一个是仲碳原子——可以是 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_1 至 C_{18} 有机基团; 包含惰性官能团的 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, C_1 至 C_{18} 烷基; C_1 至 C_{12} 烷基; 可选地, C_1 至 C_8 烷基; 可选地, C_1 至 C_{18} 烷基; 可选地, C_1 至 C_{12} 烷基; 或可选地, C_1 至 C_8 烷基。

[0141] 在一个实施方式中, 其是 C_2 至 C_{18} 有机基团的 R^2 基团——其中连接至吡咯环的有机基团 α 碳原子是仲碳原子——可以是 C_2 至 C_{12} 有机基团; 可选地, C_2 至 C_8 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_2 至 C_{18} 有机基团; 包含惰性官能团的 C_2 至 C_{12} 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_2 至 C_8 有机基团; 可选地, C_2 至 C_{18} 烷基; C_2 至 C_{12} 烷基; 可选地, C_2 至 C_8 烷基; 可选地, C_2 至 C_{18} 烷基; 可选地, C_2 至 C_{12} 烷基; 或可选地, C_2 至 C_8 烷基。在一个实施方式中, 其是 C_2 至 C_{18} 有机基团的 R^5 基团——其中连接至吡咯环的有机基团 α 碳原子是仲碳原子——可以是 C_2 至 C_{12} 有机基团; 可选地, C_2 至 C_8 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_2 至 C_{18} 有机基团; 包含惰性官能团的 C_2 至 C_{12} 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_2 至 C_8 有机基团; 可选地, C_2 至 C_{18} 烷基; C_2 至 C_{12} 烷基; 可选地, C_2 至 C_8 烷基; 可选地, C_2 至 C_{18} 烷基; 可选地, C_2 至 C_{12} 烷基; 或可选地, C_2 至 C_8 烷基。在一方面, R^3 可以是氢或者 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, 氢或 C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, 氢或包含惰性官能团的 C_1 至 C_{18} 有机基团; 氢或包含惰性官能团的 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, 氢或包含惰性官能团的 C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, 氢或 C_1 至 C_{18} 烷基; 氢或 C_1 至 C_{12} 烷基; 可选地, 氢或 C_1 至 C_8 烷基; 可选地, 氢或 C_1 至 C_{18} 烷基; 可选地, 氢或 C_1 至 C_{12} 烷基; 或可选地, 氢或 C_1 至 C_8 烷基。在一个实施方式中, R^3 可以是 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_1 至 C_{18} 有机基团; 包含惰性官能团的 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, C_1 至 C_{18} 烷基; C_1 至 C_{12} 烷基; 可选地, C_1 至 C_8 烷基; 可选地, C_1 至 C_{18} 烷基; 可选地, C_1 至 C_{12} 烷基; 可选地, C_1 至 C_8 烷基; 或可选地, 氢。在一方面, R^4 可以是氢或 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, 氢或 C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, 氢或包含惰性官能团的 C_1 至 C_{18} 有机基团; 氢或包含惰性官能团的 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, 氢或包含惰性官能团的 C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, 氢或 C_1 至 C_{18} 烷基; 氢或 C_1 至 C_{12} 烷基; 可选地, 氢或 C_1 至 C_8 烷基; 可选地, 氢或 C_1 至 C_{18} 烷基; 可选地, 氢或 C_1 至 C_{12} 烷基; 或可选地, 氢或 C_1 至 C_8 烷基。一个实施方式中, R^4 可以是 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_1 至 C_{18} 有机基团; 包含惰性官能团的 C_1 至 C_{12} 有机基团; 可选地, 包含惰性官能团的 C_1 至 C_8 有机基团; 可选地, C_1 至 C_{18} 烷基; C_1 至 C_{12} 烷基; 可选地, C_1 至 C_8 烷基; 可选地, C_1 至 C_{18} 烷基; 可选地, C_1 至 C_{12} 烷基; 可选地, C_1 至 C_8 烷基; 或可选地, 氢。

[0142] 在式 P1 的吡咯的任何方面, R^2 和 R^5 中的每一个可以独立选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、或正辛基; 可选地, 乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基。在一些实施方式中, 式 P1 的吡咯, R^2 和 R^5 可以独立选自甲基、乙基、正丙基、正丁基或正戊基; 可选地, 乙基、正丙基、正丁基或正戊基; 可选地, 甲基; 可选地, 乙基; 可选地, 正丙基; 可选地, 正丁基; 可选地, 正戊基; 可选地, 正己基; 可选地, 正庚基; 或可选

地,正辛基。

[0143] 在具有式 P1 的吡咯的任何方面,当不是氢时 R^3 和 / 或 R^4 可以是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基;可选地,甲基、乙基、丙基、丁基、或戊基;可选地,甲基;可选地,乙基;可选地,丙基;可选地,丁基;可选地,戊基;可选地,己基;可选地,庚基;或可选地,辛基。在具有式 P1 的任何吡咯的实施方式中,当不是氢时 R^3 和 / 或 R^4 可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基或正辛基;可选地,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基或新戊基;可选地,正丙基;可选地,异丙基;可选地,正丁基;可选地,仲丁基;可选地,异丁基;可选地,叔丁基;可选地,正戊基;可选地,新戊基;可选地,正己基;可选地,正庚基;或可选地,正辛基。

[0144] 根据进一步方面,本文公开的催化剂系统的吡咯可以选自 2,5-二烷基吡咯、2,3,5-三烷基吡咯、2,4,5-三烷基吡咯、2,3,4,5-四烷基吡咯或者它们的任何组合。在该方面,并且不以限制的方式,吡咯可以选自 2-甲基-5-乙基吡咯、2,5-二乙基吡咯、2,5-二丙基吡咯、2,5-二丁基吡咯、2,5-己基吡咯、2,5-二庚基吡咯、2,5-二辛基吡咯、2,3,5-三甲基吡咯、2,3,5-三乙基吡咯、2,3,5-三丁基吡咯、2,3,5-三己基吡咯、2,3,5-三庚基吡咯、2,3,5-三辛基吡咯、2,3,4,5-四甲基吡咯、2,3,4,5-四乙基吡咯、2,3,4,5-四丁基吡咯、2,3,4,5-四己基吡咯、2,5-双(2',2',2'-三氟乙基)吡咯、2,5-双(2'-甲氧基甲基)吡咯或它们的任何组合。在一些实施方式中,吡咯可以是 2-甲基-5-乙基吡咯;可选地,2,5-二乙基吡咯;可选地,2,5-二-正丙基吡咯;可选地,2,5-二正丁基吡咯;可选地,2,5-正己基吡咯;可选地,2,5-二-正庚基吡咯;或可选地,2,5-二-正辛基吡咯。

[0145] 烷基金属。一般而言,和根据本公开的一个方面,烷基金属可以是任何杂配或均配烷基金属化合物。例如,烷基金属的金属可以包括或者可以是第 1、2、11、12、13 或 14 族金属;或可选地为第 13 或 14 族金属;或者可选地为第 13 族金属。在一些实施方式和方面中,烷基金属可以包括烷基锂、烷基钠、烷基镁、烷基硼、烷基锌或烷基铝。在该方面,例如,合适的烷基金属包括但不限于正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、二乙基镁或二乙基锌。在一个实施方式中,烷基金属可以是烷基铝。

