

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 648**

51 Int. Cl.:
C07C 2/32 (2006.01)
C07C 323/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02794479 .2**
96 Fecha de presentación: **19.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1456152**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54 Título: **Trimerización y oligomerización de olefinas usando un catalizador a base de cromo**

30 Prioridad:
20.12.2001 US 342560 P
20.12.2001 ZA 200110435

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.10.2012

73 Titular/es:
SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD (100.0%)
1 STURDEE AVENUE, ROSEBANK 2196
2000 JOHANNESBURG, ZA

72 Inventor/es:
DIXON, JOHN THOMAS;
WASSERSCHIED, PETER;
MCGUINNESS, DAVID, SHANE;
HESS, FIONA, MILLICENT;
MAUMELA, HULISANI;
MORGAN, DAVID HEDLEY y
BOLLMANN, ANNETTE

74 Agente/Representante:
DÍAZ NUÑEZ, Joaquín

ES 2 389 648 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

Trimerización y oligomerización de olefinas usando un catalizador a base de cromo.

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] Esta invención se refiere a un ligando y un sistema de catalizador, más particularmente a un sistema de catalizador de oligomerización y trimerización de olefinas.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] La oligomerización de olefinas, principalmente α -olefinas, con catalizadores de cromo se ha estudiado extensamente. Más específicamente, se han desarrollado y usado varios catalizadores de cromo para trimerizar olefinas. A este respecto, es significativa la trimerización de etileno para dar 1-hexeno ya que, además de su empleo como una sustancia química específica, el 1-hexeno se emplea extensamente en los procesos de polimerización como un monómero o un co-monómero. Además, los productos triméricos obtenidos a partir de olefinas de cadenas más largas también pueden utilizarse como lubricantes sintéticos (por ejemplo, polialfaolefinas/PAO), así como diversas aplicaciones diferentes, tales como componentes de lodos de perforación, y como materia prima para preparar detergentes y plastificantes.

[0003] Los procesos de trimerización de etileno a base de cromo de la técnica anterior incluyen:

a) Un proceso en el que las olefinas se trimerizan poniendo la olefina en contacto con un catalizador que comprende el producto de reacción de un compuesto de cromo, un compuesto de organoaluminio hidrolizado con una cantidad específica de agua y un ligando donador seleccionado entre isonitrilos de hidrocarbilo, aminas y éteres (patente de Estados Unidos N° 4.668.838);

b) Un proceso para trimerizar etileno para dar 1-hexeno que comprende poner en contacto etileno con un sistema de catalizador estabilizado que comprende una fuente de cromo, un compuesto que contiene pirrol, un metal alquilo y un compuesto aromático (patente europea N° 0 668 105);

c) Un proceso para preparar oligómeros de α -olefina, que comprende realizar la oligomerización de una α -olefina en un disolvente haciendo reaccionar dicha α -olefina con un sistema de catalizador a base de cromo que comprende una combinación de al menos un compuesto de cromo, una amina o una amida metálica, y un compuesto de alquilaluminio, en un modo de contacto en el que el compuesto de cromo y el compuesto de alquilaluminio no estaban previamente en contacto el uno con el otro (patente de Estados Unidos N° 5.750.817);

d) Un proceso para la oligomerización de etileno para producir 1-buteno y/o 1-hexeno, en el que la composición catalítica se obtiene mezclando al menos un compuesto de cromo con al menos un compuesto ariloxi de aluminio con la fórmula general $R_nAl (R'O)_{3-n}$, en la que R es un radical hidrocarbilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, R'O es un radical ariloxi que contiene de 6 a 80 átomos de carbono y n es un conjunto que puede tomar los valores 0, 1 ó 2, y con al menos otro compuesto hidrocarbilo de aluminio seleccionado entre el compuesto tris(hidrocarbilo)aluminio o compuestos de aluminio de hidrocarbilo clorados o bromados (patente de Estados Unidos N° 6.031.145);

e) Un proceso para la trimerización de etileno, comprendiendo dicho proceso hacer reaccionar etileno, usando un catalizador que comprende un aluminoxano y un complejo de coordinación de fosfina polidentada, arsénico y/o antimonio de una sal de cromo, de modo que se forme 1-hexeno (patente de Estados Unidos N° 5.811.618).

RESUMEN DE LA INVENCION

[0004] A continuación, la invención se describe en condiciones generales con referencia a los dibujos adjuntos.

[0005] En los dibujos:

La figura 1 muestra una estructura de cristal de rayos X de $CrCl_3$ (bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina), y la figura 2 muestra una representación esquemática (diagrama de flujo) de una realización de un proceso de oligomerización de olefinas, según la invención.

[0006] Esta invención reconoce la necesidad de un sistema de catalizador, que facilite la producción de 1-hexeno con alta selectividad evitando la coproducción de cantidades significativas de polietileno. Sin embargo, el sistema de catalizador también puede usarse para la trimerización u oligomerización de otras olefinas, especialmente α -olefinas.

5 [0007] A este respecto, se conoce a partir de la técnica anterior (por ejemplo, la patente europea N° 537609) que los catalizadores de cromo que comprenden un complejo de coordinación de amina multidentada de una sal de cromo y un aluminóxano o un compuesto de alquilaluminio generalmente no son particularmente eficaces en la trimerización selectiva de etileno. Esto también se ha establecido de forma experimental como se demuestra en el Ejemplo 1 que se indica a continuación.

10 [0008] Esta invención generalmente se refiere a cómo puede satisfacerse, al menos en parte, la necesidad de producir selectivamente 1-hexeno a partir de etileno usando un sistema de catalizador de cromo que contenga un ligando multidentado.

15 [0009] Así, según la invención se proporciona un sistema de catalizador de oligomerización de olefinas que incluye: un ligando multidentado heteroatómico mixto, dicho ligando incluye al menos tres heteroátomos donadores, de los cuales dos heteroátomos donadores son azufre y, además de azufre, un heteroátomo donador de nitrógeno o de fósforo.

20 [0010] El ligando se selecciona de tal forma que ninguno de los heteroátomos donadores esté directamente unido a ninguno de los otros heteroátomos donadores.

25 [0011] Por "heteroatómico multidentado mixto" se refiere a un ligando que contiene más de un átomo donador no basado en carbono, de los cuales un átomo donador es diferente de los demás y de los cuales todos los átomos donadores se coordinan al metal de transición en el sistema de catalizador. El solicitante ha descubierto que es importante para la actividad de los catalizadores que todos los átomos donadores se coordinen con el cromo y, por lo tanto, el ligando necesita al menos un átomo puente entre los átomos donadores para proporcionar las distancias necesarias entre los átomos donadores y permitir al ligando asumir la orientación espacial necesaria para la coordinación de todos los átomos donadores. La figura 1 contiene la estructura molecular de un complejo entre CrCl_3 y un ejemplo de un ligando multidentado heteroatómico mixto de este tipo, a saber bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina. Las distancias y los ángulos de los enlaces seleccionados de esta estructura molecular se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Distancias y ángulos de los enlaces seleccionados de CrCl_3 (bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina)

Angulo de mordedura de quelato	83,07(5) ^o 82,90(5) ^o
Distancias del enlace Cr-S	2,4508(7) Å 2,4556(7) Å
Distancia del enlace Cr-N	2,1059(18) Å

30 [0012] Como se puede observar en la figura 1, este ligando multidentado heteroatómico mixto específico tiene una disposición meridional en el complejo, permitiendo así la formación de dos enlaces Cr-S con distancias de enlace casi iguales (véase la Tabla 1). Una disposición meridional del ligando de este tipo sólo es posible si hay al menos un átomo puente entre los átomos donadores. Como se podría esperar, los ángulos de mordedura de quelato S-Cr-N resultantes tienen un tamaño muy similar.

