



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 694**

51 Int. Cl.:
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)
C07C 2/36 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
C07C 2/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03813854 .1**
96 Fecha de presentación : **19.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1581342**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.10.2005**

54

Título: **Tetramerización de olefinas.**

30

Prioridad: **20.12.2002 ZA 02/0339**
20.12.2002 US 435405 P
13.06.2003 ZA 03/4632
13.06.2003 US 478379 P
06.10.2003 ZA 03/7774
06.10.2003 US 509309 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.04.2011

73

Titular/es: **SASOL TECHNOLOGY (Pty) Ltd.**
1 Sturdee Avenue, Rosebank
2196 Johannesburg, ZA

72

Inventor/es: **Blann, Kevin;**
Bollmann, Annette;
Dixon, John Thomas;
Neveling, Arno;
Morgan, David Hedley;
Maumela, Hulisani;
Killian, Esna;
Hess, Fiona Millicent;
Otto, Stefanus;
Pepler, Lana;
Mahomed, Hamdani Ahmed y
Overett, Matthew James

74

Agente: **González Palmero, Fe**

ES 2 357 694 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tetramerización de olefinas.

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un procedimiento de tetramerización de olefinas, a un sistema de catalizador para la tetramerización de olefinas y a la identificación y al uso de ligandos para un sistema de catalizador para la tetramerización de olefinas.

Antecedentes de la invención

10 Esta invención define un procedimiento y sistema de catalizador que facilita la producción de 1-octeno con alta selectividad, mientras que evita la producción conjunta de cantidades significativas de butenos, otros isómeros de octeno, oligómeros superiores específicos y polietileno. El sistema de catalizador puede usarse también para la tetramerización de otras olefinas, especialmente α (alfa) olefinas.

15 A pesar del valor bien conocido del 1-octeno, la técnica no enseña un procedimiento satisfactorio comercialmente para la tetramerización de etileno para producir 1-octeno selectivamente. Las tecnologías de oligomerización de etileno convencionales producen una serie de α -olefinas que siguen una distribución del producto de Schulz-Flory o Poisson. Por definición, estas distribuciones matemáticas limitan el % en masa del tetrámero que puede formarse y realizan una distribución de productos. En este sentido, se conoce de la técnica anterior (patente estadounidense 6.184.428) que un catalizador de níquel que comprende un ligando quelante, preferiblemente ácido 2-difenilfosfinobenzoico (DPPBA), un precursor de níquel, preferiblemente $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y un activador del catalizador, preferiblemente tetrafenilborato de sodio, cataliza la oligomerización de etileno para producir una mezcla de olefinas lineales que contienen 1-octeno. Se reivindica que la selectividad hacia α -olefinas C_8 lineales es del 19%. De manera similar, se notifica que el proceso para olefinas superiores de Shell (Proceso SHOP, patentes estadounidenses 3.676.523 y 3.635.937) que usa un sistema de catalizador similar produce normalmente un 11% en masa de 1-octeno en su mezcla de productos (Chem Systems PERP informes 90-1, 93-6 y 94/95S12).

25 También se usan comercialmente tecnologías de tipo Ziegler basadas en catalizadores de trietilaluminio, desarrollados independientemente por la empresa Gulf Oil Chemicals Company (Chevron, por ejemplo patente alemana 1.443.927) y la Etyl Corporation (BP/Amoco, por ejemplo patente estadounidense 3.906.053), para oligomerizar etileno para dar mezclas de olefinas que según se informa contienen el 13-25% en masa de 1-octeno (Chem Systems PERP informes 90-1, 93-6 y 94/95S12).

30 La técnica anterior también enseña que los catalizadores a base de cromo que contienen ligandos heteroatómicos con heteroátomos tanto de fósforo como de nitrógeno catalizan selectivamente la trimerización de etileno para dar 1-hexeno. Los ejemplos de tales ligandos heteroatómicos para la trimerización de etileno incluyen bis(2-dietilfosfino-etil)amina (documento WO 03/053891, por el presente documento incorporado completamente en el presente documento por medio de referencia) así como (o-metoxifenil)₂PN(metil)P(o-metoxifenilo)₂ (documento WO 02/04119), por el presente documento incorporado completamente en el presente documento por medio de referencia). Estos dos procedimientos y sistemas de catalizador son muy específicos para la producción de 1-hexeno y sólo producen 1-octeno como una impureza (normalmente menos del 3% en masa de la mezcla de productos tal como se dio a conocer por el documento WO 02/04119). Los heteroátomos de fósforo de coordinación en (o-metoxifenil)₂PN (metil)P(o-metoxifenilo)₂ (documento WO 02/04119), están separados por un átomo de nitrógeno. Se cree que el átomo de nitrógeno no coordina con el cromo al menos en ausencia de un activador, y que sin ningún átomo donador de electrones adicional en el ligando, éste es un sistema bidentado. Además se expone que los sustituyentes polares, o donadores de electrones en la posición orto de los grupos fenilo ayudan a formar un sistema tridentado, que se cree generalmente que mejora la selectividad hacia la formación de 1-hexeno (véase Chem. Commun., 2002, 858-859: "Esto ha llevado a realizar la hipótesis de que el potencial de los grupos orto-metoxilo para actuar como donadores colgantes y aumentar la saturación de coordinación del centro de cromo es un factor importante"). El documento WO 02/04119 (ejemplo 16) enseña la producción de octenos usando un procedimiento de trimerización de olefinas y un sistema de catalizador. En este caso, 1-buteno se trimerizó conjuntamente con dos moléculas de etileno dando el 30% de octenos. Sin embargo, la naturaleza de estos octenos no se ha dado a conocer y el solicitante cree que consisten en una mezcla de octenos lineales y ramificados.

45 La técnica anterior enseña que no pueden alcanzarse altas selectividades de 1-octeno puesto que es improbable que se produzca la expansión del producto intermedio de reacción de metalacido de siete miembros generalmente aceptado para la trimerización de etileno (Chem. Commun., 1989, 674) para dar un metalacido de nueve (Organometallics, 2003, 22, 2564; Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42 (7), 808). Se expone que el anillo de nueve miembros es el anillo de tamaño medio menos favorecido y por tanto debe desfavorecerse en relación con el anillo de siete miembros (Organometallics, 2003, 22, 2564). Además, los mismos autores afirman también que, "si se forma un anillo de siete miembros, sería más probable que creciera hasta un anillo de once o trece miembros. En otras palabras, nunca se esperaría mucho octeno, pero la formación de algo de dodecenos o decenos (lineal) sería más razonable".

A pesar de la enseñanza de lo contrario, el solicitante ha descubierto ahora un procedimiento para producir selectivamente una olefina tetramerizada. El solicitante ha descubierto además que catalizadores a base de cromo

que contienen ligandos heteroatómicos mixtos con heteroátomos tanto de fósforo como de nitrógeno, sin ningún sustituyente polar en los grupos hidrocarbilo o heterohidrocarbilo en el átomo de fósforo, pueden usarse para tetramerizar selectivamente etileno para dar 1-octeno con frecuencia con una selectividad superior al 70% en masa.

5 Esta alta selectividad de 1-octeno no puede alcanzarse a través de tecnologías trimerización u oligomerización de etileno en una sola etapa convencionales que como máximo producen un 25% en masa de 1-octeno.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para producir selectivamente productos tetraméricos.

10 Esta invención se refiere específicamente a un procedimiento para producir selectivamente productos tetraméricos tales como 1-octeno a partir de olefinas tales como etileno.

Esta invención se refiere a un procedimiento para producir selectivamente productos tetraméricos usando un sistema de catalizador de metal de transición que contiene un ligando heteroatómico.

15 Según la invención se proporciona un procedimiento para la tetramerización de olefinas en el que el producto del procedimiento de tetramerización es una olefina y constituye más del 30% de la corriente de producto del procedimiento tal como se define en la reivindicación 1.

En esta memoria descriptiva, se entenderá que % es % en masa.

El término "tetramerización" se refiere generalmente a la reacción de cuatro, y preferiblemente cuatro unidades monoméricas olefínicas, idénticas para dar una olefina lineal y/o ramificada.

20 Por heteroatómico se entiende un ligando que contiene al menos dos heteroátomos, que pueden ser iguales o diferentes, pudiendo seleccionarse los heteroátomos de fósforo, arsénico, antimonio, azufre, oxígeno, bismuto, selenio o nitrógeno.

Se entenderá que la corriente de alimentación incluye una olefina que va a tetramerizarse y que puede introducirse en el procedimiento según la invención de una manera continua o discontinua.

25 Se entenderá que la corriente de producto incluye un tetrámero, tetrámero que se produce según la invención de una manera continua o discontinua.

La corriente de alimentación puede incluir una α -olefina y la corriente de producto puede incluir al menos el 30%, preferiblemente al menos el 35%, de monómero de α -olefina tetramerizada.