[0146] 根据本公开的进一步方面和在本公开的任何实施方式中,烷基金属可以是烷基金属卤化物。烷基金属卤化物在本文中进行描述并可以被用作低聚催化剂系统的烷基金属组分。烷基金属卤化物的卤化物部分可以是氯化物;可选地为溴化物;或可选地为碘化物。

[0147] 根据本公开的一些方面和实施方式中,烷基金属可以是非水解的烷基铝化合物。在一个实施方式中,非水解的烷基铝化合物可以是三烷基铝化合物、烷基铝卤化物或者/和烷基铝醇盐。一般而言,本文描述的任何烷基金属(例如,烷基铝化合物或者烷基铝卤化物等等)的每个烷基,如果多于一个,可以独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基;可选地, C_1 至 C_{10} 烷基;或可选地, C_1 至 C_6 烷基。在一个实施方式中,烷基(一个或多个)可以独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基;可选地,甲基、乙基、丁基、己基或辛基。在一些实施方式中,烷基可以独立为甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、正己基、或正辛基;可选地,甲基、乙基、正丁基或异丁基;可选地,甲基;可选地,乙基;可选地,正丙基;可选地,正丁基;可选地,异丁基;可选地,正己基;或可选地,正辛基。

[0148] 根据本公开的另一方面,烷基金属可以包括或可以选自三烷基铝化合物、二烷基

铝卤化物化合物、烷基铝二卤化物化合物、二烷基铝氢化物化合物、烷基铝二氢化物化合物、二烷基铝烃氧化物化合物、烷基铝二烃氧化物化合物、烷基铝倍半卤化物化合物、烷基铝倍半烃氧化物化合物或它们的任何组合。烷基金属、烷基金属卤化物和 / 或烷基金属烃氧化物的可应用的烷基和卤化物在本文中进行描述并可以被用于进一步描述合适的烷基金属。

[0149] 示例性的三烷基铝化合物可以包括但不限于三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEA)、三丙基铝、三 - 正丁基铝或三 - 异丁基铝或它们的混合物。示例性烷基铝卤化物化合物可以包括但不限于氯化二乙基铝 (DEAC)、溴化二乙基铝、二氯化乙基铝、倍半氯化乙基铝和它们的混合物。在各种实施方式中,三烷基铝化合物可以是三乙基铝。

[0150] 根据进一步的方面,烷基金属化合物可以是三烷基铝化合物和烷基铝卤化物的混合物。一般而言,该混合物的三烷基铝化合物可以是本文描述的任何三烷基铝化合物。该混合物的烷基铝卤化物化合物可以是本文描述的任何烷基铝化合物。在一些实施方式中,三烷基铝化合物和烷基铝卤化物的混合物可以包括或基本由以下组成:三乙基铝和氯化二乙基铝、三乙基铝和二氯化乙基铝、或者三乙基铝和倍半氯化乙基铝。在一个实施方式中,低聚催化剂系统的烷基金属组分可以是三乙基铝和氯化二乙基铝的混合物。

[0151] 在另一方面和在任何实施方式中,在本公开中有用的烷基金属的具体实例可以包括或可以包含但不限于三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEA)、二氯化乙基铝、三丙基铝、二乙基铝乙醇盐 (diethylaluminum ethoxide)、三丁基铝、氢化二异丁基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝 (DEAC) 和它们的组合。在其它方面,和在任何实施方式中,在本公开中有用的烷基金属的具体实例可以包括或可以包含但不限于三乙基铝 (TEA) 或氯化二乙基铝 (DEAC)。

[0152] 含卤素化合物。虽然不意欲被理论约束,但认为含卤素化合物可以提高低聚方法的产物纯度和选择性。在一些方面和实施方式中,含卤素化合物可以是含氯化物、含溴化物或含碘化物。在一个实施方式中,含卤素化合物可以是含氯化物。

[0153] 在一方面,含卤素化合物,不论它是包含氯 -、溴 - 或碘的化合物,可以是金属卤化物、烷基金属卤化物或者有机卤化物。在各种实施方式和方面中,含卤素化合物可以是金属氯化物;可选地,金属溴化物;或可选地,金属碘化物。在一个实施方式中,含卤素化合物可以是烷基金属氯化物;可选地,烷基金属溴化物;或可选地,金属碘化物。在一个实施方式中,含卤素化合物可以是有机氯化物;可选地,有机溴化物;或可选地,有机碘化物。

[0154] 而且,以及在另一方面,含卤素化合物包括第三族金属卤化物、第四族金属卤化物、第五族金属卤化物、第十三族金属卤化物、第十四族金属卤化物、第十五族金属卤化物或它们的组合。作为实例,含卤素化合物可以是或者含卤素化合物可以包括氯化铈、氯化钪、氯化镧、四氯化钛、四氯化锆、四氯化铪、三氯化硼、氯化铝、氯化镓、四氯化硅、三甲基氯硅烷、四氯化锗、四氯化锡、三氯化磷、三氯化铋、五氯化铋、三氯化铋、三溴化硼、三溴化铝、四氯化硅、四溴化硅、氟化铝、五氯化钼、六氯化钨、三苯甲基六氯锑酸盐 (trityl hexachloroantimonate) 或它们的任何组合。

[0155] 根据另一方面,含卤素化合物可以是或者含卤素化合物可以包括第 1、2、12 或 13 族的烷基金属卤化物;可选地,第 12 或 13 族的烷基金属卤化物;或可选地,烷基铝卤化物或者烷基锡卤化物。根据进一步的方面,含卤素化合物可以是或者含卤素化合物可以包括烷基铝卤化物。在一些实施方式中,烷基铝卤化物可以是氯化烷基铝;可选地,溴化烷基铝;

或可选地,碘化烷基铝。在其它实施方式中,烷基锡卤化物可以是氯化烷基锡;可选地,溴化烷基锡;或可选地,碘化烷基锡。在一个实施方式中,烷基金属卤化物可以是烷基铝卤化物。在另一个实施方式中,烷基金属卤化物可以是烷基锡卤化物。

[0156] 在各个实施方式中和根据另外方面,含卤素化合物可以包括或可以选自二烷基铝卤化物、烷基铝二卤化物或者烷基铝倍半卤化物。在这方面,烷基铝卤化物、烷基锡卤化物、二烷基铝卤化物、烷基铝二卤化物或者烷基铝倍半卤化物的烷基是 C_1 至 C_8 烷基。而且,以及在该方面,含卤素化合物可以包括氯化二乙基铝、倍半氯化乙基铝、二氯化乙基铝、氯化三丁基锡、二氯化二丁基锡、或者它们的任何组合;可选地,氯化二乙基铝、倍半氯化乙基铝、二氯化乙基铝或它们的任何组合;或可选地,氯化二乙基铝。

[0157] 根据进一步方面和在任何实施方式中,含卤素化合物可以包括或者选自 C_1 - C_{15} 有机卤化物;可选地, C_1 至 C_{10} 有机卤化物;或可选地, C_1 至 C_8 有机卤化物。作为实例,根据该方面,含卤素化合物可以包括或者选自四氯化碳、四溴化碳、氯仿、溴仿、二氯甲烷、二溴甲烷、二碘甲烷、氯代甲烷、溴代甲烷、碘代甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、三氯丙酮、六氯丙酮、六氯环己烷、1,3,5-三氯苯、六氯苯、三苯甲基氯、苄基氯、苄基溴、苄基碘、氯苯、溴苯、碘苯、六氟苯或者它们的任何组合。