35 [0013] Por lo tanto, un ligando multidentado heteroatómico mixto se selecciona de tal forma que ninguno de los átomos donadores está directamente unido a ninguno de los otros átomos donadores.

40 [0014] El ligando multidentado heteroatómico mixto se define en la siguiente fórmula general:

45 $R^1A(R^2BR^3)(R^4CR^5)$, en la que R^1 , R^3 y R^5 pueden ser hidrógeno o pueden seleccionarse independientemente entre los grupos que consisten en alquilo, arilo, ariloxi, halógeno, nitro, alcoxicarbonilo, carboniloxi, alcoxi, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, o derivados de los mismos, o arilo substituido con cualquiera de estos sustituyentes; R^2 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y son hidrocarbilos C_1 a C_{15} ; A es nitrógeno o fósforo; y B y C son azufre.

50 [0015] Estos ligandos basados en heteroátomos multidentados mixtos pueden sintetizarse según los procedimientos descritos en la bibliografía, por ejemplo, por A. Heßler y col., J. Organomet. Chem, 1998, 533, 39-52, M. Tanaka y col. J. Org. Chem., 2001, 66, 7008-7012, M. Konrad, F. Meyer, K. Heinze, L. Zsolnai. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998 199-205 y G. Gelbard y P. Rumpf, Bull. Soc. Chem., 1969, 1161-1170.

55 [0016] Los ejemplos específicos de ligandos basados en heteroátomos multidentados mixtos pueden incluir bis-(2-etilsulfaniletíl)-amina, bis-(2-metilsulfanil-etil)-amina, bis-(2-butilsulfanil-etil)-amina, bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina, bis-(etilsulfanil-metilo)-amina, bis-(2-etilsulfanil-fenil)-amina, bis-(2-etilsulfanil-etil)-fosfina, bis-(2-etil-sulfanil-etil)-etilfosfina, bis-(2-etilsulfanil-etil)-fenilfosfina, N-metilbis-(2-etilsulfanil-etil)-amina, y (2-etilsulfanil-etil)(3-etilsulfanil-propil)-amina.

[0017] Ligandos multidentados heteroatómicos mixtos adecuados son bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina y bis-(2-decilsulfaniletíl)-amina, y derivados de los mismos.

- 5 **[0018]** Los ligandos multidentados heteroatómicos mixtos pueden modificarse para unirse a una cadena polimérica (peso molecular = 1000 o mayor) de modo que el complejo de metal de transición resultante sea soluble a temperaturas elevadas, pero se vuelva insoluble en 25 °C. Este enfoque permitiría la recuperación del complejo de la mezcla de reacción para su reutilización y se ha usado para otro catalizador como se describe por D.E. Bergbreiter y col., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 177-179. De la misma manera, estos complejos de metales de transición también pueden inmovilizarse delimitando los ligandos heteroatómicos multidentados mixtos a sílice, gel de sílice, polisiloxano o estructura de alúmina, como se demuestra por C. Yuanyin y col., Chinese J. React. Pol., 1992, 1 (2), 152-159 para inmovilizar complejos de platino.
- 10 **[0019]** El término "oligomerización" generalmente se refiere a una reacción donde todas las unidades monoméricas del producto de oligomerización son iguales. Sin embargo, esto también puede incluir reacciones de co-oligomerización donde las mezclas de olefinas se usan como los reactivos que producen así productos que contienen más que un tipo de unidad monomérica (es decir, olefinas diferentes). Tales reacciones de co-oligomerización a menudo producen productos oligoméricos alquil- y/o aril-ramificados con propiedades distintas como se demuestra por C. Pelecchia y col., Macromolecules, 2000, 33, 2807-2814.
- 15 **[0020]** El sistema de catalizador incluye cromo. También pueden usarse molibdeno, tungsteno, titanio, níquel y tántalo.
- 20 **[0021]** El sistema de catalizador puede incluir una combinación de un complejo de coordinación heteroatómico mixto de cromo y un aluminóxano.
- 25 **[0022]** Los complejos de coordinación de cromo que, tras la mezcla con un aluminóxano, catalizan la trimerización de etileno según la invención, pueden expresarse adecuadamente por la fórmula $LCrX_n$, en la que X representa aniones que pueden ser iguales o diferentes, n es un número entero de 0 a 5 y L es un ligando heteroatómico mixto.
- 30 **[0023]** El precursor de cromo usado en la preparación del complejo de coordinación puede seleccionarse entre un compuesto de cromo orgánico o inorgánico, variando el estado de oxidación del átomo de cromo de 0 a 6.
- 35 **[0024]** Las sales de cromo empleadas en la preparación del complejo de coordinación de cromo pueden seleccionarse entre acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptadionato de cromo (III), tris(2-etilhexanoato) de cromo (III), cloruro de cromo (III), acetato de cromo (II), cloruro de cromo (II), nitrato de cromo (II) y sulfato de cromo (III).
- 40 **[0025]** Como alternativa, pueden usarse complejos organometálicos, por ejemplo, complejo de tricloruro de cromo tris-tetrahidrofurano, (benceno)tricarbonil cromo, cromo hexacarbonilo, y similares, en la preparación del complejo de coordinación de cromo.
- 45 **[0026]** Los aluminóxanos para su uso en el sistema de catalizador pueden prepararse como se conoce en la técnica haciendo reaccionar agua o materiales que contienen agua con compuestos de trialquilaluminio. Los aluminóxanos preferidos se preparan a partir de compuestos de trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio o similares, y mezclas de los mismos. Las mezclas de diferentes aluminóxanos también pueden usarse en el sistema de catalizador. De estos, el aluminóxano más preferido se prepara a partir de trimetilaluminio y/o trietilaluminio. Es necesario el empleo de dicho aluminóxano para conseguir la actividad catalítica.
- 50 **[0027]** El sistema de catalizador también puede incluir, además del aluminóxano o una mezcla de aluminóxanos, un trialquilaluminio en cantidades de entre 0,01 a 100 mol por mol de aluminóxano. Sin embargo, debe apreciarse que los aluminóxanos generalmente contienen cantidades considerables de los compuestos de trialquilaluminio correspondientes usados en su preparación. La presencia de estos compuestos de trialquilaluminio en aluminóxanos puede atribuirse a su hidrólisis incompleta con el agua. Cualquier cantidad de un compuesto de trialquilaluminio citado en esta divulgación es adicional a compuestos de alquilaluminio contenidos dentro de los aluminóxanos.
- 55 **[0028]** El solicitante ha descubierto que el trialaluminio sirve como un eliminador de contaminantes para proteger el aluminóxano y en algunos casos conduce a un aumento de la actividad catalítica.
- 60 **[0029]** El aluminóxano puede formar parte de una mezcla de aluminóxanos. El solicitante ha descubierto que al menos una parte del metilaluminóxano requerido más costoso puede reemplazarse por un etilaluminóxano más económico, por ejemplo, y la mezcla resultante muestra la misma, si no aumentada, actividad catalítica.
- 65 **[0030]** El aluminóxano o la mezcla de aluminóxanos puede seleccionarse preferiblemente entre metilaluminóxano o etilaluminóxano.
- [0031]** El complejo de coordinación de cromo y el aluminóxano pueden combinarse en proporciones para proporcionar proporciones molares de Al/Cr de aproximadamente 1:1 a 10 000:1.