30 El procedimiento incluye un procedimiento para la tetramerización de α -olefinas. Con el término α -olefinas se entienden todos los compuestos de hidrocarburo con dobles enlaces terminales. Esta definición incluye etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares.

El procedimiento incluye un procedimiento para la tetramerización de α -olefinas para dar selectivamente productos de α -olefina tetraméricos.

La corriente de alimentación olefínica puede incluir etileno y la corriente de producto puede incluir al menos el 30% de 1-octeno. El procedimiento puede ser un procedimiento para la tetramerización de etileno.

35 La invención permite que el ligando, sistema de catalizador y/o las condiciones de procedimiento se seleccionen para dar una corriente de producto de más del 40%, 50%, 60% o 70% de α -olefinas. Puede ser preferiblemente, dependiendo del uso adicional de la corriente de producto, tener tales selectividades altas de la α -olefina.

40 La corriente de alimentación olefínica puede incluir etileno y la razón $(C_6 + C_8):(C_4 + C_{10})$ en la corriente de producto puede ser superior a 2,5:1.

La corriente de alimentación olefínica puede incluir etileno y la razón de $C_6:C_8$ en la corriente de producto es superior a 1.

El etileno puede ponerse en contacto con el sistema de catalizador a una presión preferiblemente mayor que 10 barg, más preferiblemente mayor que 30 barg.

45 A y/o C pueden ser un donador de electrones potencial para la coordinación con el metal de transición.

Un electrón donador se define como la entidad que dona electrones usados en la formación de productos químicos, incluyendo el enlace dativo covalente.

El ligando heteroatómico se describe mediante la siguiente fórmula general $(R^1)(R^2)A-B-C(R^3)(R^4)$ en la que A y C se seleccionan independientemente de un grupo que comprende fósforo, arsénico, antimonio, bismuto y

nitrógeno y B es un grupo de unión entre A y C, y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de grupos hidrocarbilo o heterohidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido o heterohidrocarbilo sustituido.

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son independientemente grupos no aromáticos o aromáticos, incluyendo heteroaromáticos.

5 Cualquiera de los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden unirse independientemente a uno o más entre sí o al grupo de unión B para formar una estructura cíclica junto con A y C, A y B o B y C.

Cualquier sustituyente en uno o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 no es donador de electrones.

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser independientemente grupos no aromáticos o aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, y no todos los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , si son aromáticos, tienen un sustituyente en el átomo adyacente al átomo unido a A o C.

10 Cada sustituyente no donador de electrones en uno o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 puede ser no polar. La IUPAC define no polar como una entidad sin un momento dipolar eléctrico permanente.

Sustituyentes no polares adecuados pueden ser un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, 2-metilciclohexilo, ciclohexilo, ciclopentadienilo, fenilo, bifenilo, naftilo, tolilo, xililo, mesitilo, etenilo, propenilo y bencilo, o similares.

15 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden seleccionarse independientemente de un grupo que comprende un grupo bencilo, fenilo, tolilo, xililo, mesitilo, bifenilo, naftilo, antraceno, metoxilo, etoxilo, fenoxilo, toliloxilo, dimetilamino, dietilamino, metiletilamino, tiofenilo, piridilo, tioetilo, tiofenoxilo, trimetilsililo, dimetilhidrazilo, metilo, etilo, etenilo, propilo, butilo, propenilo, propinilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ferroceno y tetrahidrofurano. Preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden seleccionarse independientemente de un grupo que comprende un grupo fenilo, tolilo, bifenilo, naftilo, tiofenilo y etilo.

20 B pueden seleccionarse de uno cualquiera de un grupo que comprende: grupos de unión orgánicos que comprenden un hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y un heterohidrocarbilo sustituido; grupos de unión inorgánicos que comprenden uniones de un solo átomo; uniones iónicas; y un grupo que comprende metileno, dimetilmetileno, 1,2-etileno, 1,2-fenileno, 1,2-propileno, 1,2-catecolato, $-N(CH_3)-N(CH_3)-$, $-B(R^5)-$, $-Si(R^5)_2-$, $-P(R^5)-$ y $-N(R^5)-$ en los que R^5 es hidrógeno, un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, un heteroátomo sustituido o un halógeno. Preferiblemente, B puede ser $-N(R^5)-$ y R^5 es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. R^5 puede ser hidrógeno o puede seleccionarse de los grupos que consisten en alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxilo, ariloxilo sustituido, halógeno, alcoxilcarbonilo, carboniloxilo, alcoxilo, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, grupos sililo o derivados de los mismos, y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes. Preferiblemente R^5 puede ser un grupo isopropilo, un grupo 1-ciclohexilo-etilo, un grupo 2-metil-ciclohexilo o un grupo 2-octilo.

B puede seleccionarse para ser un espaciador de un solo átomo. Un espaciador de unión de un solo átomo se define como un átomo sustituido o no sustituido que está unido directamente a A y C.

A y/o C pueden oxidarse independientemente mediante S, Se, N u O.

A y C pueden ser independientemente fósforo o fósforo oxidado mediante S o Se o N u O.

35 Los ligandos pueden prepararse usando procedimientos conocidos por un experto en la técnica y procedimientos dados a conocer en una bibliografía publicada. Ejemplos de ligandos son: (fenil)₂PN(metil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(pentil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(fenil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(p-metoxifenil)P(fenilo)₂, (fenil)₂-PN(p-butilfenil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN((CH₂)₃-N-morfolino)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(Si(CH₃)₃)P(fenilo)₂, (((fenil)₂P)₂NCH₂CH₂)₃N, (etil)₂PN(metil)P(etilo)₂, (etil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂, (etil)(fenil)PN(metil)P(etil)(fenilo), (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂, (fenil)₂P(=Se)N(isopropil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenilo)₂, (o-etilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂, (o-metilfenil)₂PN(isopropil)P(o-metilfenil)(fenilo), (fenil)₂PN(bencil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(1-ciclohexil-etil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN[CH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃]P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(ciclohexil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(alil)P(fenilo)₂, (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftilo)₂, (p-bifenil)₂-PN(metil)P(p-bifenilo)₂, (p-metilfenil)₂PN(metil)P(p-metilfenilo)₂, (2-tiofenil)₂PN(metil)P(2-tiofenilo)₂, (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenilo)₂, (m-metilfenil)₂PN(metil)P(m-metilfenilo)₂, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂, y (fenil)₂P(=S)N(isopropil)P(fenilo)₂.

El sistema de catalizador puede incluir un activador y el procedimiento puede incluir la etapa de combinar en cualquier orden un ligando heteroatómico con un precursor de metal de transición y un activador.

50 El procedimiento puede incluir la etapa de generar un complejo de coordinación heteroatómico *in situ* a partir de un precursor de metal de transición y un ligando heteroatómico. El procedimiento puede incluir la etapa de añadir un complejo de coordinación preformado, preparado usando un ligando heteroatómico y un precursor de metal de transición, a una mezcla de reacción, o la etapa de añadir por separado al reactor, un ligando heteroatómico y un precursor de metal de transición de manera que se genera *in situ* un complejo de coordinación heteroatómico de un metal de transición. Por generar un complejo de coordinación heteroatómico *in situ* se entiende que el complejo se genera en el medio en el que tiene lugar la catálisis. Normalmente, el complejo de coordinación heteroatómico se genera *in situ*. Normalmente, el precursor de metal de transición y el ligando heteroatómico se

combinan (tanto *in situ* como *ex situ*) para proporcionar razones de metal/ligando de desde aproximadamente 0,01:100 a 10.000:1, y preferiblemente, desde aproximadamente 0,1:1 a 10:1.

El metal de transición puede seleccionarse de uno cualquiera de un grupo que comprende cromo, molibdeno, tungsteno, titanio, tantalio, vanadio y zirconio, preferiblemente cromo.

5 El precursor de metal de transición que, tras mezclar con el ligando heteroatómico y un activador, cataliza la tetramerización de etileno según la invención, puede ser una sal inorgánica u orgánica simple, un complejo de coordinación u organometálico y puede seleccionarse de uno cualquiera de un grupo que comprende complejo de tricloruro de cromo-tris-tetrahidrofurano, (benceno)tricarbonil-cromo, octanoato de cromo (III), acetilacetonato de cromo (III), hexacarbonil-cromo y 2-etilhexanoato de cromo (III). Los precursores de metal de transición preferidos incluyen acetilacetonato de cromo (III) y 2-etilhexanoato de cromo (III).