[0158] 在一方面,催化剂系统具有过渡金属化合物中的金属与烷基金属中的金属的摩尔比范围为 $1:1$ 至 $1:150$;可选地, $1:1$ 至 $1:100$;or 可选地, $1:9$ 至 $1:21$ 。在一个实施方式中,当过渡金属化合物是铬化合物(例如,羧酸铬(III)组合物)和烷基金属是烷基铝化合物(例如,三乙基铝、氯化二乙基铝或它们的混合物)时,催化剂系统可以具有铬与铝的摩尔比的范围为 $1:1$ 至 $1:150$;可选地, $1:1$ 至 $1:100$;或可选地, $1:9$ 至 $1:21$ 。

[0159] 在一方面,催化剂系统具有包含氮的化合物的氮与过渡金属化合物的金属的摩尔比的范围为 $1.0:1$ 至 $4.0:1$;可选地为 $1.5:1$ 至 $3.7:1$;可选地为 $1.5:1$ 至 $2.5:1$;可选地为 $2.0:1$ 至 $3.7:1$;可选地为 $2.5:1$ 至 $3.5:1$;或可选地为 $2.9:1$ 至 $3.1:1$ 。在一个实施方式中,当过渡金属化合物是铬化合物(例如,羧酸铬(III)组合物)和包含氮的化合物是吡咯(例如,2,5-二取代的吡咯)时,铬与吡咯的摩尔比的范围典型地为 $1.0:1$ 至 $4.0:1$;可选地为 $1.5:1$ 至 $3.7:1$;可选地为 $1.5:1$ 至 $2.5:1$;可选地为 $2.0:1$ 至 $3.7:1$;可选地为 $2.5:1$ 至 $3.5:1$;或可选地为 $2.9:1$ 至 $3.1:1$ 。

[0160] 低聚方法

[0161] 本文描述的低聚催化剂系统可以在低聚方法或者制备低聚产物的方法中应用。一般而言,低聚方法或者制备低聚产物的方法包括用本文描述低聚催化剂系统使原料烯烃发生低聚。

[0162] 在各种实施方式中和根据一方面,原料烯烃可以是 α 烯烃和低聚方法可以是制备 α 烯烃低聚产物的低聚方法;可选地,原料烯烃可以是线性 α 烯烃和低聚方法可以是制备线性 α 烯烃低聚产物的低聚方法;或可选地,原料烯烃可以是正 α 烯烃和低聚方法可以是制备正 α 烯烃低聚产物的低聚方法。

[0163] 在一方面,制备烯烃低聚产物的低聚方法可以是制备烯烃三聚物产物的烯烃三聚方法。在一个实施方式中,三聚原料烯烃可以是 α 烯烃和低聚方法可以是制备 α 烯烃三聚产物的三聚方法;可选地,三聚原料烯烃可以是线性 α 烯烃和低聚方法可以是制备线性

α 烯烃三聚产物的三聚方法 ;或可选地,三聚原料烯烃可以是正 α 烯烃和低聚方法可以是制备正 α 烯烃三聚产物的三聚方法。

[0164] 一般而言,原料烯烃(一种或多种)、 α 烯烃(一种或多种)或正 α 烯烃(一种或多种)可以是 C_2 至 C_{30} 、 C_2 至 C_{16} 或 C_2 至 C_{10} 的烯烃(一种或多种)、 α 烯烃(一种或多种)、线性 α 烯烃(一种或多种)或正 α 烯烃(一种或多种)。在一个实施方式中,烯烃包括或基本由乙烯组成。当原料烯烃基本由乙烯组成时,低聚方法可以是乙烯三聚方法,三聚物产物可以是 1-己烯,和三聚产物包括 1-己烯。

[0165] 可以在本发明中使用的一种组合催化剂系统是乙基己酸铬(III)、2,5-二乙基吡咯、三乙基铝和氯化二乙基铝的组合。这种组合催化剂系统例如可以用于三聚乙烯,形成 1-己烯。本文公开了其它可应用的催化剂系统。

[0166] 通常而言,和在一方面中,使铬化合物、吡咯或包含吡咯的化合物和烷基金属接触和 / 或反应在不饱和烃存在下进行。不饱和烃可以是气态、液态或固态的任何芳香或脂族烃。为了使铬化合物、吡咯或包含吡咯的化合物和烷基金属完全进行接触,不饱和烃可以是以液态。然而,将理解本发明可以连同合适的催化剂系统进行使用,与产生催化剂系统的方法无关。在一方面,不饱和烃可以是 1-己烯。可选地,铬化合物、吡咯或包含吡咯的化合物和烷基金属的接触和 / 或反应可以在不存在 1-己烯下进行。

[0167] 不饱和烃可以每个分子具有任何数量的碳原子。通常而言,不饱和烃每个分子将包括小于约 70 个碳原子,或每个分子小于约 20 个碳原子。示例性不饱和、脂族烃化合物包括但不限于乙烯、1-己烯、1,3-丁二烯和它们的混合物。在本发明的一方面,不饱和脂族烃化合物是 1-己烯。如果 1-己烯是被形成的目标低聚物,这可以减少随后纯化步骤的需要。可以用作催化剂系统的不饱和烃的芳香烃可以包括但不限于 C_6 至 C_{50} 芳香化合物 ;可选地, C_6 至 C_{30} 芳香化合物 ;可选地, C_6 至 C_{18} 芳香化合物 ;或可选地, C_6 至 C_{10} 芳香化合物。示例性芳香烃包括但不限于苯、甲苯、乙苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯、六甲基苯和它们的混合物。在一个实施方式中,芳香化合物可以是乙苯。不饱和、芳香烃可以用于提高催化剂系统稳定性,以及产生高活性和选择性的催化剂系统。在一个实施方式中,不饱和烃可以是甲苯 ;可选地,乙苯。

[0168] 然而,应该认识到包括铬化合物、吡咯或包含吡咯的化合物、烷基金属和不饱和烃的反应混合物可以包括不会不利地影响和可以增强形成的催化剂系统的另外组分,诸如,例如,过渡金属和 / 或卤化物。

[0169] 在低聚催化剂系统的制备中可以使用的芳香化合物的量基于反应器中溶剂的量可以是多至约 15 重量%,在约 0.001 重量%和约 10 重量%之间、或在约 0.01 重量%和约 5 重量%之间。过量的芳香化合物可能抑制催化剂系统的活性和不足量的芳香化合物可能不使催化剂系统稳定。一般而言,催化剂系统中过渡金属化合物(例如,铬化合物)每摩尔金属的芳香化合物的摩尔数可以是催化剂系统中每摩尔金属(例如,铬化合物)多至约 6,000 摩尔芳香化合物、在约 10 和约 3,000 摩尔之间、或约 20 至 1,000 摩尔之间。

[0170] 芳香化合物和催化剂系统的接触可以在热存在下足以稳定催化剂系统的任何条件下发生。一般而言,接触的温度可以是在约 -50°C 和约 70°C 之间、约 -10°C 和约 70°C 之间、或约 5°C 和 30°C 之间。一般而言,接触时间可以是小于约 5 小时,在约 0.01 秒和约 4 小时之间,或在约 0.1 秒和 3 小时之间。较长的接触时间可能不提高催化剂系统稳定性,而较短的

