

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101855015 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200880115445. 7

(22) 申请日 2008. 11. 05

(30) 优先权数据

07023013. 1 2007. 11. 28 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/009305 2008. 11. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/068157 EN 2009. 06. 04

(73) 专利权人 林德股份公司

地址 德国慕尼黑

专利权人 沙特基础工业公司

(72) 发明人 V·阿里耶夫 M·H·阿尔哈茨米

F·莫萨 P·M·弗里茨 H·博尔特

A·沃尔 W·穆勒 F·温克勒

A·韦莱恩霍费尔 U·罗森塔尔

B·H·穆勒 M·哈普科

N·泊依勒克

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 钟守期 唐铁军

(51) Int. Cl.

B01J 31/18(2006. 01)

B01J 31/14(2006. 01)

C07C 2/36(2006. 01)

C07F 9/46(2006. 01)

审查员 尹俊峰

权利要求书3页 说明书7页

(54) 发明名称

催化剂组合物以及乙烯低聚的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂组合物,所述组合物包括:(a)一种双核铬(II)配合物;(b)一种具有通式(A)R₁R₂P-N(R₃)-P(R₄)-N(R₅)-H或通式(B):R₁R₂P-N(R₃)-P(R₄)-N(R₅)-PR₆R₇的配体,其中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆和R₇独立地选自卤素、氨基、三甲代甲硅烷基、C₁-C₁₀-烷基、芳基和取代的芳基,其中所述PNPN-或PNPNP-单元任选地为环状系统的一部分;以及(c)一种活化剂或助催化剂,本发明还涉及一种用于乙烯低聚的方法。

CN 101855015 B

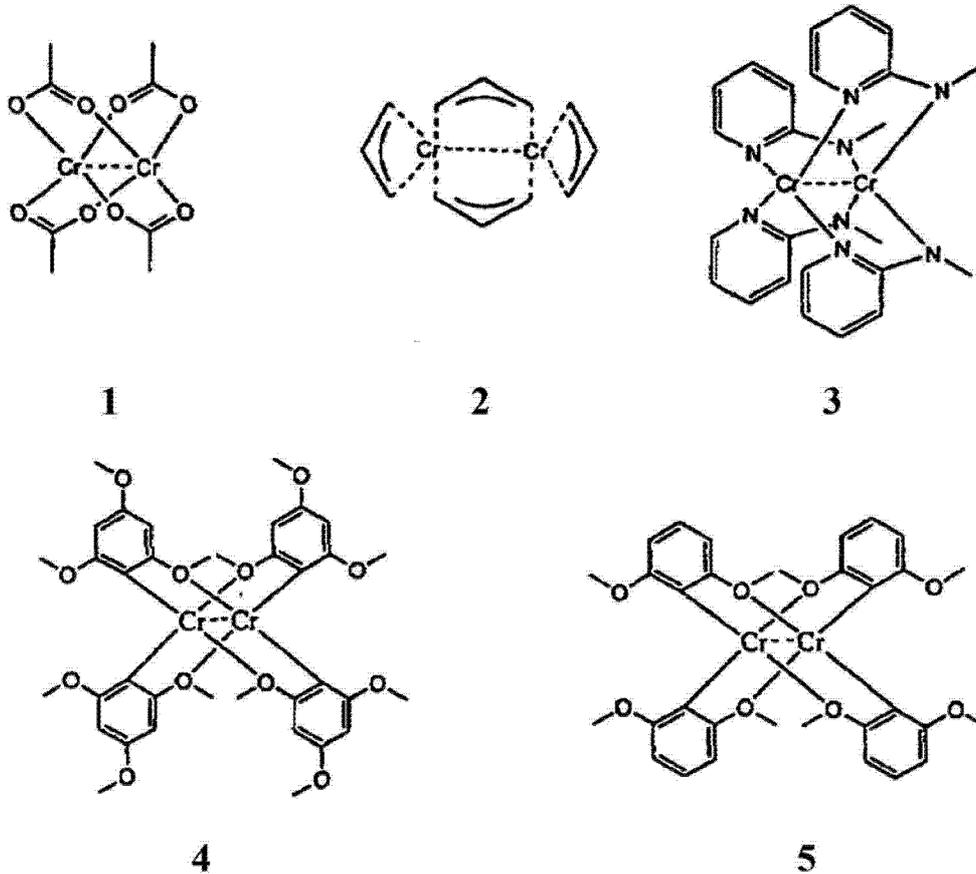
1. 一种催化剂组合物,包括:
 - (a) 一种双核铬(II)配合物;
 - (b) 一种具有下述通式(A)或(B)的配体,
 - (A) $:R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$
 - (B) $:R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$,