10 El ligando heteroatómico puede modificarse para unirse a una cadena polimérica de manera que el complejo de coordinación heteroatómico resultante del metal de transición sea soluble a temperaturas elevadas, pero que se vuelva insoluble a 25°C. Este enfoque permitiría la recuperación del complejo a partir de la mezcla de reacción para su reutilización y se ha usado para otro catalizador tal como se describe por D.E. Bergbreiter *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 177-179. De manera similar estos complejos de metal de transición también pueden inmovilizarse uniendo los ligandos heteroatómicos a sílice, gel de sílice, polisiloxano o alúmina o la estructura principal similar tal como se demuestra, por ejemplo, por C. Yuanyin *et al.*, Chinese J. React. Pol., 1992, 1(2), 152-159 para inmovilizar complejos de platino.

15 El activador para su uso en el procedimiento puede ser en principio cualquier compuesto que genere un catalizador activo cuando se combine con el ligando heteroatómico y el precursor de metal de transición. También pueden usarse mezclas de activadores. Los compuestos adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro, sales orgánicas, tales como bromuro de metilmagnesio y metil-litio, bromuro, ácidos y sales inorgánicas, tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio y similares.

20 Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de fórmula AlR_3 , en la que cada R es independiente un alquilo C_1-C_{12} , un resto que contiene oxígeno o un haluro, y compuestos tales como $LiAlH_4$ y similares. Los ejemplos incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, isopropóxido de aluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, y aluminóxanos. Los aluminóxanos se conocen bien en la técnica como compuestos normalmente oligoméricos que pueden prepararse mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos, jaulas o mezclas de los mismos. También pueden usarse mezclas de diferentes aluminóxanos en el procedimiento.

25 Ejemplos de compuestos de organoboro adecuados son boroxinas, $NaBH_4$, trietilborano, tris(pentafluorofenil)borano, borato de tributilo y similares.

30 El activador también puede ser o contener un compuesto que actúe como agente reductor u oxidante, tal como metal sodio o zinc y similares, u oxígeno y similares.

35 El activador puede seleccionarse de alquilaluminóxanos tales como metilaluminóxano (MAO) y etilaluminóxano (EAO) así como alquilaluminóxanos modificados tales como metilaluminóxano modificado (MMAO). Metilaluminóxano modificado (un producto comercial de Akzo Nobel) contiene grupos modificadores tales como grupos isobutilo o n-octilo, además de grupos metilo.

40 El metal de transición y el aluminóxano pueden combinarse en proporciones para proporcionar razones de Al/metal de desde aproximadamente 1:1 hasta 10.000:1, preferiblemente desde aproximadamente 1:1 hasta 1000:1, y más preferiblemente desde 1:1 hasta 300:1.

45 El procedimiento puede incluir la etapa de añadir al sistema de catalizador un compuesto de trialquilaluminio en cantidades de entre 0,01 y 1000 moles por mol de alquilaluminóxano.

50 Debe indicarse que los aluminóxanos generalmente también contienen cantidades considerables de los correspondientes compuestos de trialquilaluminio usados en su preparación. La presencia de estos compuestos de trialquilaluminio en los aluminóxanos puede atribuirse a su hidrólisis incompleta con agua. Cualquier cantidad de un compuesto de trialquilaluminio citada en esta descripción es adicional a los compuestos de alquilaluminio contenidos en los aluminóxanos.

El procedimiento puede incluir la etapa de mezclar los componentes del sistema de catalizador a cualquier temperatura entre -20°C y 250°C en presencia de una olefina. El solicitante ha encontrado que la presencia de una olefina puede estabilizar el sistema de catalizador.

55 Los componentes individuales del sistema de catalizador descrito en el presente documento pueden combinarse simultánea o secuencialmente en cualquier orden, y en presencia o ausencia de un disolvente, con el fin de proporcionar un catalizador activo. El mezclado de los componentes de catalizador puede llevarse a cabo a

cualquier temperatura entre -100°C y 250°C. La presencia de una olefina durante el mezclado de los componentes de catalizador generalmente proporciona un efecto protector que puede dar como resultado un rendimiento del catalizador mejorado. El intervalo de temperatura preferido puede ser entre 20°C y 100°C.

5 El sistema de catalizador, según la invención, o sus componentes individuales, pueden inmovilizarse también soportándolo en un material soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, MgCl₂, zirconia o mezclas de los mismos, o en un polímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno). El catalizador puede formarse *in situ* en presencia del material de soporte, o el soporte puede preimpregnarse o premezclarse, simultánea o secuencialmente, con uno o más de los componentes de catalizador. En algunos casos, el material de soporte puede actuar también como un componente del activador. Este enfoque facilitaría también la recuperación del catalizador a partir de la mezcla de reacción para su reutilización. El concepto se demostró satisfactoriamente, por ejemplo, con un catalizador de trimerización de etileno a base de cromo por T. Monoi y Y. Sasaki, J. Mol. Cat.A:Chem., 1987, 109, 177-179. En algunos casos, el soporte puede actuar también como un componente de catalizador, por ejemplo cuando tales soportes contienen funcionalidades aluminoxano o cuando el soporte puede realizar funciones químicas similares a las de un aluminoxano, lo que es por ejemplo el caso de IOLA™ (un producto comercial de Grace Davison).

10 Los productos de reacción tal como se describen en el presente documento, pueden prepararse usando el sistema de catalizador dado a conocer mediante una reacción en fase líquida homogénea en presencia o ausencia de un disolvente inerte, y/o mediante reacción en suspensión en la que el sistema de catalizador está en una forma que presenta poca o ninguna solubilidad, y/o una reacción líquido/líquido de dos fases, y/o una reacción en fase de masa en la que las olefinas producto y/o el reactivo puro sirven como medio dominante, y/o reacción en fase gaseosa, usando técnicas de contacto y equipos convencionales.

15 El procedimiento puede llevarse a cabo también en un disolvente inerte. Puede usarse cualquier disolvente inerte que no reaccione con el activador. Estos disolventes inertes pueden incluir cualquier hidrocarburo halogenado e hidrocarburo aromático y alifático insaturado y alifático saturado. Los disolventes habituales incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, xileno, cumeno, heptano, metilciclohexano, metilciclopentano, ciclohexano, 1-hexeno, 1-octeno, líquidos iónicos y similares.

20 El procedimiento puede llevarse a cabo a presiones desde la atmosférica hasta 50.000 kPa (500 barg). Se prefieren presiones de etileno en el intervalo de 1000-7000 kPa (10-70 barg). La presiones particularmente preferidas oscilan desde 3000-5000 kPa (30-50 barg).

25 El procedimiento puede llevarse a cabo a temperaturas desde -100°C hasta 250°C. Se prefieren temperaturas en el intervalo de 15-130°C. Las temperaturas particularmente preferidas oscilan desde 35-100°C.

30 En una realización preferida de la invención, el complejo de coordinación heteroatómico y las condiciones de reacción se seleccionan de manera que el rendimiento de 1-octeno a partir de etileno sea superior al 30% en masa, preferiblemente superior al 35% en masa. En este sentido el rendimiento se refiere a gramos de 1-octeno formados por 100 g del producto de reacción total formado.

35 Además de 1-octeno, el procedimiento puede proporcionar también diferentes cantidades de 1-buteno, 1-hexeno, metilciclopentano, metileno ciclopentano, propilciclopentano, propileno ciclopentano, oligómeros superiores específicos y polietileno, dependiendo de la naturaleza del ligando heteroatómico y las condiciones de reacción. Varuis de estos productos no pueden formarse a través de tecnologías de oligomerización y trimerización de etileno convencionales con los rendimientos observados en la presente invención.

40 Aunque el catalizador, sus componentes individuales, reactivos, disolventes y productos de reacción se emplean generalmente en un solo paso, cualquiera de estos materiales puede, y de hecho se prefiere, reciclarse hasta cierto punto con el fin de minimizar los costes de producción

45 El procedimiento puede llevarse a cabo en una planta que incluye cualquier tipo de reactor. Los ejemplos de tales reactores incluyen, pero no se limitan a, reactores discontinuos, reactores semi-discontinuos y reactores continuos. La planta puede incluir, en combinación a) un reactor, b) al menos una línea de entrada a este reactor para reactivo de olefina y el sistema de catalizador, c) líneas de efluente desde este reactor para productos de reacción de oligomerización, y d) al menos un separador para separar los productos de reacción de oligomerización deseados, en el que el sistema de catalizador puede incluir un complejo de coordinación heteroatómico de un precursor de metal de transición y un activador, tal como se describe en el presente documento.

50 En otra realización del procedimiento, el reactor y un separador pueden combinarse para facilitar la formación simultánea de productos de reacción y la separación de estos compuestos del reactor. Este principio de procedimiento se conoce comúnmente como destilación reactiva. Cuando el sistema de catalizador no muestra nada de solubilidad en el disolvente o productos de reacción, y se fija en el reactor de modo que este sale del reactor con el producto de reacción, disolvente y olefinas sin reaccionar, el principio del procedimiento se conoce comúnmente como destilación catalítica.