接触时间可能不足以允许完成芳香化合物和催化剂系统的接触,并且因此可能不足以稳定催化剂系统。可以使用允许芳香化合物和催化剂系统完全接触的任何压力。一般而言,可以使用可以维持芳香化合物和催化剂系统处于液体形式的任何压力。催化剂系统制备一般在惰性气氛下进行,例如氮气或氩气,以减少水蒸气和氧气存在的量。由于成本和可用性,通常使用氮气。除了本文的讨论外,过渡金属化合物和低聚催化剂系统和它们的示例性制备的其它可应用的实例在美国专利号 6,133,495 和美国专利号 7,384,886 中提供,其每一个通过引用整体并入本文用于所有目的。

[0171] 低聚反应产物,即,烯烃三聚体,可以由本发明的催化剂系统通过溶液、淤浆和/或气相反应技术、使用常规装置和接触方法进行制备。单体或多个单体与催化剂系统的接触可以通过本领域中任何已知方式实现。一种方便的方法是在有机介质中悬浮催化剂系统并搅拌混合物以在整个三聚过程中维持催化剂处于溶液形式。也可以使用其它已知接触方法。

[0172] 例如,可以使用具有流体夹套或内部热转移盘管和任何合适的搅拌装置例如机械搅拌或者用惰性气体——一般为氮气——喷射的连续进料釜式反应器。在另一个实施方式中,可以使用具有机械搅拌诸如例如循环泵的回路反应器。可选地,也可以就本发明使用进行低聚的管式反应。

[0173] 可选地,可以在作为工艺介质的惰性介质或稀释剂中的催化剂组分的淤浆中完成三聚方法。如果应用,许多脂族或芳族溶剂可以用作低聚反应的稀释剂。一般而言,溶剂对于低聚反应将是稳定的,例如,不具有在低聚方法中可以反应的双键。因此,低聚溶剂可以是 C_4 至 C_{24} 化合物;可选地, C_4 至 C_{15} 化合物;或可选地, C_4 至 C_{10} 脂族化合物。示例性脂族化合物包括但不限于异丁烷、戊烷、环己烷、甲基环己烷、1-己烷、庚烷和辛烷等等。低聚溶剂的选择可以基于处理的方便性进行。例如,可以选择异丁烷以与随后处理步骤中聚烯烃的形成使用的稀释剂相容。由于 1-己烯可以是低聚的反应产物,它可以选择作为低聚溶剂以减少分离的需要。进一步地,可以选择环己烷或甲基环己烷以溶解在低聚期间生成的产物。在一个实施方式中,低聚溶剂可以是环己烷。在现场可获得的其它稀释剂也可以用于该过程。

[0174] 根据本发明的另外实施方式,可以在作为烯烃低聚方法产物的稀释剂(介质)中进行淤浆法。因此,反应器稀释剂或介质的选择基于起始烯烃反应物的选择。例如,如果低聚催化剂用于使乙烯三聚为 1-己烯,低聚反应的溶剂将是 1-己烯。如果乙烯和己烯三聚产生癸烯,低聚反应溶剂将是 1-己烯。如果 1,3-丁二烯三聚为 1,5-环辛二烯,三聚反应器溶剂将是 1,3-丁二烯或 1,5-环辛二烯,等等。

[0175] 反应稳定和压力可以是适合于使用所述催化剂系统三聚烯烃反应物的任何温度和压力。一般而言,反应温度是在约 -20° 至约 250°C 的范围内。在本发明的另一方面,反应温度是在约 60° 至约 200°C 的范围内。在还另外方面,反应温度在 80° 至 150°C 范围内。一般而言,反应压力在约大气压至约 2500psig 的范围内。在本发明的另一方面,反应压力可以在约大气压至约 2500psig 范围内;或可选地,在约大气压至约 1600psig 范围内。在本发明的还另一方面,反应压力范围在约 300 和约 900psig 之间。当烯属化合物是乙烯,反应可以在乙烯分压范围为 20psi 至 2500psi 下进行;可选地,100psi 至 2000psi;可选地,200psi 至 1500psi;或可选地,300psi 至 1000psi。

[0176] 太低的反应温度可产生太多的不期望的不溶产物,诸如,例如,聚合物,而太高的温度可引起催化剂系统失活和反应产物异构化。太低的反应压力可导致低的催化剂系统活性。

[0177] 任选地,氢气可以加入反应器以加快反应和/或增加催化剂系统活性。如果期望,氢气也可以加入反应器以抑制聚合物产生。当使用氢气时,氢气分压可以为2psi至100psi的范围;可选地,5psi至75psi;或可选地,10psi至50psi。

[0178] 反应器的内容物可通过惰性气体(例如氮气)吹扫,通过引起搅动的方式引入反应物、氢气、流体介质或者催化剂或者排出流出物,通过机械或磁力搅拌,或以任何其它合适方式,进行搅动或搅拌。

[0179] 反应通常通过稳定地加入低碳1-烯烃反应物(一种或多种)、催化剂系统和工艺介质以及去除反应器的液体内容物连续地运行。例如,可以应用连续搅拌罐式反应器系统,其包括催化剂系统、反应物和介质的进料系统和流出物的排出系统。可选地,也可以使用间歇式工艺。

[0180] 三聚反应是放热过程,因此反应稳定通常可以通过循环冷却水经过夹套或者热转移盘管进行调节,因此将热移出反应器。能够将热有效地移出反应器是重要的,因此反应器可以有效地维持在期望的反应温度。较有效热转移的另一个优点是三聚反应对于给定温度可以在较高物料通过量进行,其可以提高生产效率。

[0181] 在一方面,处理反应器流出物以使活性催化剂系统失活,并且可以被进一步地处理以分离产物、循环残留的反应物、介质和适合于循环的其它组分,和处置不循环的任何组分。

[0182] 当低聚或者三聚过程被认为是彻底的时候,包括溶剂、烯烃产物(一种或多种)、催化剂系统和一些聚合物和/或低聚物的反应器流出物流可以与醇接触,以使该活性催化剂系统失活。可以使用在反应器流出物流中可溶的任何醇。如本文使用,术语“醇”包括单醇、二醇和多元醇。醇可以通过沸点、分子量、或者使得醇将与烯烃单体产物不共沸,进行选择。在发明的一些实施方式中,醇具有不同于反应器流出物流中烯烃产物的沸点。在示例性过程中,其中催化剂系统用于三聚乙烯为1-己烯,可以使用每个分子具有六个或更多个碳原子的醇。在一个实施方式中,醇可以是C₄至C₃₀、C₄至C₂₀或C₄至C₁₂醇。这些醇容易从1-己烯烯烃产物中去除。示例性醇包括但不限于1-己醇、2-己醇、3-己醇、2-乙基-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、4-庚醇、2-甲基-3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇、7-甲基-2-癸醇、1-癸醇、2-癸醇、3-癸醇、4-癸醇、5-癸醇、2-乙基-1-癸醇和它们的混合物。在一个实施方式中,醇可以是2-乙基-1-己醇。