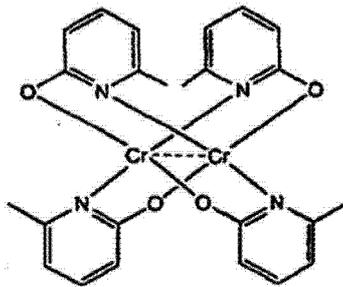
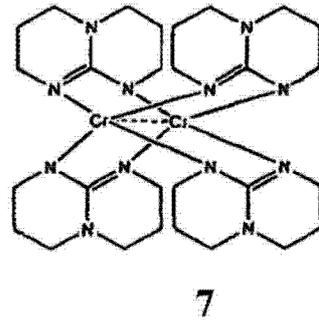
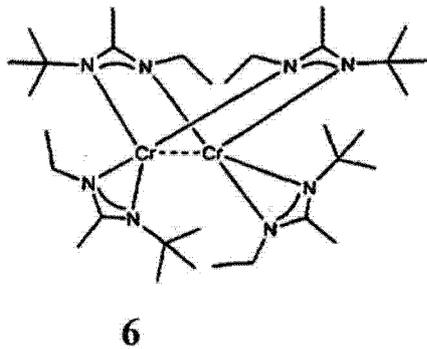
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 独立地选自 C_1 - C_{10} -烷基、芳基和取代的芳基,其中所述 PNP- 或 PNP- 单元任选地为环状系统的一部分;以及

- (c) 一种活化剂或助催化剂。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述铬配合物具有 Cr-Cr 键或两个铬中心通过一个桥连配体相连接。

3. 前述权利要求中任一项的催化剂组合物,其中所述双核铬配合物选自:





4. 权利要求 1 或 2 的催化剂组合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、苯甲基、甲苯基和二甲苯基。

5. 权利要求 1 或 2 的催化剂组合物, 其中所述活化剂或助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三氯化乙基铝、氯化二乙基铝、二氯化乙基铝、甲基铝氧烷, 或它们的混合物。

6. 权利要求 1 或 2 的催化剂组合物, 其中所述配体选自 $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(CH_3)-N(i-Pr)-H$ 、 $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H$ 、 $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(Ph)-H$ 、 $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(叔丁基)-H$ 和 $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(CH(CH_3)(Ph))-H$ 。

7. 权利要求 1 或 2 的催化剂组合物, 还包括一种溶剂。

8. 权利要求 7 的催化剂组合物, 其中所述溶剂选自: 芳香烃类、直链脂族烃和环状脂族烃、直链烯烃和醚类, 或其混合物。

9. 权利要求 8 的催化剂组合物, 其中所述溶剂选自甲苯、苯、乙基苯、异丙基苯、二甲苯、均三甲苯、己烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷、己烯、庚烯、辛烯、乙醚或四氢呋喃, 或其混合物。

10. 权利要求 9 的催化剂组合物, 其中所述溶剂为甲苯。

11. 一种用于乙烯低聚的方法, 包括: 向反应器中的气相乙烯中加入权利要求 1 至 10 中任一项的催化剂组合物, 并在 20 至 100°C 的温度下进行低聚反应。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述低聚反应在 1 至 200 巴的压力下进行。

13. 权利要求 12 的方法, 其中所述低聚反应在 10 至 50 巴的压力下进行。

14. 权利要求 11 至 13 中任一项的方法, 其中所述方法连续实施。

15. 权利要求 11 至 13 中任一项的方法, 其中平均停留时间为 10 分钟至 20 小时。

16. 权利要求 15 的方法, 其中平均停留时间为 1 至 4 小时。

17. 催化剂组合物,可通过将至少下述组分混合而获得:

- (a) 一种双核铬(II)配合物;
- (b) 一种具有下述通式(A)或(B)的配体,
 - (A) $:R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$
 - (B) $:R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$,