55 Según la invención, se proporciona un sistema de catalizador, tal como se define en la reivindicación 27 para la tetramerización de olefinas. El sistema de catalizador incluye un ligando heteroatómico tal como se describió

anteriormente y un metal de transición. El sistema de catalizador puede incluir también un activador tal como se describió anteriormente.

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser independientemente grupos no aromáticos o aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, y no todos los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , si son aromáticos, tienen un sustituyente en el átomo adyacente al átomo unido a A o C. El solicitante cree que espaciadores de un solo átomo que tienen volumen estérico promueven la selectividad hacia 1-octeno si se tetrameriza etileno, especialmente si no hay ningún sustituyente en el átomo del grupo aromático adyacente al átomo unido a A o C. Cada sustituyente no donador de electrones pueden ser no polar. Esto también parece promover la selectividad hacia 1-octeno.

B puede seleccionarse para ser un espaciador de un solo átomo. El solicitante ha descubierto que un espaciador de un solo átomo de este tipo entre A y C generalmente aumenta la selectividad del catalizador de tetramerización.

A y/o C pueden oxidarse independientemente mediante S, Se, N u O. A y C preferiblemente pueden ser independientemente fósforo o fósforo oxidado mediante S o Se o N u O.

El ligando puede seleccionarse de uno cualquiera o más de un grupo que comprende (fenil)₂PN(metil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(pentil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(fenil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(p-metoxifenil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(p-butilfenil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN((CH₂)₃-N-morfolino)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(Si(CH₃)₃)P(fenilo)₂, (((fenil)₂P)₂NCH₂CH₂)₃N, (etil)₂PN(metil)P(etilo)₂, (etil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂, (etil)(fenil)PN(metil)P(etil)(fenilo), (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂, (fenil)₂P(=Se)N(isopropil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenilo)₂, (o-etilfenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂, (o-metilfenil)₂PN(isopropil)P(o-metilfenil)(fenilo), (fenil)₂PN(bencil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(1-ciclohexil-etil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN[CH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃]P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(ciclohexil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(alil)P(fenilo)₂, (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftilo)₂, (p-bifenil)₂PN(metil)P(p-bifenilo)₂, (p-metilfenil)₂PN(metil)P(p-metilfenilo)₂, (2-tiofenil)₂PN(metil)P(2-tiofenilo)₂, (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenilo)₂, (m-metilfenil)₂PN(metil)P(m-metilfenilo)₂, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂, y (fenil)₂P(=S)N(isopropil)P(fenilo)₂.

El metal de transición es cromo.

El metal de transición puede derivarse de un precursor de metal de transición seleccionado de una sal inorgánica u orgánica simple, un complejo de coordinación u organometálico y puede seleccionarse de un grupo que comprende complejo tricloruro de cromo-tris-tetrahidrofurano, (benceno)tricarbonil-cromo, octanoato de cromo (III), acetilacetonoato de cromo (III), hexacarbonil-cromo, y 2-etilhexanoato de cromo (III). Los precursores de metal de transición preferidos incluyen acetilacetonoato de cromo (III) y 2-etilhexanoato de cromo (III).

El precursor de metal de transición y el ligando heteroatómico pueden tener razones de metal/ligando de desde aproximadamente 0,01:100 hasta 10.000:1, preferiblemente, desde aproximadamente 0,1:1 hasta 10:1.

El activador puede ser en principio cualquier compuesto que genere un catalizador activo cuando se combina con el ligando heteroatómico y el precursor de metal de transición. También pueden usarse mezclas de activadores. Los compuestos adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro, sales orgánicas, tales como bromuro de metilmagnesio y metil-litio, ácidos y sales inorgánicos, tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio y similares.

El activador puede seleccionarse de alquilaluminóxanos tales como metilaluminóxano (MAO) y etilaluminóxano (EAO) así como alquilaluminóxanos modificados tales como metilaluminóxano modificado (MMAO). Metilaluminóxano modificado (un producto comercial de Akzo Nobel) contiene grupos modificadores tales como grupos isobutilo o n-octilo, además de grupos metilo. El metal de transición y el aluminóxano pueden estar en tales proporciones uno con respecto a otro para proporcionar razones de Al/metal de desde aproximadamente 1:1 hasta 10.000:1, preferiblemente desde aproximadamente 1:1 hasta 1000:1, y más preferiblemente desde 1:1 a 300:1.

El sistema de catalizador puede incluir también un compuesto de trialquilaluminio en cantidades de entre 0,01 y 1000 moles por mol de aluminóxano.

Según un aspecto adicional de la invención, se proporciona un ligando, tal como se describió anteriormente, para un sistema de catalizador, tal como se describió anteriormente, para la tetramerización de olefinas.

La invención también se extiende a la identificación y el uso de ligandos adecuados para su uso en un procedimiento de tetramerización de olefinas o sistema de catalizador.

50 EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

La invención se describirá ahora con referencia a los ejemplos no limitativos siguientes. Posiblemente, los componentes individuales de los ejemplos pueden omitirse o sustituirse y, aunque no es necesariamente ideal, posiblemente puede realizarse todavía la invención y estos componentes no han de considerarse esenciales para el funcionamiento de la invención.

En los ejemplos que siguen todos los procedimientos se llevaron a cabo en condiciones inertes, usando reactivo secados previamente. Los productos químicos se obtuvieron de Sigma-Aldrich o de Strem Chemicals a menos que se indique lo contrario. Todos los compuestos de trietilaluminio y de aluminóxano y soluciones de los mismos se obtuvieron de Crompton GmbH, Akzo Nobel y Albemarle Corporation. En todos los ejemplos, se consideró que la masa molar del metilaluminóxano (MAO) era 58,016 g/mol, correspondiente a la unidad (CH₃-Al-O), con el fin de calcular las cantidades molares de MAO usado en la preparación de los catalizadores descritos en los ejemplos a continuación. De manera similar, se consideró que la masa molar del etilaluminóxano (EAO) era 72,042 g/mol, correspondiente al elemento estructural (CH₃CH₂-Al-O), y la del metilaluminóxano modificado preparado a partir de una mezcla 70:30 de trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio era 70,7 g/mol correspondiente a la unidad (Me_{0,70}isonBu_{0,30}-Al-O). Los productos de oligomerización de etileno se analizaron mediante CG-EM y CG-FID.

Se prepararon los ligandos heteroatómicos mixtos de PNP haciendo reaccionar aminas y cloruros de fosfina R₂PCl tal como se describe en (a) Ewart *et al.*, J. Chem. Soc. 1964, 1543; (b) Dossett, S.J. *et al.*, Chem. Commun., 2001, 8, 699; (c) Balakrishna, M.S. *et al.*, J. Organomet. Chem. 1990, 390, 2, 203). Los respectivos cloruros de fosfina R₂PCl se prepararon tal como se describe en la bibliografía (Casalnuovo, A.L. *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 22, 9869; Rajanbabu, T.V. *et al.*, J. Org. Chem. 1997, 62, 17, 6012). El ligando (enil)₂PN(metil)N(metil)P(fenilo)₂ se preparó según Slawin *et al.* (Slawin, A.M.Z *et al.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans 2002, 513). Para el ligando (fenil)₂PN(SiMe₃)P(fenilo)₂ se utilizó el método de preparación de Schmidbaur *et al.* (Schmidbaur, H. *et al.*, J. Organomet. Chem. 1984, 271, 173). Los ligandos (fenil)₂P(=E)N(propil)P(fenilo)₂ con E = S, Se se prepararon tal como se describió en Balakrishna, M.S. *et al.*, Inorg. Chem. 1993, 32, 5676.

Ejemplo 1: Preparación del ligando (fenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂

Ejemplo 1a): Preparación de dicloruro de N,N-diisopropilfosforamida

Se añadió diisopropilamina (70 ml, 0,50 moles) en tolueno (80 ml) a una disolución de PCl₃ (21,87 ml, 0,25 moles) en tolueno (80 ml) a -10°C. Se agitó la mezcla durante dos horas y entonces se dejó calentar hasta temperatura ambiente. Se agitó la disolución durante una hora adicional tras lo cual se filtró a través de una almohadilla de Celite. Se obtuvo el producto (35 g, 0,17 moles, 68%) tras la eliminación del disolvente. ³¹P {H} RMN: 170 ppm.

Ejemplo 1b) Preparación de bromuro de fenilmagnesio

Se trataron virutas de magnesio (9,11 g, 0,375 moles) con 4-bromobenceno (7,90 ml, 75 mmoles) en THF (100 ml). Siguió una reacción enérgica que se enfrió en un baño de hielo. Una vez se había disipado la reacción, se calentó la mezcla de reacción a reflujo durante 2 horas produciendo el reactivo de Grignard.