[0032] El sistema de catalizador de oligomerización de olefina puede ser una trimerización de α -olefinas o una trimerización de un sistema de catalizador de etileno.

5 [0033] El sistema de catalizador de oligomerización de olefinas descrito en esta invención también puede usarse junto con otro sistema de catalizador adecuado para la polimerización de olefinas. En tales casos, los productos de oligomerización o trimerización del sistema de catalizador descrito en esta invención pueden incorporarse en un polímero u otro producto químico con las propiedades deseadas. Este concepto de utilización de sistemas de catalizadores duales, uno para la oligomerización y otro para la polimerización de olefinas, para fabricar copolímeros de polietileno se ha mostrado antes, por ejemplo, por G. C. Bazan, Z.J.A. Komon y X. Bu, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 1830 y C. Pelecchia y col., Macromolecules, 2000, 33, 2807-2814.

10 [0034] El sistema de catalizador puede ser una trimerización de α -olefinas o trimerización del sistema de catalizador de etileno.

15 [0035] El complejo de coordinación heteroatómico multidentado mixto de una sal de cromo puede añadirse a la mezcla de reacción, o generarse *in situ*. Pueden usarse procedimientos conocidos en la bibliografía para la preparación *ex situ* de dichos complejos de coordinación de una sal de cromo. Los ejemplos de tales procedimientos se describen por R.D Köhn y G.K. Köhn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, 33 (18), 1877-1878, R.D Köhn y col., Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39 (23), 4337-4339 y P. Wasserscheid y col., Adv. Synth. Catal., 2001, 343 (8), 814-818.

20 [0036] El sistema de catalizador puede incluir un disolvente inerte. Estos disolventes inertes incluyen cualquier hidrocarburo alifático saturado y alifático insaturado y aromático e hidrocarburo halogenado. El compuesto hidrocarburo alifático saturado y alifático insaturado puede tener cualquier número de átomos de carbono por molécula, pero por lo general contiene menos de 20 átomos de carbono debido a la disponibilidad comercial y el empleo final. Los disolventes preferidos incluyen, pero sin limitación, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, mesitileno, heptano, nonano, ciclohexano, metilciclohexano, 1-hexeno, clorobenceno, anisol y similares.

25 [0037] Los componentes individuales del sistema de catalizador descrito en esta divulgación pueden combinarse simultáneamente o secuencialmente en cualquier orden, y en presencia o en ausencia de un disolvente, para dar un catalizador activo. La mezcla de los componentes de catalizador puede realizarse a cualquier temperatura entre 0 °C y 150 °C. La temperatura durante la mezcla de los componentes de catalizador no parece tener un efecto significativo en el rendimiento del catalizador. La presencia de una olefina durante la mezcla de los componentes de catalizador proporciona generalmente un efecto protector que puede dar como resultado una mejora del rendimiento del catalizador.

30 [0038] El complejo de coordinación de cromo y el aluminóxano se combinan en proporciones para proporcionar proporciones molares de Al/Cr de aproximadamente 1:1 a 10 000:1, y preferiblemente, de aproximadamente 1:1 a 1000:1. A este respecto, se descubrió que generalmente se requieren proporciones molares inferiores significativas de Al/Cr para conseguir un rendimiento del catalizador aceptable cuando el complejo de coordinación de cromo es completamente soluble en el disolvente empleado para la reacción de oligomerización.

35 [0039] El sistema de catalizador, o sus componentes individuales, también pueden inmovilizarse soportándose en una superficie heterogénea, tal como sílice, alúmina, sílice-alúmina, MgO, circonio o similares. Este enfoque también facilita la recuperación del catalizador de la mezcla de reacción para su reutilización. El concepto se demostró satisfactoriamente con otro catalizador de trimerización de etileno basado en cromo por T. Monoi y Y. Sasaki, J. Mol. Gato. A: Chem., 1987, 109, 177-179. En algunos casos, la superficie heterogénea (soporte) también puede actuar como un componente de catalizador, por ejemplo, cuando dichos soportes contienen funcionalidades de aluminóxano, o cuando el soporte es capaz de realizar funciones químicas similares como un aluminóxano, que es, por ejemplo, el caso de IOLA™ (un producto comercial de Davison Catalyst).

40 [0040] Se observó de esta manera que el sistema de catalizador de oligomerización de olefinas descrito en esta invención apenas sufría una disminución perceptible de su rendimiento catalítico cuando se usa aluminóxano soportado con alúmina, en lugar de aluminóxano no soportado, durante la preparación del sistema de catalizador.

45 [0041] Según un aspecto adicional, se proporciona un proceso para la oligomerización de olefinas, incluyendo el proceso la etapa de poner en contacto las olefinas a presiones atmosféricas de 100 barg y a temperaturas de 0 °C a 200 °C, con un sistema de catalizador como se ha descrito anteriormente.

50 [0042] El proceso de esta invención también puede realizarse en un disolvente inerte. Puede utilizarse cualquier disolvente inerte que no reaccione con compuestos de trialkilaluminio y aluminóxano. Estos disolventes inertes incluyen cualquier hidrocarburo alifático saturado y alifático insaturado e hidrocarburo aromático e hidrocarburo halogenado. Los disolventes preferidos incluyen, pero sin limitación, benceno, tolueno, xileno, heptano, ciclohexano, 1-hexeno y similares. La cantidad de disolvente no es excepcionalmente crítica y generalmente varía de aproximadamente el 50 al 99,9% en peso de la mezcla de reacción inicial. Sin embargo, ya que la productividad del catalizador tiende a ser algo más alta en concentraciones de catalizador bastante bajas en la mezcla de reacción

inicial (normalmente en el intervalo de Cr 0,001-0,1 mmol/100 ml de mezcla de reacción), la concentración del catalizador se selecciona de tal forma que la productividad y la selectividad del catalizador se maximicen.

5 [0043] El catalizador se disuelve en un disolvente inerte.

[0044] El procedimiento puede incluir la etapa de generar el complejo heteroatómico multidentado mixto de una sal de cromo *in situ* en una mezcla de reacción.

10 [0045] El procedimiento de esta invención puede realizarse a presiones atmosféricas de 100 barg. Generalmente, el procedimiento puede realizarse a cualquier presión dentro de este intervalo, pero aquí de nuevo la presión de reacción real se selecciona de modo que la productividad y la selectividad del catalizador se maximicen. Se prefieren particularmente presiones de etileno en el intervalo de 30-60 bar.

15 [0046] El procedimiento de esta invención puede realizarse a temperaturas de 0 °C a 200 °C. El procedimiento normalmente puede realizarse a cualquier temperatura dentro de este intervalo, pero como en el caso de la presión de etileno, la temperatura de reacción real se selecciona de modo que la productividad y la selectividad del catalizador se maximicen. Se prefieren particularmente temperaturas en el intervalo de 80-120 °C.

20 [0047] El procedimiento puede realizarse en presencia de un agente de oxidación, tal como oxígeno o similares.