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 独立地选自 C_1 - C_{10} -烷基、芳基和取代的芳基,其中所述 PNP- 或 PNP- 单元任选地为环状系统的一部分;以及

- (c) 一种活化剂或助催化剂。

催化剂组合物以及乙烯低聚的方法

[0001] 本发明涉及一种催化剂组合物和一种乙烯低聚的方法。

[0002] 线型 α -烯烃 (LAO) 是用于制造洗涤剂、合成润滑剂、共聚物、醇类增塑剂和许多其他重要产品的非常有用的中间体。通过乙烯低聚而制备的所述 LAO 有数个生产商, 例如 SHELL、BP、SABIC、AMOCO、CHEVRON PHILIPS 等等。但是所有上述金属催化的乙烯低聚方法中都存在的一个固有问题是 LAO 混合物的产生呈现数学分布 (Schulz-Flory 分布或泊松分布), 这使得产物难以分离并且其组成通常难以满足市场的需要。为了解决这一技术上和经济上不令人满意的现状, 人们深切关注于克服技术局限并将非选择性的乙烯低聚反应改进为选择性更高的反应方法。最近, 这些活动主要集中于将乙烯选择性地三聚为 1-己烯 (综述 :D. H. Morgan 等人 J. Organomet. Chem. 2004, 689, 3641 ;以及其中所引用的参考文献) 以及将乙烯选择性地四聚为 1-辛烯 (最近的综述 :D. Wass, Dalton Trans. 2007, 816)。

[0003] 目前用于将乙烯三聚为 1-己烯和将其四聚为 1-辛烯的一些专利是已知的。这些专利文献中大多数使用了不同的铬预催化剂以及宽范围的一系列不同的配体体系和活化剂 (例如主族金属烷基化合物) 的结合。

[0004] 现有技术中含有铬化合物、有机铝活化剂和不同的配体的铬基乙烯三聚催化剂记载于例如下列专利公布文本中 :美国专利 4, 668, 838、EP 0668 105、美国专利 5, 750, 817、美国专利 6, 031, 145、美国专利 5, 811, 681、EP 537609、EP 1574492、US 2004783429、WO 2005039758、FR 2833191、US 2002035029、WO 2002004119、WO 2001083447 和 EP 1110930。其中要求保护了多种螯合和非螯合的供体配体, 以及大量的 Cr(III) 前体配合物。在 WO 2003004158 中, 除了已经有记载的和已被使用的 Cr(III) 配合物之外, 还要求保护了连同取代的环戊二烯一起的 Cr(II) 配合物例如乙酸铬(II) 作为合适的配体体系。在 WO 2003053891 中, 也要求保护 Cr(II) 配合物, 例如, 乙酸铬(II)。所要求保护的配体为双(2-二苯基膦基-乙基)胺及其衍生物。

[0005] 现有技术中已知的乙烯四聚催化剂包括许多不同的过渡金属化合物、有机铝活化剂或不同的配体, 它们均以与用于三聚方法的相同或轻微改变的形式使用。关于四聚的专利有 :美国专利 No. 6, 184, 428、美国专利 No. 3, 676, 523、德国专利 14 43 927、美国专利 No. 3, 906, 053、WO2005/086251、WO 2006108803、WO 2006099053、WO 2007057455、WO 2007057458 和 WO 2007088329。在这些专利的大多数中, 所得到的烯烃混合物中含有不超过 25 重量%的 1-辛烯。在一些最近的申请中, 要求保护仅连同 Cr(III) 配合物一起的不同的 PNP 供体配体和类似的螯合供体配体 (WO 2004/056478 和 WO 2004/056479)。这些申请首次证实了 :在乙烯低聚的过程中, 可以高选择性地生成 1-辛烯 (最多达 70 质量%) 并且同时能够显著减少 1-己烯的产生。已指出所形成的九元环系统 (chromacyclononane) 是以 70 质量%的选择性由乙烯选择性四聚生成 1-辛烯的原因。

[0006] 公知的选择性乙烯三聚和四聚催化剂以及方法仍存在一些缺陷。由于存在副反应通道而生成副产物, 使得所述催化剂对于所需产物 1-己烯和 / 或 1-辛烯仅表现出较低的选择性。此外, 所获得产物的纯度也有限, 即由于异构化作用和支链烯烃的形成等原因, 使得特异性的 C_6 - 或 C_8 - 切割内的选择性不高。另外, 还检测到形成了蜡, 即检测到形成了重