Ejemplo 1c): Preparación de cloruro de bis(fenil)fosforo

Se añadió el reactivo de Grignard a dicloruro de N,N-diisopropilfosforamida (6,64 ml, 36 mmoles) en THF (100 ml) a 0°C. Después de agitar a temperatura ambiente durante la noche se diluyó la mezcla con ciclohexano (200 ml) y se burbujeó gas HCl anhidro a través de la disolución durante 0,5 horas. Tras la filtración del precipitado, se eliminó el disolvente dando una mezcla del bromuro y cloruro de fosfina con un rendimiento del 80%. Este producto bruto no se aisló y se utilizó todo en la siguiente etapa.

Ejemplo 1d): Preparación del ligando (fenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂

A una disolución del cloruro de bis(fenil)fosforo bruto (28,8 mmoles calculados a partir de la mezcla de reacción bruta) en DCM (80 ml) y trietilamina (15 ml) a 0°C se le añadió isopropilamina (1,11 ml, 13 mmoles). Se agitó la reacción durante 30 min. después de lo cual se retiró el baño de hielo. Después de agitar durante un total de 14 horas se filtró la disolución para retirar la sal de trietilamonio formada. Se aisló el producto tras cristalización con un rendimiento del 90%. ³¹P {H} RMN: 49,0 ppm (singlete ancho).

Ejemplo 2: Reacción de tetramerización de etileno usando CrCl₃(tetrahidrofurano)₃, (fenil)₂PN(metil)P(fenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 29,0 mg de (fenil)₂PN(metil)P(fenilo)₂ (0,073 mmoles) en 5 ml de tolueno a una disolución de 12,4 mg de CrCl₃(tetrahidrofurano)₃ (0,033 mmoles) en 15 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmoles) a 80°C. Se cargó el reactor de presión con etileno después de lo cual se controló la temperatura del reactor a 85°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se garantizó un perfecto mezclado en todas partes mediante velocidades de mezclado de 1100 RPM usando un agitador de arrastre de gas. Se terminó la reacción tras 60 minutos interrumpiendo la alimentación de etileno al reactor y enfriando el reactor hasta por debajo de 10°C.

Tras liberar el etileno en exceso del autoclave, se extinguió el líquido contenido en el autoclave con etanol seguido por ácido clorhídrico al 10% en agua. Se añadió nonano como patrón interno para el análisis de la fase líquida mediante CG-FID. Se secó una muestra pequeña de la fase orgánica sobre sulfato de sodio anhidro y entonces se analizó mediante CG-FID. Se filtró el resto de la fase orgánica para aislar los productos sólidos. Se

secaron estos productos sólidos durante la noche en un horno a 100°C y entonces se pesaron. La masa del producto total fue de 31,86 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 3: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

5 Se añadió una disolución de 22,4 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,056 mmoles) en 5 ml de tolueno a una disolución de 12,4 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$ (0,033 mmoles) en 15 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 80°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 85°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 60 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 28,76 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 4: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

15 Se añadió una disolución de 26,3 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,066 mmoles) en 3 ml de tolueno a una disolución de 12,4 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$ (0,033 mmoles) en 17 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 60 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 47,23 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 5: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{pentil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

25 Se añadió una disolución 30,0 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{pentil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,074 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 12,4 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 10,6 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 85°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 60 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 74,84 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 6: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{bencil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

35 Se añadió una disolución de 30,7 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{bencil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,065 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 12,4 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 10,6 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 180 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 22,08 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 7: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{fenil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

45 Se añadió una disolución de 34,9 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{fenil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,076 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 13,5 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$ (0,036 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 10,6 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 180 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 48,21 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 8: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-metoxifenil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

55 Se añadió una disolución de 30,6 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-metoxifenil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,062 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 12,4 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión

(autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 10,6 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 60 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 7,01 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 9: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahydrofurano})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-}^t\text{butilfenil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

Se añadió una disolución de 29,3 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-}^t\text{butilfenil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,062 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución del 12,4 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahydrofurano})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 10,6 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 180 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 62,15 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 10: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{2-etilhexanoato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{alil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

Se añadió una disolución de 27,6 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{alil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 22,8 mg de $\text{Cr}(\text{2-etilhexanoato})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 12,68 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 11: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

Se añadió una disolución de 36,1 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,066 mmoles) en 15 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (75 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 72,96 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 12: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}[(\text{CH}_2)_3\text{-N-morfolino}]\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

Se añadió una disolución de 33,8 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}[(\text{CH}_2)_3\text{-N-morfolino}]\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 22,2 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 13: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahydrofurano})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

Se añadió una disolución de 26,1 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,061 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahydrofurano})_3$ (0,031 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 10,6 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 180 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 56,44 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 14: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahydrofurano})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

Se añadió una disolución de 17,1 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,04 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 7,5 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$ (0,02 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 4,0 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 43°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 60 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 39,98 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 15: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{2-etilhexanoato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

Se añadió una disolución de 18,8 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,022 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 7,6 mg de $\text{Cr}(\text{2-etilhexanoato})_3$ (0,011 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 3,3 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 50 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 67,71 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 16: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

Se añadió una disolución de 28,2 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{ipropil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 14 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 75,80 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 17: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y EAO/TMA

Se añadió una disolución de 28,2 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml), EAO (etilaluminoxano, 33 mmoles) y TMA (trimetilaluminio, 8,3 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 37 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 29,03 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 18: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO

Se añadió una disolución de 17,1 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,04 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 7,0 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,02 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano modificado, Akzo Nobel MAO-3A, 6,0 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 15 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 74,11 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 19: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ y MAO soportado

Se añadió una disolución de 28,2 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{propil})\text{P}(\text{fenilo})_2$ (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente. Se suspendieron 3,9 mg de MAO soportado (MAO sobre SiO_2 , Crompton, que contiene 11,3 mmoles de MAO) en 30 ml de tolueno y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (50 ml) y TMA (trimetilaluminio, 3,3 mmoles) a 40°C. Entonces se añadió la disolución de catalizador al reactor de presión. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 15 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 43,61 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 20: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PNⁱ(propil)P(fenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 18,8 mg de (fenil)₂PNⁱ(propil)P(fenilo)₂ (0,044 mmoles) en 6,4 ml de cumeno a una disolución de 7,7 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,022 mmoles) en 8 ml de cumeno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml que contenía una mezcla de cumeno (180 ml) y MAO (metilaluminoxano, 4,4 mmoles, disolución al 10% en tolueno) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 25 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 118,78 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 21: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PNⁱ(propil)P(fenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 11,1 mg de (fenil)₂PNⁱ(propil)P(fenilo)₂ (0,026 mmoles) en 10 ml de etilbenceno a una disolución de 7,0 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,02 mmoles) en 10 ml de etilbenceno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de etilbenceno (76 ml) y MAO (metilaluminoxano, 4,0 mmoles, disolución al 7% en tolueno) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 10 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 70,6 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 22: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PNⁱ(propil)P(fenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 5,8 mg de (fenil)₂PNⁱ(propil)P(fenilo)₂ (0,014 mmoles) en 10 ml de ciclohexano a una disolución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmoles) en 10 ml de ciclohexano en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente. Se añadieron esta disolución y una disolución de MAO (metilaluminoxano, 2,0 mmoles, disolución al 7% en tolueno) a través de una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml que contenía ciclohexano (170 ml) a 45°C y que estaba presurizado a 40 bar. Tras la adición, se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg) y se controló la temperatura a 45°C. Se terminó la reacción tras 39 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 307,30 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 23: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PNⁱ(propil)P(fenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 11,6 mg de (fenil)₂PNⁱ(propil)P(fenilo)₂ (0,026 mmoles) en 10 ml de cumeno a una disolución de 7,4 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,02 mmoles) en 10 ml de cumeno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente. Se añadieron esta disolución y una disolución de MAO (metilaluminoxano, 2,8 mmoles, disolución al 7% en tolueno) por medio de una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml que contenía cumeno (180 ml) a 45°C y que estaba presurizado a 40 bar. Tras la adición, se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg) y se controló la temperatura a 45°C. Se terminó la reacción tras 75 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 308,83 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 24: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 39,6 mg de (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftilo)₂ (0,066 mmoles) en 15 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (75 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se mantuvo la temperatura del reactor en 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 45,18 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 25: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (p-bifenil)₂PN(metil)P(p-bifenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 47,0 mg de (p-bifenil)₂PN(metil)P(p-bifenilo)₂ (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el

procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 26,41 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 26: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (m-metilfenil)₂PN(metil)P(metilfenilo)₂ y MAO

5 Se añadió una disolución de 30,1 mg de (m-metilfenil)₂PN(metil)P(metilfenilo)₂ (0,066 mmoles) en 15 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (75 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 6500 kPa (65 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 52,34 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 27: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (p-metilfenil)₂PN(metil)P(p-metilfenilo)₂ y MAO