[0048] El procedimiento normalmente puede realizarse a cualquier temperatura dentro de este intervalo, pero como en el caso de la presión de etileno, la temperatura de reacción real se selecciona de modo que la productividad y la selectividad del catalizador se maximicen. Se prefieren particularmente temperaturas en el intervalo de 80-120 °C.

25 [0049] El procedimiento puede realizarse en presencia de un agente de oxidación, tal como oxígeno o similares. A este respecto, se descubrió que el empleo de reactivos de olefinas, tales como etileno, que contenían cantidades bajas de oxígeno (1-2000 partes por millón) daba como resultado mejoras en el rendimiento del sistema de catalizador, así como en la selectividad del producto.

30 [0050] Aunque el catalizador, sus componentes individuales, reactivos, disolventes y productos de reacción generalmente se emplean en base a una sola etapa, cualquiera de estos materiales puede reciclarse en cierta medida, y de hecho se prefiere, para reducir al mínimo los gastos de producción.

35 [0051] Este proceso puede comprender, en combinación a) un reactor, b) al menos una línea de admisión en este reactor para el reactante de olefina y el sistema de catalizador, c) líneas de efluente de 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 multidentado mixto de una sal de cromo y un aluminóxano.

40 [0052] La figura 2 es una representación esquemática (diagrama de flujo) de una realización de este proceso de oligomerización de olefinas que emplea tres separadores para separar los productos de reacción, el disolvente y catalizador utilizado (gasto). Aunque este dibujo describe una realización de la invención con el objetivo de ilustración, la invención no debe interpretarse como limitada por este diagrama de flujo esquemático, sino que el dibujo pretende más bien incluir todos los cambios y modificaciones dentro del espíritu y el alcance de la misma.

45 [0053] Diversas bombas adicionales, válvulas, calentadores, refrigeradores y otro equipo convencional necesario para la práctica de esta invención serán familiares para un experto en la técnica. Estos equipos adicionales se han omitido de la figura 2 para mayor claridad.

50 [0054] La siguiente descripción del diagrama de flujo mostrado en la figura 2 proporciona un procedimiento de funcionamiento del proceso, según la invención, y tiene como objeto proporcionar un entendimiento adicional de los aspectos de esta invención. Como se usa en la descripción, "efluente del reactor" se refiere a todos los componentes que pueden eliminarse de un reactor de oligomerización, incluyendo, pero sin limitación, una olefina sin reaccionar, un sistema de catalizador, uno o más productos y uno o más coproductos de oligomerización. "Gasto" se refiere a uno o más coproductos de reacción con una masa molecular más alta que el producto de reacción de oligomerización deseado, productos poliméricos y el sistema de catalizador usado. "Producto" se refiere a uno o más productos de la reacción de oligomerización de olefinas.

60 [0055] La olefina, y opcionalmente el oxígeno o el aire, se suministra a través de la línea de admisión 7/8 en el reactor oligomerización 1. La línea de admisión 5/6 introduce el sistema de catalizador, y opcionalmente el disolvente, en el reactor oligomerización 1. El efluente del reactor se retira del reactor 1 a través de la línea 9. Debe apreciarse que las líneas 6, 8 y 9 pueden localizarse en cualquier parte del reactor 1. Es preferible que el contenido en las líneas 9, 15, 16, 17 y 19 se mantenga a una temperatura más elevada para impedir que precipiten partículas poliméricas no deseadas. La formación de tales partículas puede tener un efecto perjudicial en el funcionamiento de este procedimiento.

65

5 **[0056]** La línea 9 introduce el efluente del reactor en el separador 2 que separa la olefina sin reaccionar y el o los productos de reacción del o de los disolvente de mayor punto de ebullición, el o los productos de reacción y el sistema de catalizador usado. La línea 15/16 es una realización opcional de la invención y puede usarse para facilitar el retorno de los compuestos de mayor punto de ebullición en el efluente del reactor, incluyendo el sistema de catalizador, al reactor 1 a través de la línea de admisión 6. La línea 15/17 transporta una corriente de efluente, que comprende compuestos de mayor punto de ebullición y el sistema de catalizador usado, desde el separador 2 al separador 4, que separa el disolvente de todos los demás compuestos en esta corriente de efluente. La línea 18 se usa para devolver el disolvente al separador 2. La línea 19 es una línea de efluente que transporta el gasto del separador 4. La línea 10 transporta un efluente que comprende la olefina sin reaccionar y el o los productos de reacción principales del separador 2 al separador 3, que separa la olefina sin reaccionar del o los productos de reacción principales.

15 **[0057]** La línea 12/14 contiene un efluente que comprende la olefina sin reaccionar y pequeñas cantidades de un producto o productos de reacción con punto de ebullición muy ligero, por ejemplo, 1-buteno, y facilita la recuperación del reactivo olefínico transportándolo de vuelta a la línea de admisión 6. La línea 12/14 es una línea de purga que contiene olefina sin reaccionar y pequeñas cantidades de uno o más productos de reacción con punto de ebullición muy ligero que se usa para impedir un aumento de un producto o productos de reacción con punto de ebullición muy ligero. La línea 11 es una línea de efluente que contiene el o los productos de reacción principales.

20 **[0058]** En otra realización del proceso, 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 del proceso se conoce comúnmente como destilación reactiva cuando la reacción es una reacción de fase homogénea líquida. Cuando el sistema de catalizador no muestra ninguna solubilidad en el disolvente o los productos de reacción, y se fija en el reactor de modo que no salga el reactor con el producto de reactor, el disolvente y la olefina sin reaccionar, el principio del proceso se conoce comúnmente como destilación catalítica.

25 **[0059]** El proceso de oligomerización descrito en este documento puede usarse en un proceso en el que la trimerización y la polimerización de etileno ocurren simultáneamente conduciendo a la incorporación de los productos de trimerización en un copolímero. Un ejemplo de este tipo de proceso se describe en la patente de Estados Unidos N° 5.786.431.

EJEMPLOS DE REALIZACION DE LA INVENCION

35 **[0060]** A continuación, la invención se describirá con referencia a los siguientes ejemplos que no pretenden de ningún limitar el alcance de la invención.

40 **[0061]** En los ejemplos que se indican a continuación todos los procedimientos se realizaron en condiciones inertes, usando reactivos secados previamente. Las sustancias químicas se obtuvieron en Sigma-Aldrich Company, a menos que se indique otra cosa. Todos los compuestos de trietilaluminio y aluminóxano y soluciones de los mismos se obtuvieron en Crompton and Albemarle Corporation. En todos los ejemplos, la masa molar de metilaluminóxano (MAO) se tomó para ser de 58,016 g/mol, correspondiente a la unidad (CH₃-Al-O), con el fin de calcular las cantidades molares de MAO usadas en la preparación de los sistemas de catalizador descritos en los ejemplos que se muestran a continuación. De modo similar, la masa molar de etilaluminóxano (EAO) se tomó en una cantidad de 72,042 g/mol, correspondiente al componente básico (CH₃CH₂-Al-O). Los productos de reacción de la oligomerización de etileno se analizaron por GC-MS y GC-FID.