质的、长链的、高碳原子数的产物。另外，聚合物（聚乙烯、支链的和 / 或交联的聚乙烯）的形成确实会导致产率的明显下降并污染设备。另外还必须提及的是，现有技术中的方法仅表现出较低的转换率和催化剂活性，使得每千克产物的成本很高。制备现有技术中催化剂和配体的成本通常很高。配体通常难以合成，导致可得性较差并且催化剂的成本很高。痕量杂质就可能严重影响催化剂的效力，并且在工业环境下通常很难控制催化剂的组分。现有技术的方法经常需要苛刻的反应条件，即高温和高压，从而导致设备投入、维护和能耗的成本都很高。最后一点，助催化剂 / 活化剂的成本预计也会很高。

[0007] 因此，本发明的一个目的是克服现有技术中的缺陷，并提供一种这样的催化剂组合物，其在乙烯低聚中表现出改进的选择性和纯度，不生成蜡或聚合物，还表现出相当改进的转换率，而且制备催化剂和配体的成本也适当。

[0008] 此外，还提供了用于乙烯低聚的方法。

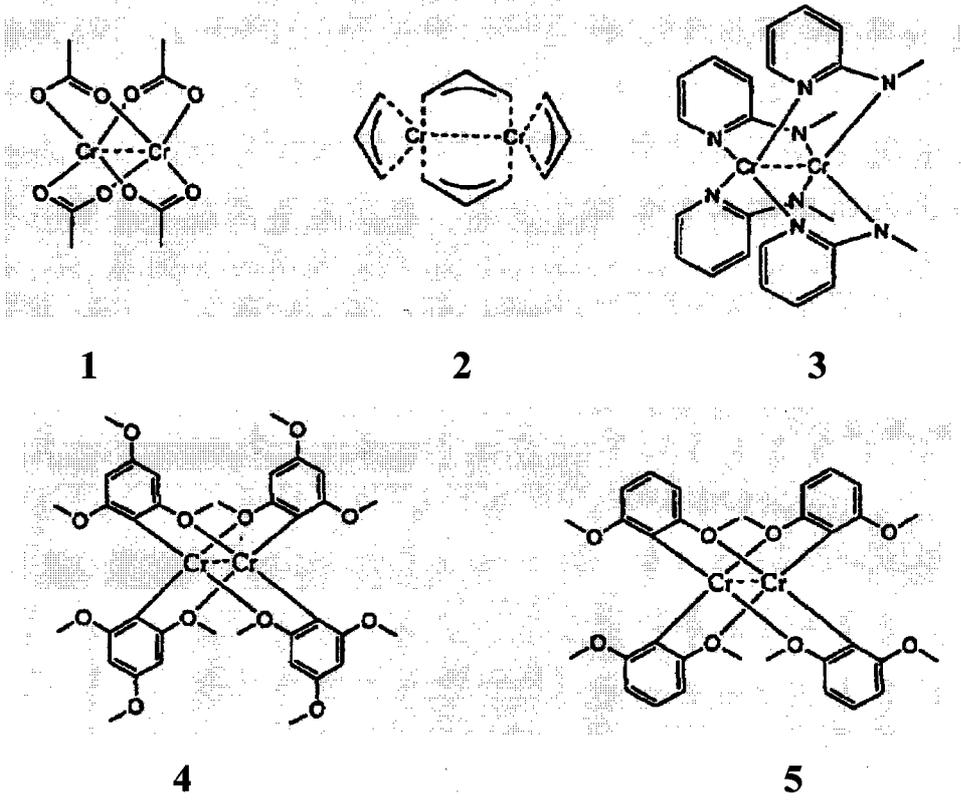
[0009] 本发明的第一个目的通过下述催化剂组合物实现，所述催化剂组合物包括：(a) 一种双核铬(II)配合物；(b) 一种具有通式(A) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 或(B) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$ 的配体，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 独立地选自卤素、氨基、三甲代甲硅烷基、 C_1 - C_{10} -烷基、芳基和取代的芳基，其中所述PNPN-或PNPNP-单元任选地为环状系统的一部分；以及(c) 一种活化剂或助催化剂。