15 Se añadió una disolución de 30,1 mg de (p-metilfenil)₂PN(metil)P(p-metilfenilo)₂ (0,066 mmoles) en 15 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (75 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se mantuvo la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 15 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 80,59 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 28: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (o-etilfenil)(Ph)PN(i-propil)PPh₂ y MAO

25 Se añadió una disolución de 30,1 mg de (o-etilfenil)(Ph)PN(i-propil)PPh₂ (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 14 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 63,78 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 29: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂P(=S)N(i-propil)P(fenilo)₂ y MAO

35 Se añadió una disolución de 30,3 mg de (fenil)₂P(=S)N(i-propil)P(fenilo)₂ (0,066 mmoles) en 15 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (75 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 33,06 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 30: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(i-propil)P(fenilo)₂ y MAO

45 Se añadió una disolución de 11,6 mg de (fenil)₂PN(i-propil)P(fenilo)₂ (0,026 mmoles) en 10 ml de cumeno a una disolución de 7,4 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmoles) en 10 ml de cumeno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente. Se añadieron esta disolución y una disolución de MAO (metilaluminóxano, 4,0 mmoles, disolución al 7% en tolueno) a través de una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml que contenía una mezcla de cumeno (80 ml) y 1-octeno (80 ml) a 45°C y que estaba presurizado a 40 bar. Tras la adición se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg) y se controló la temperatura a 45°C. Se terminó la reacción tras 45 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 405,87 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 31: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenilo)₂ y MAO

55 Se añadió una disolución de 28,3 mg de (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenilo)₂ (0,066 mmoles) en 15 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión

(autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (75 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto líquido fue de 22,45 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 32: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (2-tiofenil)₂PN(metil)P(2-tiofenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 37,2 mg de (2-tiofenil)₂PN(metil)P(2-tiofenilo)₂ (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 14,7 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 33: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(propil)P(fenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 5,8 mg de (fenil)₂PN(propil)P(fenilo)₂ (0,015 mmoles) en 10 ml de ciclohexano a una disolución de 3,8 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,011 mmoles) en 10 ml de ciclohexano en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente. Se añadieron 1,8 mmoles de MAO (metilaluminoxano, disolución al 7% en tolueno) y se agitó la mezcla durante 5 min. Se añadió esta disolución a través de una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml que contenía ciclohexano (180 ml) a 45°C y que estaba presurizado a 4000 kPa (40 bar). Tras la adición se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg) y se controló la temperatura a 45°C. Se terminó la reacción tras 60 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 297,69 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 34: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(SiMe₃)P(fenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 39,8 de (fenil)₂PN(SiMe₃)P(fenilo)₂ (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 26,9 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 35: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, [(fenil₂P)₂NCH₂CH₂]N y MAO

Se añadió una disolución de 62,5 mg de [(fenil₂P)₂NCH₂CH₂]N (0,066 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 65°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 3000 kPa (30 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 2,5 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 36: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (o-metilfenil)₂PN(propil)P(o-metilfenil)(fenilo) y MAO

Se añadió una disolución de 11,7 mg de (o-metilfenil)₂PN(propil)P(o-metilfenil)(fenilo) (0,026 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 7,7 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,022 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 6,6 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 55,45 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 37. Preparación de [Cr{(fenil)₂PN(fenil)P(fenilo)₂}Cl₂(□-Cl)]₂

Se llevaron (fenil)₂PN(fenil)P(fenilo)₂ (0,273 g, 0,591 mmoles) y CrCl₃(thf)₃ (0,206 g, 0,550 mmoles) a tolueno (25 ml) y se calentaron hasta 80°C durante la noche, dando como resultado la precipitación de un polvo azul. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró el tolueno del precipitado y se lavó el producto dos veces con éter de petróleo (10 ml). El secado a vacío proporcionó 0,303 g (89%). Calculado para C₆₀H₅₀N₂P₄Cr₂Cl₆ (hallado): C,

58,13 (57,98); H, 4,07 (3,97); N, 2,26 (2,12) %. Momento magnético 4,06 BM por Cr (5,74 BM por dímero). La figura 1 muestra la estructura del complejo tal como se obtiene mediante análisis de rayos X de monocristal

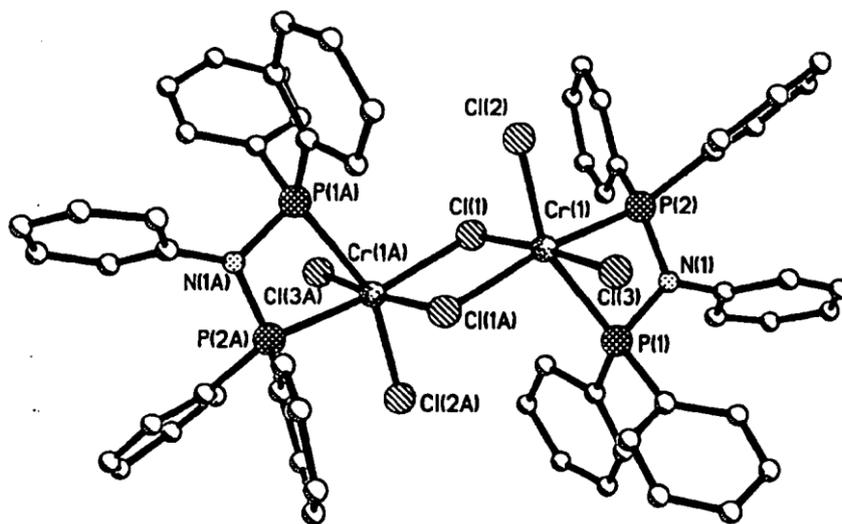


Figura 1

5 **Ejemplo 38: Reacción de tetramerización de etileno usando $[\text{Cr}\{(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{fenil})\text{P}(\text{fenil})_2\}\text{Cl}_2(\square\text{-Cl})\}_2$ y MAO**

Se transfirió una suspensión de $[\text{Cr}\{(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{fenil})\text{P}(\text{fenil})_2\}\text{Cl}_2(\square\text{-Cl})\}_2$ (0,0125 g, 0,020 mmoles de Cr) en 20 ml de tolueno se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía tolueno (100 ml) y MAO (6,0 mmoles) a 45°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4000 kPa (40 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 4,61 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

10 **Ejemplo 39. Preparación del ligando $(\text{etil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{etilo})_2$**

Se añadió metilamina (3,1 ml de disolución 2 M, 6,2 mmoles) en tolueno (25 ml) lentamente a una disolución de clordietilfosfina (1,582 g, 12,7 mmoles) en tolueno (15 ml) y trietilamina (5 ml). Se agitó la mezcla durante la noche antes de filtrarse a través de un filtro de fibra de vidrio. Se eliminaron los disolventes a vacío y se añadieron 20 ml de agua. Se extrajo el producto en éter de petróleo (3 x 5 ml) y se combinaron las fases orgánicas. La eliminación del disolvente a vacío produjo 1,046 g (81%) del producto. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN: 68 ppm.

15 **Ejemplo 40: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{2-etilhexanoato})_3$, $(\text{etil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{etilo})_2$ y MAO**

Se añadieron una disolución de $\text{Cr}(\text{2-etilhexanoato})_3$ (0,002 M en tolueno, 10 ml, 0,020 mmoles) y una disolución de $(\text{etil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{etilo})_2$ (0,005 M en tolueno, 4,1 ml, 0,0205 mmoles) a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía tolueno (100 ml) y MAO (6,0 mmoles) a 45°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4000 kPa (40 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 2,26 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

20 **Ejemplo 41. Preparación de $[\text{Cr}\{(\text{etil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{etilo})_2\}\text{Cl}_2(\square\text{-Cl})\}_2$**

Se siguió el procedimiento del ejemplo 38 usando $(\text{etil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{etilo})_2$ (0,362 g, 1,75 mmoles) y $\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$ (0,594 g, 1,58 mmoles). Se obtuvo un rendimiento de 0,520 g (90%). Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_4\text{Cr}_2\text{Cl}_6$ (hallado): C, 29,57 (29,62); H, 6,34 (6,45); N, 3,83 (3,87) %. Momento magnético 3,86 BM por Cr (5,46 BM por dímero).

25 **Ejemplo 42: Reacción de tetramerización de etileno usando $[\text{Cr}\{(\text{etil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{etilo})_2\}\text{Cl}_2(\square\text{-Cl})\}_2$ y MAO**

Se transfirió una suspensión de $[\text{Cr}\{(\text{etil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{etilo})_2\}\text{Cl}_2(\square\text{-Cl})\}_2$ (0,0075 g, 0,020 mmoles de Cr) en 10 ml de tolueno a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía tolueno (100 ml) y MAO (6,0 mmoles) a 45°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4000 kPa (40 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el

procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 3,06 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 43. Preparación del ligando (etil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂

5 Se añadió lentamente N-(difenilfosfino)metilamina (1,870 g, 7,69 mmoles) en tolueno (15 ml) a una disolución de clordietilfosfina (0,986, 7,92 mmoles) en tolueno (20 ml) y trietilamina (5 ml). Se agitó la mezcla durante la noche antes de filtrarse a través de un filtro de fibra de vidrio. Se eliminaron los disolventes a vacío y se añadieron 10 ml de agua. Se extrajo el producto en éter de petróleo (3 x 5 ml) y se combinaron las fases orgánicas. La eliminación del disolvente a vacío produjo 2,200 g (86%) del producto. ³¹P (H) RMN: 49,43 ppm.