Ejemplo 1: Reacción de CrCl₃(pentametildietilenotriamina)/MAO con etileno (no según la invención)

50 **[0062]** La reacción se realizó en un autoclave de 75 ml de acero inoxidable equipado con un embudo de adición, una válvula de entrada de gas y una barra de agitación magnética. El embudo de adición se cargó con 0,0149 g (0,0449 mmol) de CrCl₃(pentametildietilenotriamina) disuelto en 20 ml de tolueno y a la base del autoclave se le añadieron 9,0 ml de una solución 1,5 M de MAO en tolueno. Durante más 20 minutos, la base del autoclave se calentó a 100 °C, tiempo después del cual el reactor se cargó con etileno a una presión de 40 bar y el embudo de adición se abrió de tal forma que la solución del complejo de Cr pudiera mezclarse con la solución de MAO. Después de 30 minutos a una presión constante de etileno de 40 bar, la reacción se detuvo refrigerando el autoclave a 0 °C y liberando el exceso de etileno. El gas liberado se recogió y se analizó por cromatografía de gases (GC). El líquido contenido en el autoclave se inactivó con etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% y se añadió nonano en forma de un patrón interno de GC. La mezcla estándar líquida/interna también se analizó por GC. Ambos análisis por GC indicaron que se formaron 0,12 g de oligómeros, de los cuales 0,0048 g (4% en masa) eran isómeros de hexeno. La filtración de los líquidos dio 0,12 g de polietileno.

Ejemplo 2: Preparación de bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina

65 **[0063]** Se añadió una solución de NaOH (6,0 g, 150 mmol) y etanotiol (9,3 g, 150,0 mmol) en etanol (150 ml) a una solución de clorhidrato de bis(2-cloroetil)amina (8,8 g, 50,0 mmol) en etanol (100 ml) a 0 °C. La solución se agitó durante 2 horas a 0 °C y después durante una noche a ta. Después de la filtración, el filtrado se evaporó a

sequedad. El residuo se recogió en 40 ml de éter dietílico y se filtró de nuevo. Después de la evaporación del disolvente al vacío, el producto permaneció en forma de un semisólido incoloro. Rendimiento: 5,39 g (56 %). $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3) δ 1,20 (6H, t, CH_3), 2,52 (1H, s, NH), 2,57 (4H, c, SCH_2CH_3), 2,70 (4H, t, SCH_2), 2,83 (4H, t, NCH_2).

5 Ejemplo 3: Preparación de (bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina)

10 [0064] Se añadió una solución de NaOH (3 g, 75 mmol) y decanotiol (15,5 ml, 75 mmol) en etanol (75 ml) a una solución de clorhidrato de bis(2-cloroetil)amina (4,4 g, 25 mmol) en etanol (50 ml) a 0 °C. La solución se agitó durante 2 horas a 0 °C y después durante 16 h más a temperatura ambiente. Después de la filtración, el filtrado se evaporó a sequedad. El residuo se absorbió con éter seco y se filtró de nuevo. Después de la evaporación del disolvente al vacío, el producto permaneció en forma de un semisólido incoloro. Rendimiento: 9,4 g (90%). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,87 (6H, t, CH_3), 1,25-1,4 (28H, m, $\text{SC}_2\text{H}_4\text{C}_7\text{H}_{14}\text{CH}_3$), 1,56 (4H, cn, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$), 1,88 (1H, s, NH), 2,52 (4H, ct, $\text{SHCH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$), 2,69 (4H, t, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,82 (4H, t, NCH_2).

15 Ejemplo 4: Preparación de CrCl_3 (bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina)

20 [0065] Se añadió una solución de bis[2-(etilsulfanil)etil]amina (1,06 g, 5,5 mmol) en 20 ml de THF a una solución de 1,87 g (5 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ en 50 ml de THF a temperatura ambiente. La solución se volvió de color azul-verde inmediatamente y se agitó durante 10 minutos, después de lo cual el disolvente se retiró al vacío hasta que quedaron aproximadamente 25 ml. Se añadieron 50 ml más de éter dietílico, la solución se filtró y el sólido se lavó, en primer lugar con una mezcla de éter dietílico y THF (50 ml cada vez), y después con 50 ml más de éter dietílico. El sólido se secó al vacío. Rendimiento: 1,28 g (72,6 %). Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{S}_2\text{NCl}_3\text{Cr}$ (observado): C 27,32 (26,97), H 5,45 (5,99), N 3,98 (3,64). Datos del cristal: grupo de espacio monoclinico $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 7,6255$ (12), $b = 13,059$ (5), $c = 14,3703$ (10) Å, $\beta = 90,790$ (11)°, $V = 1430,9$ (6) Å³, $Z = 4$, $D_c = 1,633$ g·cm⁻³, $\mu = 1,622$ mm⁻¹, $F(000) = 724$, $2\theta_{\text{máx}} = 54^\circ$, 4013 reflexiones, 3126 datos independientes. Convergencia para 138 parámetros en $wR2 = 0,0857$, $R1 = 0,0351$, $GOF = 1,074$ para todos los datos y $R1 = 0,0309$ para 2846 reflexiones con $I > 2(I)$. La densidad residual de electrones era de 0,439 y -0,549 e·Å⁻³. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos (°): Cr-N 2,1059(18), Cr-S1 2,4508(7), Cr-S2 2,4556(7), Cr-Cl1 2,2985(8), Cr-Cl2 2,3184(7), Cr-Cl3 2,3167(7), N-Cr-S1 83,07(5), N-Cr-S2 82,90(5), S1-Cr-Cl1 97,20(2), S2-Cr-Cl1 96,85(2), N-Cr-Cl1 179,71(5), N-Cr-Cl2 85,82(6) y N-Cr-Cl3 88,64(6).

30 Ejemplo 5: Preparación de CrCl_3 (bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina)

35 [0066] Se añadió una solución de 3,93 g (9,4 mmol) de (bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina) en 80 ml de THF a una solución de 3,21 g (8,6 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ en 50 ml de THF a temperatura ambiente. La solución se volvió de color azul-verde inmediatamente y se agitó durante 10 minutos, después de lo cual todo el disolvente se retiró al vacío. Al residuo se le añadió éter dietílico (80 ml) y la solución se enfrió durante una noche en un refrigerador. Después, la solución se filtró y el sólido se lavó con éter dietílico (3 x 60 ml). El sólido se secó al vacío. Rendimiento: 3,68 g (74,3%). Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{S}_2\text{NCl}_3\text{Cr}$ (observado): C 50,04 (50,23), H 8,86 (9,19), N 2,43, (2,16).

40 Ejemplo 6: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl_3 (bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina)/MAO

45 [0067] Se combinó CrCl_3 (bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina) (0,01407 g, 0,04 mmol) con 20 ml de tolueno en un recipiente Schlenk y se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Después, la suspensión resultante se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 27,2 mmol) a 90 °C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se mantuvo a 100 °C, mientras que la presión del etileno se mantuvo a 40 barg. La mezcla minuciosa se garantizó por todo el proceso mediante velocidades de mezcla de 1100 RPM usando un agitador de arrastre de gas. La reacción se terminó después de 30 minutos suspendiendo el suministro de etileno al reactor y enfriando el reactor por debajo de 10 °C. Después de liberar el exceso de etileno del autoclave se añadió nonano o heptano como un patrón interno para el análisis de la fase líquida por GC-FID. El líquido contenido en el autoclave se inactivó con etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% en agua. Una pequeña muestra de la capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y después se analizó por GC-FID y GC-MS. El resto de la capa orgánica se filtró para aislar los productos sólidos poliméricos. Estos productos sólidos se secaron durante una noche en una estufa a 100 °C y después se pesaron para producir 0,47 g de polímero seco. Los análisis por GC indicaron que la mezcla de reacción contenía 46,85 g de oligómeros. La distribución de producto de este ejemplo se resume en la Tabla 2.