[0010] 应该理解，(A)和(B)的任何环状衍生物均可被用作配体，其中所述PNPN-单元(结构(A))或PNPNP-单元(结构(B))中的至少一个P原子或N原子为环成员，所述环由结构(A)或(B)的一种或多种组分化合物通过取代而形成，即通过以下方式形成：从每个组分化合物中形式上消去两个完整的 R_1 - R_7 基团(如所定义)或H，或者从两个 R_1 - R_7 基团之一(如上定义)中消去一个原子或一个完整的 R_1 - R_7 基团(如所定义)或H，并且从另一个 R_1 - R_7 基团(如所定义)中消去一个原子；并将形式上这样产生的价态不饱和的位点在每个组分化合物中用一个共价键相连接，从而在给定位点提供与原始的化合物中价态相同的化合价。

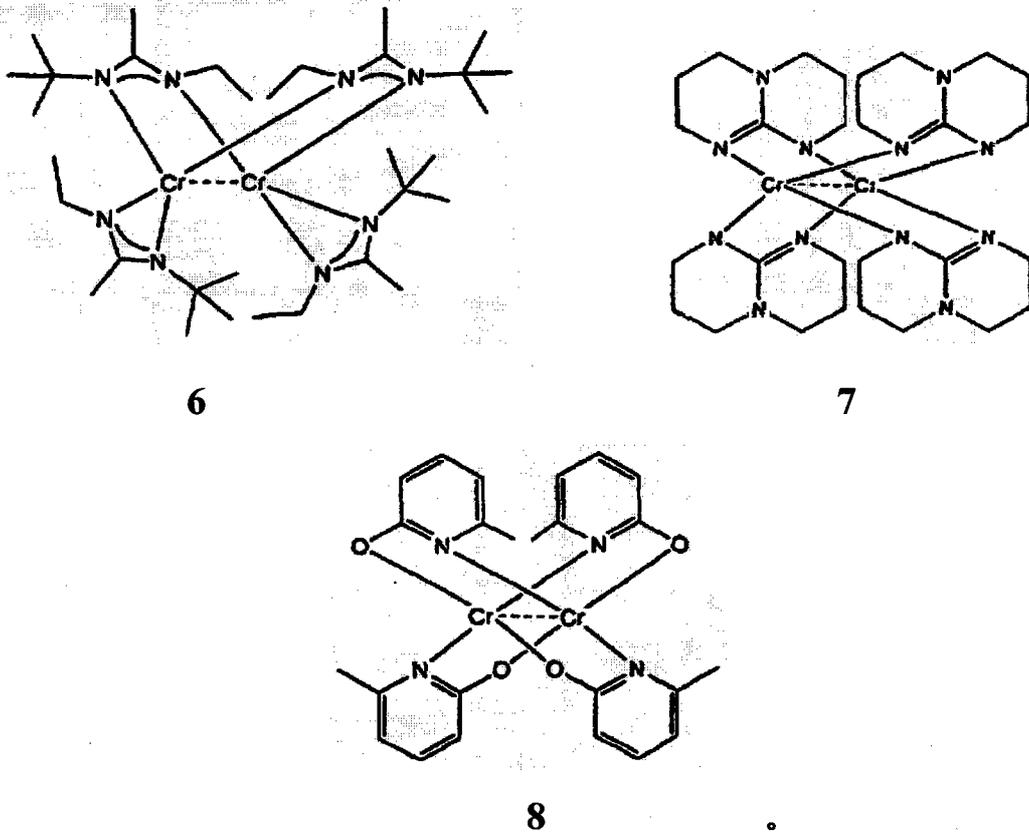
[0011] 优选地，所述铬配合物具有Cr-Cr键或两个铬中心通过一个桥连配体相连接。

[0012] 最优选地，所述双核铬配合物选自：

[0013]



[0014]



[0015] 在一种实施方案中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 选自氯、氨基、三甲代甲硅烷基、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、苯甲基、甲苯基和二甲苯基。

[0016] 在另一种实施方案中, 所述活化剂或助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基

铝、三异丁基铝、三氯化乙基铝、氯化二乙基铝、二氯化乙基铝、甲基铝氧烷 (MAO), 或它们的混合物。

[0017] 所述配体可选自: $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{H}$ 、

[0018] $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{H}$ 、 $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{Ph})-\text{H}$ 、