[0183] 可选地,低分子量二醇或多元醇,例如,1,2-亚乙基二醇,可以用作催化剂去活化剂。二醇和多元醇通常具有比相似分子量的单醇高得多的沸点,因此可以与1-己烯容易地分离。

[0184] 醇以足以猝灭和/或终止催化剂系统的量加入至反应器流出物流以抑制或停止:(1)不期望固态即聚合物的产生;和/或(2)产物分离过程中由于异构化引起的产物纯度下降。

[0185] 在催化剂系统去活化后,烯烃产物(一种或多种)诸如例如1-己烯可以移除。可以使用任何移除方法,包括例如蒸馏。

[0186] 在一方面,包括使原料烯烃与本文描述的低聚催化剂系统接触的低聚方法或制备低聚产物的方法比采用使用 2,5-二甲基吡咯作为吡咯化合物的低聚催化剂系统的方法产生更少的聚合物。在其中低聚是乙烯三聚过程的方面,该催化剂系统比用 2,5-二甲基吡咯作为吡咯化合物的低聚催化剂系统产生具有对 1-己烯更大选择性的低聚产物。在其中低聚是乙烯三聚过程的另一方面,该催化剂系统比用 2,5-二甲基吡咯作为吡咯化合物的低聚催化剂系统产生具有更大纯度的 1-己烯产物。在一个实施方式中,该催化剂系统产生的对 1-己烯的低聚选择性比用 2,5-二甲基吡咯作为吡咯化合物的低聚催化剂系统产生的对 1-己烯产物的低聚选择性大至少 0.5%、1.0%、1.5%或 2.0% (绝对值)。

[0187] 根据本公开制备的制品

[0188] 根据本公开的还进一步方面和在各个实施方式中,本公开包括由通过本公开的方法生成的烯烃低聚物制备的各种制品。例如和不作为限制,本公开包括由本文描述的方法产生的低聚产物制备的制品。例如,制品可以使用低聚产物进行制备,其中低聚产物是共聚物。同样作为实例,制品可以使用低聚产物进行生产,其中低聚产物是聚乙烯共聚物和低聚产物是 1-己烯。

[0189] 在进一步的方面,和同样作为实例,制品可以使用低聚产物产生,其中低聚产物是高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、和线性低密度聚乙烯。在这些方面,低聚产物在形成制品中可以进行混合、加热、熔化、复合、挤出、注塑成型、精密成型、吹塑、成膜、形成涂层或它们的任何组合。

[0190] 比较结果

[0191] 参照图 1 和 2 以及表 1 和 2,进行低聚反应研究以比较在标准选择的 1-己烯低聚反应条件下不同吡咯的催化性质,用以识别提供活性催化剂的各种取代的吡咯和调节低聚反应条件以确定各种催化剂系统的产率的上限。

[0192] 图 1 图解使用以下吡咯制备的铬基催化剂系统的选择性 C6 产率 (gC6/gCr) 作为温度 (°C) 函数的图:2,5-二甲基吡咯 (2,5-DMP);2,5-二苄基吡咯 (2,5-DBP);2,4-二甲基吡咯 (2,4-DMP);吡咯;和 2,5-二乙基吡咯 (2,5-DEP)。如图解,每个吡咯对于催化剂系统提供唯一的温度曲线,其可以容易地确定且其可以用于建立该具体催化剂的最佳或期望的工作条件。一般而言,这些研究显示 2,5-二取代的吡咯基催化剂的产率比包含不是 2,5-二取代的吡咯的其它催化剂系统更剧烈地受到温度变化影响。因此,非-2,5-二取代吡咯一般而言具有更平坦的温度曲线。另外,2,5-DMP 和 2,5-DEP 比测试的其它吡咯化合物在低温显示高的产率。图 1 中图解的数据在表 1 中详细地提供。

[0193] 表 2 和图 2 数据提供所示吡咯化合物的 1-己烯纯度 (总 C6 产物的 1-己烯%)——显示为图 2 中的系列 1,和 C6 选择性 (gC6/gCr)——显示为图 2 中的系列 2。这些数据在观察的最高产率 (gC6/gCr) 的温度 (°C) 处报道,温度也在表 2 中显示,使用根据实施例制备的催化剂。因此,表 2 说明使用所示的吡咯制备的催化剂系统的产率如何能够提供显著不同的催化剂产率值。这些数据说明 2,5-二取代的吡咯提供催化剂比不包含 2,5-二取代的吡咯的那些催化剂更高的产率。因此,在 2- 和 5- 位不包括取代基的吡咯提供较低活性的催化剂,不论吡咯中的其它取代基如何。一般而言,在从非取代的吡咯移到 2- 或 5- 取代吡咯 (例如,2,4-二甲基吡咯)、到原型的 2,5-二甲基吡咯,观察到催化产率增加。虽然在 2- 和 5- 位的一定空间位阻表现出是有用的,如在 2,5-二乙基吡咯和 2,5-二甲基吡咯的数

据中的证据,但催化剂系统中超过空间最佳吡咯取代基似乎是可能的。因此,比较 2,5-二乙基吡咯和 2,5-二甲基吡咯与 2,5-二异丙基吡咯的数据说明在 2- 和 5- 位更大的取代基如何连续降低或抑制催化活性。

[0194] 图 2 和表 2 数据进一步说明最高的 1-己烯纯度和 C6 选择性,其一般用 2,5-二取代的吡咯化合物在它们的最高测量催化剂产率温度获得。如在图 2 中指出,2,5-DMP、2,5-DEP、2,5-DIP 和 2,5-DBP 以及其它诸如 2-MeInd 表现出提供选择性和纯度的良好结合。没有被图 2 说明的是这些各自催化剂的产率值。通过比较图 2 数据与图 1 图,可以观察到 2,5-DMP 和 2,5-DEP 的益处,并且进一步观察到用 2,5-DEP 获得的选择性比 2,5-DMP 的大幅度提高。

[0195] 进行另外的试验以评估使用稠环化合物诸如吲哚或取代的吲哚作为催化剂系统中包含氮的化合物的可能影响。在这些试验中(实施例 5),2-甲基-3-乙基-5-甲基吡咯(产率 -21,700gC6/gCr) 和 2-甲基吲哚(产率 -3,500gC6/gCr),以类似的取代模式、类似空间位阻为特征的两个化合物,提供非常不同的产率,相差超过六倍。虽然不意欲被理论约束,在 2-甲基吲哚中稠和到吡咯环的吸电子苯基产生低活性的催化剂是可能的。如进一步说明,吲哚(产率 -800gC6/gCr),其也具有稠和到吡咯环的吸电子基团,产生比吡咯催化剂(产率 -6,400gC6/gCr) 具有几乎低一个数量级产率的催化剂。同样地,虽然不意欲被理论约束,可能的是,与 2,5-二乙基吡咯(产率 -75,800gC6/gCr) 相比,电子效应可以减少 2,5-二苄基吡咯的产率(产率 -23,400gC6/gCr),虽然增加的空间效应可能起到重要的作用。

[0196] 一般性公开信息

[0197] 在本公开中提到的所有出版物和专利通过引用以其整体并入本文,用于描述和公开在那些出版物中描述的概念和方法,其可以连同本公开的方法使用。在以上和通篇讨论的任何出版物和专利仅由于它们公开在本申请的申请日之前而被提供。本文没有什么被解释为承认本发明人无权占先于先前发明的这些公开。