55 Ejemplo 7-19: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl_3 (bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina)/MAO

60 [0068] Los ejemplos 7 a 19 se realizaron usando el procedimiento del Ejemplo 6 anterior con variaciones en las condiciones de reacción, las cantidades de CrCl_3 (bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina) y MAO empleadas y el tipo de disolvente usado. El volumen total de la mezcla de reacción en el inicio de cada reacción era de 100 ml por todo el proceso. Los resultados obtenidos para estos ejemplos se resumen en la Tabla 2.

Ejemplo 20: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl₃(bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina)/MAO

[0069] Una solución 0,004 molar de CrCl₃(bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina) en tolueno (6 ml, 0,024 mmol) se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (94 ml) y un MAO (metilaluminoxano, 1,12 mmol) a 80 °C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se mantuvo a 90 °C, mientras que la presión de etileno se mantuvo a 30 barg. La mezcla minuciosa se garantizó por todo el proceso mediante velocidades de mezcla de 1100 RPM usando un agitador de arrastre de gas. La reacción se terminó después de 30 minutos suspendiendo el suministro de etileno al reactor y enfriando el reactor por debajo de 10 °C. Después de liberar el etileno de exceso del autoclave se añadió nonano o heptano como un patrón interno para el análisis de la fase líquida por GC-FID. El líquido contenido en el autoclave se inactivó con etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% en agua. Una pequeña muestra de la capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y después se analizó por GC-FID. El resto de la capa orgánica se filtró para aislar los productos sólidos poliméricos. Estos productos sólidos se secaron durante una noche en una estufa a 100 °C y después se pesaron para producir 0,09 g de polímero seco. Los análisis por GC indicaron que la mezcla de reacción contenía 43,90 g de oligómeros. La distribución de producto de este ejemplo se resume en la Tabla 3.

Ejemplo 21-27: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl₃(bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina)/MAO

[0070] Los ejemplos 21 a 27 se realizaron usando el procedimiento del Ejemplo 6 anterior con variaciones en las condiciones de reacción y las cantidades del CrCl₃(bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina) y MAO empleado. El volumen total de la mezcla de reacción al inicio de cada reacción era de 100 ml en todo el proceso. Los resultados obtenidos para estos ejemplos se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 28**Preparación de MAO sobre alúmina**

[0071] La alúmina (obtenida en Sasol Chemie GmbH como Puralox SBa200) se calcinó durante 3 horas a 550 °C en un flujo de nitrógeno. La alúmina calcinada (4,80 g) se suspendió en tolueno (20 ml). Se añadió lentamente una solución de MAO/tolueno (1,068 M, 14,53 mmol, 13,6 ml) mediante una jeringa a esta mezcla de alúmina/tolueno, y la mezcla resultante se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. El disolvente de sobrenadante se extrajo finalmente con una jeringa.

Reacción de trimerización de etileno usando CrCl₃(bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina)/MAO soportado con alúmina

[0072] Se añadió una solución 0,001097 molar de CrCl₃(bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina) en tolueno (21,88 ml, 0,024 mmol) al MAO soportado con alúmina (14,53 mmol sobre 4,80 g de soporte). La suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos y después se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía tolueno (78,1 ml) a 75 °C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se mantuvo a 90 °C, mientras que la presión de etileno se mantuvo a 30 barg. La mezcla minuciosa se garantizó por todo el proceso mediante velocidades de mezcla de 1100 RPM usando un agitador de arrastre de gas. La reacción se terminó después de 30 minutos suspendiendo el suministro de etileno al reactor y enfriando el reactor por debajo de 10 °C. Después de liberar el exceso de etileno del autoclave se añadió nonano o heptano como un patrón interno para el análisis de la fase líquida por GC-FID. Las dos fases de la mezcla de reacción se separaron y la fase líquida se analizó directamente por GC-FID. Las partículas sólidas en la mezcla de reacción se expusieron en primer lugar al aire antes de secarlas durante una noche en una estufa a 100 °C y después se pesaron. La masa de los sólidos secados era de 5,48 g, lo que indicó la formación de 0,65 g de polímero durante la reacción. Los análisis por GC indicaron que la mezcla de reacción contenía 40,99 g de oligómeros, de los cuales el 0,4% en masa eran isómeros de buteno, el 97,7% en masa eran isómeros de hexeno (siendo el 99,6% de 1-hexeno), el 0,3% en masa eran isómeros de octeno y el 0,5% en masa eran isómeros de deceno y productos más pesados.

Ejemplo 29: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl₃(bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina)/MAO o MAO utilizado

[0073] Se conectó un recipiente de presión de 300 ml a una bomba de vacío mediante un tubo de acero inoxidable con dos trampas frías de vidrio, un manómetro y una válvula de aguja (para sellar el reactor) entre la bomba de vacío y el reactor.

[0074] Se siguieron las cinco etapas siguientes:

- 1) Se combinó CrCl₃(bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina) (0,01055 g, 0,03 mmol) con 20 ml de tolueno en un recipiente Schlenk y se agitaron durante 5 minutos a temperatura ambiente. Después, la suspensión resultante se transfirió al reactor de presión que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y un MAO (metilaluminoxano, 9,0 mmol) a 85 °C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura de reactor se mantuvo a 90 °C, mientras que la presión de etileno se mantuvo a 30 barg. La

mezcla minuciosa se garantizó por todo el proceso mediante velocidades de mezcla de 1100 RPM usando un agitador de arrastre de gas.

2) Después de 30 minutos, la temperatura se redujo a 20 °C y la velocidad de agitación a 300 rpm, después de lo cual el etileno en exceso se liberó despacio, teniendo cuidado de introducir un manto de nitrógeno en el reactor una vez que la presión había caído por debajo de 1 barg. Una vez que se despresurizó totalmente, el reactor se cerró herméticamente y la válvula de aguja que conducía a las trampas frías y la bomba de vacío se abrió gradualmente hasta que la presión dentro del reactor disminuyó a 100 milibar a presión atmosférica. En este punto, la temperatura de la mezcla de reacción también se elevó a 90 °C y se formó un destilado que se recogió en las trampas frías. En cuanto cesó la formación del destilado, la salida de válvula de aguja al sistema de vacío se cerró y el contenido del reactor se puso de nuevo en una manto de nitrógeno. La pérdida estimada de tolueno del reactor durante esta etapa de destilación ultrarrápida fue de 33 ml.

3) Después, al reactor se le añadió CrCl_3 (bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina) nueva (0,01055 g, 0,03 mmol) en forma de una suspensión en tolueno, pero en 33 ml de tolueno (en vez de los 20 ml iniciales) para garantizar que la cantidad de tolueno en el reactor permanecía más o menos constante en 100 ml. El reactor de presión se cargó de nuevo con etileno mientras que la temperatura de reactor se mantuvo a 90 °C y la presión de etileno se mantuvo a 30 barg. La velocidad de mezcla también se elevó de nuevo a 1100 RPM.

4) Las etapas 2 y 3 se repitieron dos veces más antes de pasar a la etapa 5.