[0019] $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{叔丁基})-\text{H}$ 和

[0020] $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph}))-\text{H}$ 。

[0021] 优选地, 所述催化剂组合物包括溶剂, 所述溶剂可选自: 芳香烃类、直链和环状脂族烃、直链烯烃和醚类, 优选甲苯、苯、乙基苯、异丙基苯、二甲苯、均三甲苯、己烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷、己烯、庚烯、辛烯、乙醚或四氢呋喃, 或其混合物, 最优选甲苯。

[0022] 本发明的第二个目的通过下述用于乙烯低聚的方法实现, 所述方法包括: 向反应器中的气相乙烯中加入本发明的催化剂组合物并进行低聚反应。

[0023] 优选地, 所述低聚反应在 1 至 200 巴、优选 10 至 50 巴的压力下进行。

[0024] 还优选地, 所述低聚反应在 10 至 200°C、优选在 20 至 100°C 的温度下进行。

[0025] 在一种实施方案中, 所述方法连续、半连续地或不连续地实施。

[0026] 平均停留时间可为 10 分钟至 20 小时、优选地为 1 至 4 小时。

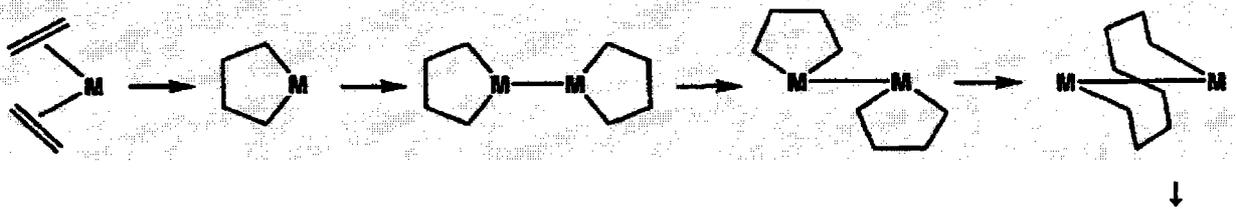
[0027] 最优选地, 所述方法为一种三聚或四聚方法。

[0028] 出人意料地, 已发现使用本发明的催化剂组合物进行乙烯低聚反应能够避免 LAO 产物的宽分布, 并使得能够选择性地制备经济上最想要的产物, 即 1-己烯和 1-辛烯。本发明的方法实现了前所未有的高选择性、高纯度和足够高的活性/转换率频率。

[0029] 本发明基于下述事实: 使用双核过渡金属配合物、而非单核过渡金属配合物能够更有效地使乙烯选择性四聚为 1-辛烯以及三聚为 1-己烯, 其机理分别涉及单核金属环壬烷和金属环庚烷。

[0030] 不拘囿于任何理论, 现认为对于四聚反应中使用一种双核铬配合物提出以下机理: 其中所述反应经由金属环戊烷进行, 所述金属环戊烷的 C_4 -链二聚形成金属中心之间的饱和 C_8 -链, 如以下路线所示:

[0031]

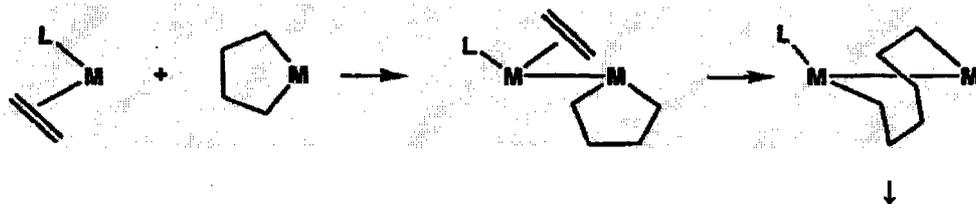


[0032] 1-辛烯

[0033] 上述机理的特征在于一种新的由铬 (II) 经铬 (I) 还原为铬 (0)、从而生成 1-辛烯的双核还原消去原理。

[0034] 可以通过合适的配体调节本发明的催化剂组合物, 使其符合新的双核还原消去原理, 其中使用中性配体时使得由铬 (0) 经铬 (I) 还原为铬 (0), 或者在使用阴离子配体时使得由铬 (I)/(II) 经铬 (II)/(I) 还原为铬 (I)/(0), 从而选择性地生成 1-己烯:

[0035]



[0036] 1-己烯

[0037] 此外,出人意料地,还发现通过使用另外的NH(异丙基)单元对三齿配体例如((苯基)₂P-N(异丙基)-P(苯基)₂)进行修饰,可以生成四齿配体(((苯基)₂PN(异丙基)P(苯基)NH(异丙基))).在催化剂组合物中使用上述三齿配体可以高选择性地进行了乙烯四聚,而在催化剂组合物中使用上述四齿配体可以根据取代基而高选择性地进行了乙烯三聚或四聚,如下文的实施例部分还将示出的。

[0038] 换言之,本发明的方法能够以高周转率和高选择性生产1-辛烯和1-己烯。使用特异性配体,可以容易地实现从1-辛烯至1-己烯的转化。此外,还能获得高的再现性,例如,所述催化体系针对杂质的干扰和生产条件波动而言很稳定。蜡和聚合物的生成被显著地抑制。而且,在本发明的方法中可以使用温和的反应条件,使得工业级设备的投入降低,并且能耗和运行成本也降低。

[0039] 本发明的其他优势和特点将通过下述基于实施例的详细描述明示。

[0040] 可用于本发明催化剂组合物中的配体可以按照下述方法制备:

[0041] Ph₂PN(i-Pr)PMeNH(i-Pr)的制备:在0°C下,将2.21g的Ph₂PCl(10mmol)缓慢地加入至含有1.62g MeP(NH(i-Pr))₂(10mmol)(Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 12, 2355-68)和5ml三乙胺在15ml甲苯中的混合物中。将所得溶液在室温下再搅拌2小时,然后过滤以除去胺的盐酸盐。真空蒸发掉可挥发的化合物后得到粘稠的油状物。产率:80%

[0042] ³¹P-NMR(C₆D₆); 33.7, 57.6(宽)

[0043] 使用双核配合物的三聚

[0044] 实施例1:

[0045] 使用{[(i-Pr)₂N]Cr[μ-(i-Pr)₂N]}₂、((苯基)₂PN(异丙基)P(苯基)NH(异丙基))和三乙基铝进行乙烯三聚

[0046] 向一个装备有汲取管、温度计套管、气体吸入式搅拌器(gasentrainment stirrer)、冷却旋管以及温度、压力和搅拌速度控制单元(都连接到数据采集系统)的300ml压力反应器中充入干燥的氩气并装入100ml无水甲苯。然后在氩气层下将含有81.7mg(0.2mmol)的((苯基)₂PN(异丙基)P(苯基)NH(异丙基))的10ml甲苯溶液与65.6mg{[(i-Pr)₂N]Cr[μ-(i-Pr)₂N]}₂(0.13mmol)相混合。然后在稳定的氩气流下,将该催化剂溶液转移至反应器中,并加入3.6ml的1.9mol/l的三乙基铝溶于甲苯的溶液。

[0047] 密封反应器,用30巴压力的干燥乙烯对其进行加压并加热至50°C。在以1200rpm进行搅拌的同时,使用数据采集系统和电子天平通过对乙烯压力缸不断称重来监测乙烯的消耗。在停留时间达到120分钟后,通过乙烯的压力将反应器中的全部液相转移至一个盛有约100ml水的玻璃容器中以终止液相中的反应。反应器中液面上空间中的全部气相都通过校准的气量计进行定量,并然后定量收集至一个清洁且排空的气袋中。

[0048] 分离的液态有机相后,称重测定其总质量。随后,通过GC/FID分别分析该有机相

的组成。基于测得的数据,关闭质量天平,并测定总产率和选择性。本实施例的产物分布总结于表 1。

[0049] 比较实施例 2:

[0050] 使用 $\text{CrCl}_3(\text{四氢呋喃})_3$ 、 $((\text{苯基})_2\text{PN}(\text{异丙基})\text{P}(\text{苯基})\text{NH}(\text{异丙基}))$ 和三乙基铝的乙烯三聚