[0198] 除非另外指出,当公开或要求保护任何类型的范围时,例如,碳原子数量、摩尔比、温度等等的范围,它意欲单独公开或要求保护这种范围可能合理包括的每个可能数,包括其中包括的任何亚范围。例如,当描述碳原子数量的范围时,范围包括的原子的整数之间的每个可能的单个整数和范围被包括在其中。因此,通过公开 C₁ 至 C₁₀ 烷基或具有 1 至 10 个碳原子或“多至”10 个碳原子的烷基,申请人意欲陈述该烷基可以具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子,并且描述这种基团的这些方法是可互换的。当描述测量的范围诸如摩尔比时,这种范围可能合理包括的每个可能的数值例如可以指范围内的具有一个有效数字大于在范围的端值中存在的值。在该实例中,在 1.03 : 1 和 1.12 : 1 之间的摩尔比独立地包括 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 和 1.12 : 1 的摩尔比。申请人的意图是描述范围的这两种方法是可互换的。而且,当范围的值被公开或要求保护时,该申请人意图反映这种范围可能合理包括的单独地每个可能的值,申请人也意欲反映范围的公开,并且与公开的任何和所有的子范围和其中包括的亚范围的组合可互换的。在该方面,申请人 C₁ 至 C₁₀ 烷基的公开意欲字面上包括 C₁ 至 C₆ 烷基、C₄ 至 C₈ 烷基、C₂ 至 C₇ 烷基、C₁ 至 C₃ 和 C₅ 至 C₇ 烷基的组合等等。当描述其中范围的端点具有有效数字的不同数字的范围时,例如,1 : 1 至 1.2 : 1 的摩尔比,这种范围可能合理包括的每个可能数字例如可以指该范围内的值——其具有大于具有最大数字的有效数字(在

这种情况是 1.2 : 1) 的范围的端点中存在的有效数字。在该实例中, 1 : 1 至 1.2 : 1 的摩尔比独立地包括所有都相对于 1 的 1.01、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 和 1.20 的摩尔比, 和任何以及所有的子范围和其中包括的子范围的组合。相应地, 申请人保留限制出 (provisoout) 或排除任何这种组的任何单独成员的权利, 包括任何子范围或者该组内子范围的组合, 如果由于任何原因, 申请人选择要求保护小于本公开的全测量的话, 例如以应对申请人在提交该申请时没有意识到的对比文献。

[0199] 在美国专利和商标局的任何申请中, 本申请的摘要被提供用于满足 37C. F. R. § 1.72 的要求和在 7C. F. R. § 1.72(b) 中说明的目的“使得美国专利和商标局以及公众一般能够根据粗略查阅快速地确定技术公开的性质和主旨”。因此, 本申请的摘要不意欲用于解释权利要求的范围或者限制本文公开的主题的范围。而且, 在本文可以被应用的任何标题也不意欲用于解释权利要求的范围或者限制本文公开的主题的范围。描述另外指出为解释或预言性实施例的过去式的任何使用不意欲反映该解释或语言性实施例已经实际完成。

[0200] 对于本文公开的任何具体化合物, 提供的一般结构或名称也意欲包括可以产生于特定组的取代基的所有结构异构体、构象异构体和立体异构体, 除非另外指出。因此, 化合物的一般性提及包括所有的结构异构体, 除非另外清楚指出; 例如, 戊烷的一般性提及包括正戊烷、2-甲基-丁烷和 2,2-二甲基丙烷。另外, 根据上下文的允许或要求, 一般结构或名称的提及包括所有对映体、非对映体和其它光学异构体, 不论是对映体或消旋形式, 以及立体异构体的混合物。对于提出的任何具体结构式或名称, 提供的任何通式或名称也包括可产生于具体组取代基的所有构象异构体、区域异构体和立体异构体。

[0201] 本公开通过以下实施例进一步说明, 其不被以任何方式解释为强加限制其范围。相反地, 应该清楚地理解, 可以对其各种其它的方面、实施方式、改型和等同物采取手段, 在阅读本文的描述之后, 这是本领域普通技术人员可以自己想到的而不偏离本发明的精神或者所附权利要求的范围。

[0202] 在以下实施例中, 除非另外规定, 其中描述的合成和制备在惰性气氛下诸如氮气和 / 或氩气下进行。溶剂从商业来源购买和在使用之前一般进行干燥。除非另外规定, 试剂从商业来源购买。

实施例

[0203] 一般试验步骤和原料

[0204] 除非另外指出, 所有反应在惰性气氛下进行。所有玻璃器具在 100°C 烘箱中干燥 4 小时, 并且趁热放入惰性气氛手套箱 (干燥箱) 中。

[0205] 所有的溶剂从 Aldrich 作为无水级别购买, 并且在新活化的 5Å 分子筛上贮存。

[0206] A. 吡咯

[0207] 以下缩写用于在本文中使用的吡咯和吡啶配体: 2,4-二甲基吡咯 (2,4-DMP); 2,5-二甲基吡咯 (2,5-DMP 或 DMP); 2,5-二乙基吡咯 (2,5-DEP 或 DEP); 2,5-二苄基吡咯 (2,5-DBP 或 DBP); 2,5-二异丙基吡咯 (2,5-DIP 或 DIP); 吡啶 (Ind); 2-甲基吡啶 (2-MeInd); 和吡咯 (Pyr)。

[0208] 吡咯化合物 2,4-二甲基吡咯 (2,4-DMP)、吡啶和 2-甲基吡啶从 Aldrich 购买。吡啶 (RP > 99%) 和 2-甲基吡啶 (RP 98%) 在真空下在 110°C 干燥数小时而没有进一步纯化 (RP 是以 wt% 的报道纯度; MP 是以 wt% 测量的纯度)。2,4-二甲基吡咯 (2,4-DMP, RP 97%) 通过在氮气下蒸馏纯化 (bp = 165-167°C), 产生无色液体 (MP 99.5%)。

[0209] 其它吡咯配体诸如 2,5-二乙基吡咯 (2,5-DEP)、2,5-二苄基吡咯 (2,5-DBP) 和 2,5-二异丙基吡咯 (2,5-DIP) 由 Chemstep (Carbon-Blanc, 法国) 制备。2,5-DIP (RP > 95%) 作为无色液体 (MP 96.8%) 接收和没有进一步纯化就使用。2,5-DEP (RP > 97%) 在使用之前蒸馏 (MP 98.5%)。2,5-DBP (RP 82%) 作为橙色蜡状物质 (MP 82.2%) 接收和没有进一步纯化地使用。所有这三种新的 2,5-二烷基吡咯的身份通过 GC-MS 确定。