5) La reacción se terminó después de 30 minutos suspendiendo el suministro de etileno al reactor y enfriando el reactor por debajo de 10 °C. Después de liberar el etileno de exceso del autoclave, el contenido del reactor se combinó con el contenido de las trampas frías y se añadió nonano como un patrón interno para el análisis de la fase líquida por GC-FID. El líquido contenido en el autoclave se inactivó con etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% en agua. Una pequeña muestra de la capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y después se analizó por GC-FID. El resto de la capa orgánica se filtró para aislar los productos sólidos poliméricos. Estos productos sólidos se secaron durante una noche en una estufa a 100 °C y después se pesaron para producir 0,70 g de polímero seco. Los análisis por GC indicaron que la fase líquida contenía 161,64 g de oligómeros, de los cuales el 97,9% en masa eran isómeros de hexeno (siendo el 99,5% 1-hexeno).

Ejemplo 30: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl_3 (bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina)/EAO

[0075] Una solución 0,004 molar de CrCl_3 (bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina) en tolueno (7,5 ml, 0,03 mmol) se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (92,5 ml) y EAO (etilaluminóxano, 30,0 mmol) a 80 °C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se mantuvo a 90 °C, mientras que la presión de etileno se mantuvo en 30 barg. La mezcla minuciosa se garantizó por todo el proceso mediante velocidades de mezcla de 1200 RPM usando un agitador de arrastre de gas. La reacción se terminó después de 30 minutos suspendiendo el suministro de etileno al reactor y enfriando el reactor por debajo de 10 °C. Después de liberar el etileno en exceso del autoclave se añadió nonano o heptano como un patrón interno para el análisis de la fase líquida por GC-FID. El líquido contenido en el autoclave se inactivó con etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% en agua. Una pequeña muestra de la capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y después se analizó por GC-FID. El resto de la capa orgánica se filtró para aislar los productos sólidos poliméricos. Estos productos sólidos se secaron durante una noche en una estufa a 100 °C y después se pesaron para producir 2,37 g de polímero seco. Los análisis por GC indicaron que la mezcla de reacción contenía 9,52 g de oligómeros, de los cuales el 3,4% en masa eran isómeros de buteno, el 85,5% en masa eran isómeros de hexeno (siendo el 98,2% 1-hexeno), el 0,8% en masa eran isómeros de octeno y el 10,1% en masa eran isómeros de deceno y productos más pesados.

Ejemplo 31: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl_3 (bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina)/EAO/TMA

[0076] Una solución 0,004 molar de CrCl_3 (bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina) en tolueno (7,5 ml, 0,03 mmol) se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (92,5 ml), EAO (etilaluminóxano, 30,0 mmol) y TMA (trimetilaluminio, 3,0 mmol) a 80 °C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura de reactor se mantuvo a 90 °C, mientras que la presión de etileno se mantuvo en 30 barg. La mezcla minuciosa se garantizó por todo el proceso mediante velocidades de mezcla de 1200 RPM usando un agitador de arrastre de gas. La reacción se terminó después de 30 minutos suspendiendo el suministro de etileno al reactor y enfriando el reactor por debajo de 10 °C. Después de liberar el etileno en exceso del autoclave se añadió nonano o heptano como un patrón interno para el análisis de la fase líquida por GC-FID. El líquido contenido en el autoclave se inactivó con etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% en agua. Una pequeña muestra de la capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y después se analizó por GC-FID. El resto de la capa orgánica se filtró para aislar los productos sólidos poliméricos. Estos productos sólidos se secaron durante una noche en una estufa a 100 °C y después se pesaron para producir 0,20 g de polímero seco. Los análisis por GC indicaron que la mezcla de reacción

contenía 23,90 g de oligómeros, de los cuales el 1,5% en masa eran isómeros de buteno, el 96,1% en masa eran isómeros de hexeno (siendo el 98,9% 1-hexeno), el 0,6% en masa eran isómeros de octeno y el 1,7% en masa eran isómeros de deceno y productos más pesados.

5 **Ejemplo 32: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl_3 (bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina)/EAO/MAO**

10 **[0077]** Una solución 0,004 molar de CrCl_3 (bis-(2-decilsulfanil-etil)-amina) en tolueno (7,5 ml, 0,03 mmol) se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (92,5 ml), EAO (etilaluminoxano, 8,55 mmol) y MAO (metilaluminoxano, 0,45 mmol) a 80 °C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura de reactor se mantuvo a 90 °C, mientras que la presión de etileno se mantuvo en 30 barg. La mezcla minuciosa se garantizó por todo el proceso mediante velocidades de mezcla de 1200 RPM usando un agitador de arrastre de gas. La reacción se terminó después de 30 minutos suspendiendo el suministro de etileno al reactor y enfriando el reactor por debajo de 10 °C. Después de liberar el etileno de exceso del autoclave se añadió nonano o heptano como un patrón interno para el análisis de la fase líquida por GC-FID. El líquido contenido en el autoclave se inactivó con el etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% en agua. Una pequeña muestra de la capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y después se analizó por GC-FID. El resto de la capa orgánica se filtró para aislar los productos sólidos poliméricos. Estos productos sólidos se secaron durante una noche en una estufa a 100 °C y después se pesaron para producir 0,95 g de polímero seco. Los análisis por GC indicaron que la mezcla de reacción contenía 53,66 g de oligómeros, de los cuales el 0,2% en masa eran isómeros de buteno, el 96,6% en masa eran isómeros de hexeno (siendo el 99,5% 1-hexeno), el 0,4% en masa eran isómeros de octeno y el 2,7% en masa eran isómeros de deceno y productos más pesados.

25 **Ejemplo 33: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl_3 (bis-(2-metilsulfanil-etil)-amina)/MAO**

30 **[0078]** La reacción se realizó en un autoclave de acero inoxidable de 75 ml equipado con un embudo de adición, una válvula de entrada de gas y una barra de agitación magnética. El embudo de adición se cargó con 0,0039 g (0,012 mmol) de CrCl_3 (bis-(2-metilsulfanil-etil)-amina) disuelto en 20 ml de tolueno y a la base del autoclave se le añadieron 4,8 ml de una solución 1,5 M de MAO en tolueno. La base del autoclave se calentó durante más de 20 minutos a 80 °C, después lo cual el reactor se cargó con etileno a una presión de 40 bar y el embudo de adición se abrió de modo que permitiera a la solución del complejo de Cr mezclarse con la solución MAO. Después de 30 minutos a una presión de etileno constante de 40 bar, la reacción se detuvo enfriando el autoclave a 0 °C y liberando el exceso de etileno. El gas liberado se recogió y se analizó por GC. El líquido contenido en el autoclave se inactivó con el etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% y se añadió nonano como un patrón interno de GC. La mezcla líquida/interna convencional también se analizó por GC. Ambos análisis por GC indicaron que se formaron 12,9546 g de oligómeros, de los cuales 12,1773 g (94% en masa) eran isómeros de hexeno (siendo el 99,7% 1-hexeno). La filtración de los líquidos dio 0,0143 g de polietileno.