[0051] 与实施例 1 类似地,向一个 300ml 压力反应器中装入 100ml 无水甲苯。在氩气层下将 81.7mg(0.2mmol) 的 $((\text{苯基})_2\text{PN}(\text{异丙基})\text{P}(\text{苯基})\text{NH}(\text{异丙基}))$ 的 10ml 甲苯溶液与 50.0mg(0.13mmol) 的 $\text{CrCl}_3(\text{四氢呋喃})_3$ 相混合。将该催化剂溶液转移至反应器中,并加入 3.6ml 的 1.9mol/l 的三乙基铝溶于甲苯的溶液。密封反应器,用 30 巴压力的干燥乙烯对其加压并加热至 50°C。在 1200rpm 的搅拌下当停留时间达到 120 分钟后,对反应混合物如上所述地进行后处理(work up)并进行分析。本实施例的产物分布总结于表 1。

[0052] 比较显示出双核配合物具有较高活性。

[0053] 表 1. 乙烯三聚试验

[0054]

实施例	活性 (kg 产物 /g 铬)	C_6 产率 (重量%)	C_8 产率 (重量%)	C_6 中的 1-己烯
1	145	88	1	99.0
2	34	89	1	99.0

[0055] 使用双核化合物进行的四聚

[0056] 实施例 3:

[0057] 使用 $\{[(i\text{-Pr})_2\text{N}]\text{Cr}[\mu\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{N}]\}_2$ 、 $((\text{苯基})_2\text{PN}(\text{异丙基})\text{P}(\text{甲基})\text{NH}(\text{异丙基}))$ 和三乙基铝的乙烯四聚

[0058] 与实施例 1 类似地,向一个 300ml 压力反应器中装入 100ml 无水甲苯,69.3mg 的 $((\text{苯基})_2\text{PN}(\text{异丙基})\text{P}(\text{甲基})\text{NH}(\text{异丙基}))$ (0.2mmol) 的 10ml 甲苯溶液以及 65.6mg 的 $\{[(i\text{-Pr})_2\text{N}]\text{Cr}[\mu\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{N}]\}_2$ (0.13mmol)。在加入 3.6ml 的 1.9M 的三乙基铝溶于甲苯的溶液后,密封反应器,用 30 巴压力的干燥乙烯对其加压并加热至 50°C。在 1200rpm 的搅拌下当停留时间达到 120 分钟后,对反应混合物如上所述地进行后处理并进行分析。本实施例的产物分布总结于表 2。

[0059] 比较实施例 4:

[0060] 使用 $\text{CrCl}_3(\text{四氢呋喃})_3$ 、 $((\text{苯基})_2\text{PN}(\text{异丙基})\text{P}(\text{甲基})\text{NH}(\text{异丙基}))$ 和三乙基铝的乙烯低聚

[0061] 与实施例 1 类似地,向一个 300ml 压力反应器中装入 100ml 无水甲苯,69.3mg 的 $((\text{苯基})_2\text{PN}(\text{异丙基})\text{P}(\text{甲基})\text{NH}(\text{异丙基}))$ (0.2mmol) 的 10ml 甲苯溶液以及 50.0mg 的 $\text{CrCl}_3(\text{四氢呋喃})_3$ (0.13mmol)。在加入 3.6ml 的 1.9M 的三乙基铝溶于甲苯的溶液后,密封反应器,用 30 巴压力的干燥乙烯对其加压并加热至 50°C。在 1200rpm 的搅拌下当停留时间达到 120 分钟后,对反应混合物如上所述地进行后处理并进行分析。本实施例的产物分布

总结于表 2, 该分布符合 Schulz-Flory 分布。

[0062] 表 2. 乙烯四聚试验

[0063]

实施例	活性 (kg 产物 /g 铬)	C ₆ 产率 (重量%)	C ₈ 产率 (重量%)	C ₆ 中的 1- 己烯	C ₈ 中的 1- 辛烯
3	21	8	82	98.0	98.0
4	33	30	28	98.0	98.0

[0064] 从以上实施例可以看出, 通过改变所述催化剂组合中所使用的配体, 可以容易地实现从三聚 (实施例 1 和 2) 到四聚 (实施例 3) 的转换。而且, 通过使用双核铬 (II) 配合物, 可以使非选择性的低聚 (实施例 4) 容易地转换为四聚 (实施例 3)。

[0065] 上述说明书和权利要求中公开的特征可以独立使用, 也可以以其任意方式组合, 从而以多种方式实施本发明。