[0210] B. 催化剂制备

[0211] 催化剂溶液使用本文描述的标准步骤进行制备, 其中 TEA (三乙基铝) : DEAC (氯化二乙基铝) : 吡咯化合物 : Cr 的摩尔比标准化为 TEA : DEAC : 吡咯 : Cr = 11 : 8 : 3 : 1。无水、脱气的乙苯加入干燥箱中的干燥小瓶。纯三乙基铝 (TEA) 和纯氯化二乙基铝 (DEAC) 加入该小瓶中。混合内含物并使其静置 15 分钟。然后缓慢地加入选择的吡咯, 因为在多数情况下观察到气体发生。2-乙基己酸铬 (III) (在乙苯中 7.25wt% Cr) 用作过渡金属化合物, 在搅拌下缓慢加入至烷基铝 / 吡咯溶液。催化剂溶液通过加入适量的乙苯稀释至 5.6mgCr/mL, 以构成活性催化剂, 其以制备状态使用。对于基于 2,4-DMP、2-甲基吡啶和 2,5-DEP 的催化剂, 观察为橙色溶液, 这是典型的。2,5-DBP 最初产生橙色溶液, 但是在 24h 的期间中逐渐沉淀显著量的灰色固体。吡啶和吡咯都产生具有白色、蓬松固体的橙色溶液, 该固体通过过滤去除。2,5-DIP 产生很多量的黑色沉淀, 表明该催化剂溶液是相当不稳定的。

[0212] 实施例 1

[0213] 低聚反应

[0214] 在标准的选择性 1-己烯低聚反应条件下比较不同吡咯的催化性质的低聚反应研究如下。标准反应器是 1L 间歇式反应器, 低聚反应在 115-117°C、在 50psig H₂ 和根据乙烯吸收需要的 850psig 乙烯下进行 30 分钟运行时间, 使用在 450mL 环己烷中的 2.5mg Cr。该方法对于识别提供活性催化剂的各种取代的吡咯是有用的。

[0215] 实施例 2

[0216] 作为温度函数的 1-己烯产率

[0217] 选择的取代吡咯和它们的所述催化剂系统的活性进一步地被研究。具体地, 使用 2,5-二苄基吡咯 (2,5-DBP)、2,5-二甲基吡咯 (2,5-DMP)、吡咯自身和 2,5-二乙基吡咯 (2,5-DEP) 的催化剂系统被进一步研究它们的催化温度曲线, 其中它们的活性和产率作为温度的函数进行研究。图 1 图解使用以下吡咯制备的铬基催化剂系统的选择性 C6 产率 (gC6/gCr) 作为温度 (°C) 函数的图: 2,5-二甲基吡咯 (2,5-DMP); 2,5-二苄基吡咯 (2,5-DBP); 2,4-二甲基吡咯 (2,4-DMP); 吡咯; 和 2,5-二乙基吡咯 (2,5-DEP)。图 1 产率对温度数据在表 1 中列出。

[0218] 这些研究至少表明每个吡咯一般以它自身唯一的温度曲线为特征, 其可以容易地确定并且其可以用于建立最佳或期望的工作条件。一般而言, 温度依赖性研究也显示 2,5-二取代的吡咯基催化剂的产率比包含不是 2,5-二取代的吡咯的其它催化剂系统更剧烈

地受到温度变化影响。因此,非-2,5-二取代的吡咯一般而言具有更平坦的温度曲线。而且,2,5-DMP 和 2,5-DEP 比测试的其它吡咯化合物在低温显示高的产率。

[0219] 如在图 1 和表 1 中数据说明,比较各个催化剂系统在单个标准温度的产率的一个结果是可能产生不完整的比较印象。例如,在较高温度(130-135°C),2,5-DMP 和 2,5-DEP 催化剂系统提供有些可比较的结果(分别为 25,900gC6/gCr 和 22,828gC6/gCr),但是当在约 92-95°C 的它们各自的最高产率比较时,这种产率的差别扩大。在这些较低温度,2,5-DMP(99,460gC6/gCr,95°C)比相应的 2,5-DEP 催化剂系统(75,757gC6/gCr,92°C)多产大约 31%。

[0220] 实施例 3

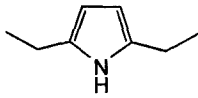
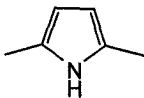
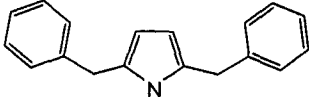
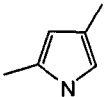

[0221] 作为吡咯取代的函数的 1-己烯产率

[0222] 表 2 和图 2 提供根据实施例 1 制备的催化剂系统的产率(gC6/gCr)的比较,其中催化剂系统包含示出的吡咯。在观察的最高产率处的温度也进行了显示。

[0223] 该实施例和图 2 的数据至少说明,2,5-二取代的吡咯提供比包含非 2,5-二取代的吡咯的催化剂一般具有更高产率的催化剂,非 2,5-二取代的吡咯也就是在 2- 和 5- 位不包括取代基的吡咯,不论吡咯中的其它取代基如何。一般而言,在从非取代的吡咯到 2- 或 5- 取代吡咯(例如,2,4-二甲基吡咯)、到原型的 2,5-二甲基吡咯,观察到催化产率增加。虽然在 2- 和 5- 位的一些空间位阻表现出是有用的,但是在这些位置体积太大的取代基降低或抑制了催化活性(比较 2,5-DMP 和 2,5-DEP 与 2,5-DIP 以及与 2,5-DBP)。

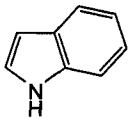
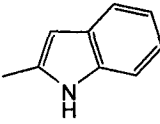
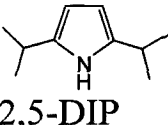
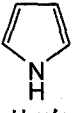
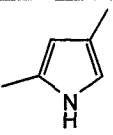
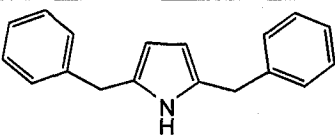
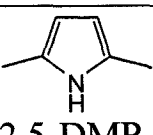
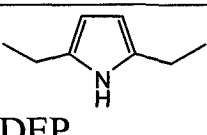
[0224] 表 1. 各种吡咯化合物的产率(gC6/gCr)对温度。这些数据在图 1 中图解。

[0225]

吡咯化合物	温度 (°C)	产率 (gC6/gCr)
 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
 吡咯	90	6,427
	115	6,138
	125	2,977

[0226] 表 2. 各种吡咯化合物的 1-己烯纯度 (总 C6 产物%) 和 C6 选择性 (总低聚产物%), 在观察的最高产率 (gC6/gCr) 的温度 (°C) 处报道, 使用根据实施例制备的催化剂。

[0227]

吡咯化合物	产率 (gC6/gCr)	温度 (°C)	1-己烯纯 度(系列 1)	C6 选择性 (系列 2)
 吲哚	789	115	95.21	93.1
 2-甲基吲哚	3,508	115	98.48	94.93
 2,5-DIP	3,631	115	98.89	94.57
 吡咯	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

[0228] 实施例 4

[0229] 作为吡咯取代的函数的 1-己烯纯度和选择性

[0230] 表 2 和图 2 数据也提供示出的吡咯化合物的在图 2 中显示为系列 1 的 1-己烯纯度 (总 C6 产物的 1-己烯%) 和在图 2 中显示为系列 2 的 C6 选择性 (总低聚化产物的 C6%)。这些数据在观察的最高产率 (gC6/gCr) 的温度 (°C) 处报道,其也在表 2 中显示,使用根据实施例制备的催化剂。

[0231] 图 2 和表 2 数据这是说明一般用 2,5-二取代的吡咯化合物在它们的最高测量催

化剂产率温度获得最高的 1-己烯纯度和 C6 选择性。如在图 2 中指出, 2,5-DMP、2,5-DEP、2,5-DIP 和 2,5-DBP 以及其它诸如 2-MeInd 表现出提供选择性和纯度的良好组合。图 2 没有示出的是这些各个催化剂的产率的值。通过比较图 2 数据与图 1 图, 可以观察到 2,5-DMP 和 2,5-DEP 的益处, 并且进一步观察到用 2,5-DEP 比 2,5-DMP 获得显著提高的选择性。