10 **Ejemplo 44: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(2-etilhexanoato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(etilo)₂ y MAO**

15 Se añadieron una disolución de Cr(2-etilhexanoato)₃ (0,002 M en tolueno, 10 ml, 0,020 mmoles) y una disolución de (fenil)₂PN(isopropil)P(etilo)₂ (0,004 M en tolueno, 5 ml, 0,020 mmoles) a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía tolueno (100 ml) y MAO (6,0 mmoles) a 45°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4000 kPa (40 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 10,83 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 45: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(2-etilhexanoato)₃, (fenil)(etil)PN (metil)P (etil)(fenilo) y MAO

20 Se añadieron una disolución de Cr(2-etilhexanoato)₃ (0,002 M en tolueno, 15 ml, 0,030 mmoles) y una disolución de (fenil)(etil)PN(metil)P(etil)(fenilo) (0,00365 M en tolueno, 9 ml, 0,033 mmoles) a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía tolueno (100 ml) y MAO (9,0 mmoles) a 45°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4000 kPa (40 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 0,897 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

25 **Ejemplo 46: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(2-etilhexanoato)₃, (fenil)(etil)PN (isopropil) P(fenilo)₂ y MAO**

30 Se añadieron una disolución de Cr(2-etilhexanoato)₃ (0,002 M en tolueno, 15 ml, 0,030 mmoles) y una disolución de (fenil)(etil)PN(isopropil)P(fenilo) (0,034 mmoles en 9 ml de tolueno) a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía tolueno (100 ml) y MAO (9,0 mmoles) a 45°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4000 kPa (40 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 13,23 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 47: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂ P (=Se)N (propil)P(fenilo)₂ y MAO

35 Se añadió una disolución de 33,4 mg de (fenil)₂P(=Se)N(propil)P(fenilo)₂ (0,066 mmoles) en 15 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía una mezcla de tolueno (75 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4500 kPa (45 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 8,45 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 48: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenilo)₂ y MAO

45 Se añadió una disolución de 26,3 mg de (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenilo)₂ (0,198 mmoles) en 10 ml de tolueno a una disolución de 11,5 mg Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmoles) en 10 ml de tolueno en un matraz Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y luego se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml que contenía tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantuvo la presión de etileno a 4000 kPa (40 barg). Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 2 anterior. La masa del producto fue de 21,23 g. La distribución del producto de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Tabla 1: Rondas de tetramerización de etileno: ejemplos 2-48

Ejemplo	Actividad	C-6	C-8	1-oct en C-8
	g de prod./g de Cr	% del producto total	% del producto total	%
2	18600	42,3	53,6	96,0
3	16700	31,4	55,9	95,8
4	27400	23,9	56,5	93,9
5	43500	24,9	60,1	96,8
6	12800	28,0	60,2	98,1
7	25700	27,3	61,6	97,8
8	4080	26,4	52,8	97,8
9	36100	26,6	61,8	97,8
10	7400	22,2	53,6	96,6
11	42500	23,5	55,2	96,4
12	12900	19,2	45,4	96,4
13	35100	32,7	60,6	99,2
14	38400	23,9	69,0	99,0
15	113100	25,1	71,1	98,9
16	44200	19,1	67,9	99,0
17	16900	17,8	71,6	98,5
18	71300	16,0	70,7	97,9
19	25500	19,5	68,6	98,7
20	103800	25,1	72,0	99,0
21	64100	16,4	71,4	99,0
22	591000	14,1	67,4	98,7
23	297000	16,2	68,6	98,7
24	26300	26,0	54,2	93,4
25	15400	22,9	56,1	95,3
26	30500	20,0	57,0	95,3
27	47000	20,7	56,7	95,0
28	37200	27,1	63,4	98,0
29	19300	17,4	65,4	98,9
30	390300	15,5	65,2	98,8
31	13100	25,2	58,8	98,4
32	8600	16,6	60,3	96,6
33	572500	14,1	68,1	98,7

ES 2 357 694 T3

34	9030	18,8	52,5	95,7
35	1440	30,9	52,3	94,5
36	48500	41,5	41,8	98,4
38	4400	18,0	61,6	96,5
40	2200	16,8	45,2	97,4
42	2900	15,5	63,0	98,7
44	10400	20,2	69,0	99,6
45	580	13,3	42,1	97,1
46	8500	23,9	69,7	99,9
47	4900	13,2	45,1	98,0
48	12400	19,7	39,2	96,6

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la tetramerización de olefinas en el que una corriente de alimentación olefínica se pone en contacto con un sistema de catalizador que incluye la combinación de
- un compuesto de cromo; y
- 5
- un ligando heteroatómico descrito mediante la siguiente fórmula general
- $$(R^1)(R^2)A-B-C(R^3)(R^4)$$
- en la que:
- A y C se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fósforo, arsénico, antimonio, bismuto y nitrógeno;
- 10 B es un grupo de unión entre A y C; y
- R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo, grupo heterohidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido y un grupo heterohidrocarbilo sustituido;
- cualquier sustituyente que puede estar en uno o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 y no es donador de electrones;
- 15 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son independientemente grupos aromáticos, incluyendo grupos heteroaromáticos, no todos los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen un sustituyente en el átomo adyacente al átomo unido a A o C; y la corriente de producto del procedimiento contiene más del 30% de la olefina tetramérica.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación olefínica incluye una α -olefina y la corriente de producto incluye al menos el 30% de un monómero de α -olefina tetramerizada.
- 20 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la corriente de alimentación olefínica incluye etileno y la corriente de producto incluye al menos el 30% de 1-octeno.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la corriente de alimentación olefínica incluye etileno y en el que la razón de $(C_8 + C_8):(C_4 + C_{10})$ en la corriente de producto es superior a 2,5:1.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, en el que etileno se pone en contacto con el sistema de catalizador a una presión de más de 1000 kPa (10 barg).
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el ligando heteroatómico se describe mediante la siguiente fórmula general $(R^1)(R^2)A-B-C(R^3)(R^4)$ en la que A y C se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fósforo, arsénico, antimonio, bismuto y nitrógeno; B es un grupo de unión entre A y C; y cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido y un grupo heterohidrocarbilo sustituido.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el ligando heteroatómico se describe mediante la siguiente fórmula general $(R^1)(R^2)A-B-C(R^3)(R^4)$ en la que A y C se seleccionan independientemente del grupo que comprende fósforo, arsénico, antimonio, bismuto y nitrógeno; B es un grupo de unión entre A y C; y cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo no aromático, un grupo heterohidrocarbilo no aromático, un grupo hidrocarbilo aromático, un grupo heterohidrocarbilo aromático y un grupo heterohidrocarbilo heteroaromático.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, en el que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es independientemente un grupo aromático, incluyendo un grupo heteroaromático y no todos los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen un sustituyente en el átomo adyacente al átomo unido a A o C.
- 40 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que cada sustituyente no donador de electrones es no polar.
- 45 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que B se selecciona del grupo que consiste en: un grupo de unión orgánico que comprende un hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y un heterohidrocarbilo sustituido; un grupo de unión inorgánico que comprende un espaciador de unión de un solo átomo y un grupo que comprende metileno, dimetilmetileno, 1,2-etileno, 1,2-fenileno, 1,2-propileno, 1,2-catecolato, $N(CH_3)-N(CH_3)-$, $-B(R^5)-$, $-Si(R^5)_2-$, $-P(R^5)-$ y $-N(R^5)-$ en los que R^5 es hidrógeno, un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, un heteroátomo sustituido o un halógeno.
- 50 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que B es un espaciador de unión de un solo átomo.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que B es $-N(R^5)-$, en el que R^5 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxilo, ariloxilo sustituido, halógeno, alcoxicarbonilo, carboniloxilo, alcoxilo, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, un grupo sililo o un derivado del mismo, y un grupo arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes.
- 5 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que A y/o C se oxidan independientemente mediante S, Se, N u O, en el que la valencia de A y/o C permite tal oxidación.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que cada uno de A y C es fósforo.
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo bencilo, fenilo, toliilo, xililo, mesitilo, bifenilo, naftilo, antraceno, dimetilamino, dietilamino, metiletilamino, tiofenilo, piridilo, tioetilo, tiofenoxilo, trimetilsililo, dimetilhidrazilo, metilo, etilo, etenilo, propilo, butilo, propenilo, propinilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ferroceno y tetrahidrofurano.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo fenilo, toliilo, bifenilo, naftilo, tiofenilo y etilo.
- 15 17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ligando se selecciona del grupo que consiste en
- (fenil)₂PN(metil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(pentil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(fenil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(p-metoxifenil)P(fenilo)₂,
- 20 (fenil)₂PN(p-^tbutilfenil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN((CH₂)₃-N-morfolino)P(fenilo)₂, (fenil)₂PN(Si(CH₃)₃)P(fenilo)₂,
- ((fenil)₂P)₂NCH₂CH₂)₃N,
- (etil)₂PN(metil)P(etilo)₂,
- (etil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂,
- 25 (etil)(fenil)PN(metil)P(etil)(fenilo),
- (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂P(=Se)N(isopropil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenilo)₂,
- (o-etilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂,
- 30 (o-metilfenil)₂PN(isopropil)P(o-metilfenil)(fenilo),
- (fenil)₂PN(bencil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(1-ciclohexil-etil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN[CH₂CH₂CH₂Si(OMe₃)]P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(ciclohexil)P(fenilo)₂,
- 35 (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(alil)P(fenilo)₂,
- (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftilo)₂,
- (p-bifenil)₂-PN(metil)P(p-bifenilo)₂,
- (p-metilfenil)₂PN(metil)P(p-metilfenilo)₂,
- 40 (2-tiofenil)₂PN(metil)P(2-tiofenilo)₂,
- (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenilo)₂,
- (m-metilfenil)₂PN(metil)P(m-metilfenilo)₂,

(fenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂, y

(fenil)₂P(=S)N(isopropil)P(fenilo)₂.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el sistema de catalizador se prepara combinando en cualquier orden el ligando heteroatómico, el compuesto de cromo y un activador.
- 5 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el sistema de catalizador es un complejo de coordinación preformado preparado combinando el ligando heteroatómico y el compuesto de cromo y en el que el complejo de coordinación preformado se añade a la corriente de alimentación olefínica y un activador.
- 10 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que el compuesto de cromo se selecciona del grupo que consiste en una sal inorgánica, una sal orgánica, un complejo de coordinación y complejo organometálico.
21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que el compuesto de cromo se selecciona del grupo que consiste en complejo de tricloruro de cromo-tris-tetrahidrofurano, (benceno)tricarbonil-cromo, octanoato de cromo (III), acetilacetonoato de cromo (III), hexacarbonil-cromo y 2-etilhexanoato de cromo (III).
- 15 22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que el compuesto de cromo es un complejo seleccionado de acetilacetonoato de cromo (III) y 2-etilhexanoato de cromo (III).
23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que el cromo del compuesto de cromo y el ligando heteroatómico se combinan para proporcionar una razón de cromo/ligando de desde aproximadamente 0,01:100 hasta 10.000:1.
- 20 24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en el que el sistema de catalizador incluye un activador seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoboro, una sal orgánica, tal como bromuro de metilmagnesio y metil-litio, un ácido y sal inorgánico, tal como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata y hexafluoroantimonato de sodio.
- 25 25. Procedimiento según la reivindicación 24, en el que el activador es un alquilaluminoxano.
26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que el cromo y el aluminoxano se combinan en proporciones para proporcionar una razón de Al/cromo de desde aproximadamente 1:1 hasta 10.000:1.
27. Sistema de catalizador que incluye la combinación de
- un compuesto de cromo; y
- 30 - un ligando heteroatómico descrito mediante la siguiente fórmula general
- $$(R^1)(R^2)A-B-C(R^3)(R^4)$$
- en la que
- A y C se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fósforo, arsénico, antimonio, bismuto y nitrógeno;
- 35 B es un grupo de unión entre A y C; y
- R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido y un grupo heterohidrocarbilo sustituido;
- cualquier sustituyente que puede estar en uno o más de R¹, R², R³ y R⁴ no es donador de electrones; y
- 40 en la que R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente grupos aromáticos, incluyendo grupos heteroaromáticos, no todos los grupos R¹, R², R³ y R⁴ tienen un sustituyente en el átomo adyacente al átomo unido a A o C.
28. Sistema de catalizador según la reivindicación 27, que es un sistema de catalizador de tetramerización.
29. Sistema de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 27 ó 28, en el que el ligando heteroatómico se describe mediante la siguiente fórmula general (R¹)(R²)A-B-C(R³)(R⁴) en la que A y C se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fósforo, arsénico, antimonio, bismuto y nitrógeno; B es un grupo de unión entre A y C; y cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido y un grupo heterohidrocarbilo sustituido.
- 45

30. Sistema de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 29, en el que B se selecciona del grupo que consiste en un grupo de unión orgánico que comprende un hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y un heterohidrocarbilo sustituido; un grupo de unión inorgánico que comprende un espaciador de unión de un solo átomo; y un grupo que comprende metileno, dimetilmetileno, 1,2-etileno, 1,2-fenileno, 1,2-propileno, 1,2-catecolato, N(CH₃)-N(CH₃)-, -B(R⁵)-, -Si(R⁵)₂-, -P(R⁵)- o -N(R⁵)- en los que R⁵ es hidrógeno, un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, un heteroátomo sustituido o un halógeno.
31. Sistema de catalizador según la reivindicación 30, en el que B es -N(R⁵)-, en el que R⁵ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxilo, ariloxilo sustituido, halógeno, alcocarbonilo, carboniloxilo, alcoxilo, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, un grupo sililo o un derivado del mismo, y un grupo arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes.
32. Sistema de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 31, en el que cada uno de A y C es independientemente fósforo.
33. Sistema de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 32, en el que cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo bencilo, fenilo, toliilo, xililo, mesitilo, bifenilo, naftilo, antraceno, dimetilamino, dietilamino, metiletilamino, tiofenilo, piridilo, tioetilo, tiofenoxilo, trimetilsililo, dimetilhidrazilo, metilo, etilo, etenilo, propilo, butilo, propenilo, propinilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ferroceno y tetrahidrofurano.
34. Sistema de catalizador según la reivindicación 33, en el que cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo fenilo, toliilo, bifenilo, naftilo, tiofenilo y etilo.
35. Sistema de catalizador según la reivindicación 27, en el que el ligando se selecciona del grupo que consiste en
- (fenil)₂PN(metil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(pentil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(fenil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(p-metoxifenil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(p-butilfenil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN((CH₂)₃-N-morfolino)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(Si(CH₃)₃)P(fenilo)₂,
- (((fenil)₂P)₂NCH₂CH₂)₃N,
- (etil)₂PN(metil)P(etilo)₂,
- (etil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂,
- (etil)(fenil)PN(metil)P(etil)(fenilo),
- (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂P(=Se)N(isopropil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenilo)₂,
- (o-etilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂,
- (o-metilfenil)₂PN(isopropil)P(o-metilfenil)(fenilo),
- (fenil)₂PN(bencil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(1-ciclohexil-etil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN[CH₂CH₂CH₂Si(OMe₃)]P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(ciclohexil)P(fenilo)₂,
- (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenilo)₂ (fenil)₂PN(alil)P(fenilo)₂,
- (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftilo)₂,
- (p-bifenil)₂PN(metil)P(p-bifenilo)₂,

- (p-metilfenil)₂PN(metil)P(p-metilfenilo)₂,
 (2-tiofenil)₂PN(metil)P(2-tiofenilo)₂,
 (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenilo)₂,
 (m-metilfenil)₂PN(metil)P(m-metilfenilo)₂,
 5 (fenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂, y
 (fenil)₂P(=S)N(isopropil)P(fenilo)₂.
36. Sistema de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 35, el que el compuesto de cromo se selecciona del grupo que consiste en una sal inorgánica, sal orgánica, un complejo de coordinación y complejo organometálico.
- 10 37. Sistema de catalizador según la reivindicación 36, en el que el compuesto de cromo se selecciona del grupo que consiste en complejo de tricloruro de cromo-tris-tetrahidrofurano, (benceno)tricarbonil-cromo, octanoato de cromo (III), acetilacetonoato de cromo (III), hexacarbonil-cromo y 2-etilhexanoato de cromo (III).
- 15 38. Sistema de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 37, en el que el cromo del compuesto de cromo y el ligando heteroatómico se combinan para proporcionar una razón de cromo/ligando de desde aproximadamente 0,01:100 hasta 10.000:1.
39. Sistema de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 38, que incluye un activador.
40. Sistema de catalizador según la reivindicación 39, en el que el activador es un alquilaluminoxano.
- 20 41. Sistema de catalizador según la reivindicación 40, en el que el cromo y el aluminoxano se combinan en proporciones para proporcionar una razón de Al/cromo de desde aproximadamente 1:1 hasta 10.000:1.
42. Uso de un sistema de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 41, para la tetramerización de olefinas.