[0232] 图 3 至少说明, 纯度的三个最低值与包含非 2,5-二取代吡咯的催化剂系统有关, 具体地为吡咯、吡咯和 2,4-二甲基吡咯 (2,4-DMP), 其每一个提供 < 96.5% 的纯度。

[0233] 实施例 5

[0234] 作为吡咯基或吡咯基催化剂系统的函数的 1-己烯产率

[0235] 进行另外的试验以评估使用稠环化合物诸如吡咯或取代吡咯作为催化剂系统中包含氮的化合物的可能影响。比较在完全相同条件下制备的催化剂系统的产率, 不同的只是吡咯或吡咯化合物。

[0236] 2-甲基-3-乙基-5-甲基吡咯 (21,700gC6/gCr) 和 2-甲基吡咯 (3,500gC6/gCr) 以类似的取代模式、类似空间位阻为特征, 然而它们产率的不同超过 600%。而且, 吡咯 (800gC6/gCr) 产生比吡咯催化剂 (6,400gC6/gCr) 几乎低一个数量级的产率。如同与 2,5-二乙基吡咯 (75,800gC6/gCr) 相比, 这些数据可以与 2,5-二苄基吡咯 (23,400gC6/gCr) 的产率比较, 虽然增加的空间效应在该观察的产率中可能起作用。

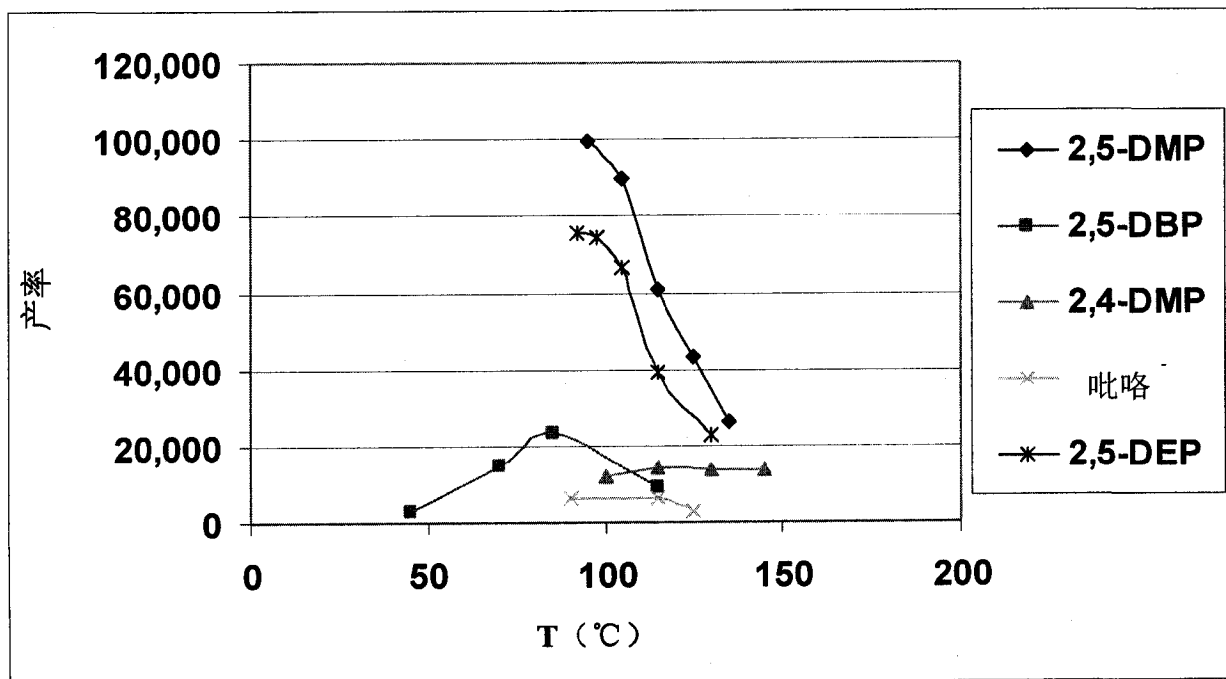


图 1

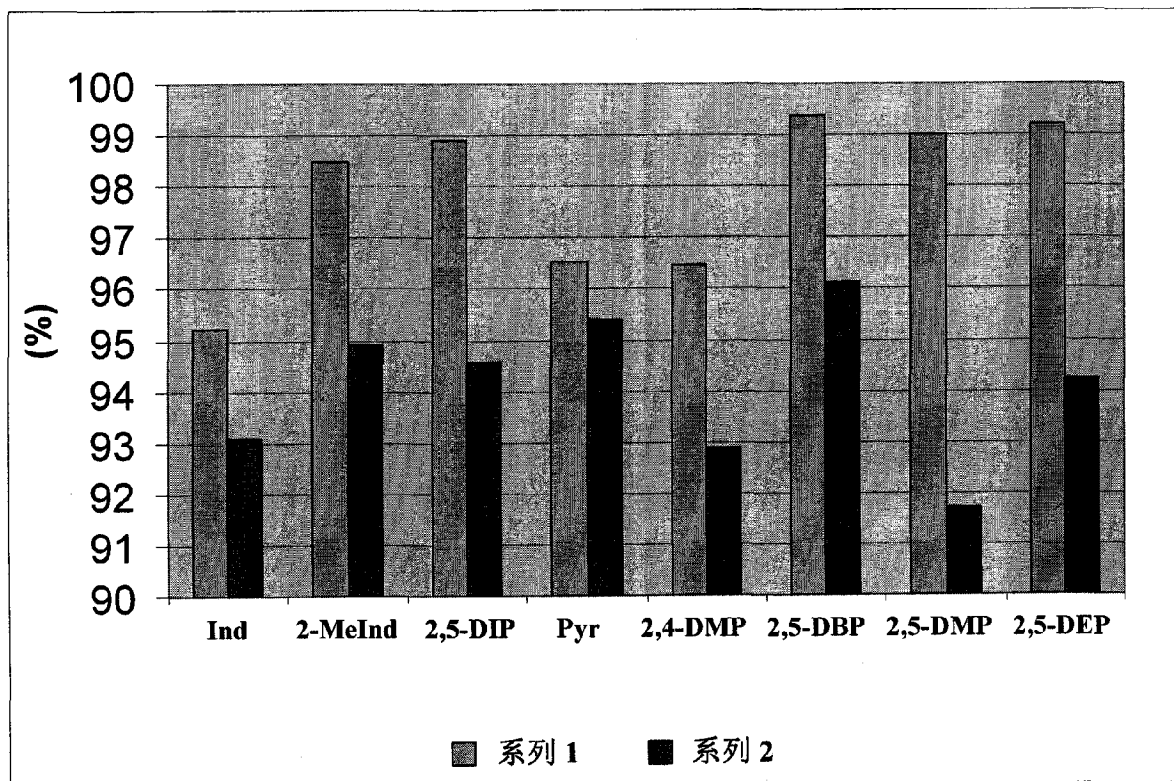


图 2