40 **Ejemplo 34: Reacción de trimerización de etileno usando CrCl_3 ((2-etilsulfanil-etil) (3-etilsulfanil-propil)-amina)/MAO**

45 **[0079]** La reacción se realizó en un autoclave de acero inoxidable de 75 ml equipado con un embudo de adición, una válvula de entrada de gas y una barra de agitación magnética. El embudo de adición se cargó con 0,0039 g (0,0107 mmol) de CrCl_3 ((2-etilsulfaniletil)(3-etilsulfanil-propil)-amina) disuelto en 20 ml de tolueno y a la base del autoclave se le añadieron 4,3 ml de una solución 1,5 M de MAO en tolueno. La base del autoclave durante más de 20 minutos a 80 °C, después lo cual el reactor se cargó con etileno a una presión de 40 bar y el embudo de adición se abrió de modo que se permitió que la solución del complejo de Cr se mezclara con la solución de MAO. Después de 30 minutos a una presión de etileno constante de 40 bar, la reacción se detuvo enfriando el autoclave a 0 °C y liberando el exceso de etileno. El gas liberado se recogió y se analizó por GC. El líquido contenido en el autoclave se inactivó con etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% y se añadió nonano como un estándar interno de GC. La mezcla líquida/interna convencional también se analizó por GC. Ambos análisis por GC indicaron que se formaron 4,0487 g de oligómeros, de los cuales 3,2795 g (81% en masa) eran isómeros de hexeno (siendo el 97,9% 1-hexeno). La filtración de los líquidos dio 0,0600 g de polietileno.

Tabla 2: Reacciones de trimerización de etileno usando CrCl₃(bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina)/MAO

Ejemplo	CrCl ₃ complejo (mg)	Cr (mmol)	MAO (mmol)	Temp. (°C)	Presión (barg)	Actividad (g de producto/g de Cr)	Producto Total (g)	Sólidos (en peso)	Líquidos (% en peso)	Distribución del Producto Líquido (% en peso)					1-Hexeno en C ₆ (% en peso)
										C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀₊		
6	15,5	0,044	29,9	100	40	21767	49,80	0,58	99,00	0,3	96,0	0,5	2,5	99,4	
7	15,5	0,044	29,9	40	40	2750	6,29	13,40	86,60	0,2	91,8	2,5	2,3	99,8	
8	15,5	0,044	29,9	140	40	1700	3,89	19,40	80,60	0,8	94,1	0,8	1,3	99,3	
9 ¹	15,5	0,044	29,9	90	40	6580	15,05	7,90	92,10	0,8	95,2	1,0	1,5	99,3	
10	15,5	0,044	29,9	100	10	4424	10,12	2,49	97,51	0,8	94,2	0,7	2,8	98,6	
11	15,5	0,044	29,9	100	50	23954	54,80	1,78	98,22	0,5	94,8	0,8	2,9	99,4	
12	3,9	0,011	7,5	100	40	40503	23,17	0,60	99,40	0,1	98,5	0,4	0,7	99,6	
13	15,5	0,044	9,0	100	40	11500	26,31	3,07	96,93	0,1	99,2	0,4	0,5	99,5	
14	10,6	0,030	9,0	90	30	32459	50,63	0,03	99,97	0,2	96,2	0,5	2,9	99,5	
15	4,2	0,012	3,6	90	30	44242	27,60	0,30	99,70	0,1	97,7	0,4	1,6	99,6	
16	10,6	0,030	3,6	90	30	18116	28,26	0,76	99,24	0,1	97,8	0,4	1,5	99,6	
17	1,4	0,004	1,1	85	30	96251	20,02	0,16	99,84	0,1	98,5	0,5	0,8	99,7	
18	4,2	0,012	2,4	85	50	59312	37,01	0,10	99,90	0,1	98,0	0,7	1,1	99,7	
19	10,6	0,030	3,6	85	15	23784	37,10	0,18	99,82	0,1	95,5	0,3	3,9	99,4	

¹ Se usó ciclohexano como disolvente en esta reacción

Tabla 3: Reacción de trimerización de etileno usando $\text{CrCl}_2(\text{bis}(2\text{-decilsulfamilo-etil})\text{-amina})\text{MAO}$

Ejemplo	CrCl_2 complejo (mg)	Cr (mmol)	MAO (mmol)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Presión (bar(g))	Actividad (g de producto/g de Cr)	Producto Total (g)	Sólidos (en peso)	Líquidos (% en peso)	Distribución del Producto Líquido (% en peso)					1-Hexeno en C_8 (% en peso)
										C_4	C_5	C_6	C_7	C_{10+}	
20	13,8	0,024	14,40	90	30	35250	43,99	0,21	99,79	0,4	97,5	0,4	1,3	99,4	
21	15,0	0,026	2,60	90	30	38796	52,45	0,30	99,70	0,1	96,7	0,4	2,8	99,5	
22	15,0	0,026	1,30	90	45	20327	27,48	2,44	97,56	0,4	94,6	0,6	3,8	99,7	
23	6,9	0,012	1,20	100	45	71018	44,31	0,30	99,70	0,2	97,5	0,6	1,5	99,7	
24	6,9	0,012	0,60	90	47	31700	19,78	1,05	98,95	0,2	96,6	0,5	1,4	99,7	
25	4,6	0,008	0,40	90	45	44000	18,30	0,67	99,33	0,1	98,7	0,8	0,4	99,7	
26	6,9	0,012	0,36	90	45	46350	28,92	2,37	97,63	0,1	98,4	0,6	0,9	99,7	
27	6,9	0,012	0,36	90	45	37650	23,49	0,49	99,51	0,1	97,9	0,6	1,3	99,7	

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un sistema de catalizador de oligomerización de olefinas que incluye: un ligando heteroatómico multidentado mixto, dicho ligando incluye tres heteroátomos donadores que coordinan todos con el cromo y de los cuales dos heteroátomos donadores son azufre y, además de azufre, un heteroátomo donador de nitrógeno o fosforoso y en el que el ligando se selecciona de tal forma que ninguno de los heteroátomos donadores estén directamente unidos a ninguno de los demás heteroátomos donadores; y cromo; en el que el ligando es del tipo siguiente:
- 10 $R^1A(R^2BR^3)(R^4CR^5)$, en la que R^1 , R^3 y R^5 pueden ser hidrógeno o pueden seleccionarse independientemente entre los grupos que consisten en alquilo, arilo, ariloxi, halógeno, nitro, alcoxicarbonilo, carboniloxi, alcoxi, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, o derivados de los mismos, o arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes; R^2 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y son hidrocarbilos C_1 a C_{15} ; A es nitrógeno o fósforo; y B y C son azufre.
- 15 **2.** El sistema de catalizador que se ha indicado en la reivindicación 1, en el que el ligando se selecciona entre bis-(2-etilsulfanil-etil)-amina, bis-(2-metilsulfanil-etil)-amina, bis-(2-butisulfanil-etil)-amina, bis (2-decilsulfanil-etil)-amina, bis-(etilsulfanil-metilo)-amina, bis-(2-etilsulfanil-fenil)-amina, bis-(2-etilsulfanil-etil)-fosfina, bis-(2-etilsulfanil-etil)-etilfosfina, bis-(2-etilsulfanil-etil)-fenilfosfina, N-metilbis-(2-etilsulfanil-etil)-amina, (2-etilsulfanil-etil) (3-etilsulfanil-propil)-amina, y derivados de los mismos.
- 20 **3.** El sistema de catalizador que se ha indicado en la reivindicación 1 ó 2, que incluye una combinación de un aluminoxano y un complejo de coordinación heteroatómico mixto de cromo.
- 25 **4.** El sistema de catalizador que se ha indicado en la reivindicación 3, en el que el aluminoxano forma parte de una mezcla de aluminoxanos.
- 30 **5.** El sistema de catalizador que se ha indicado en la reivindicación 3, en el que el complejo de coordinación de cromo se expresa por la fórmula $LCrX_n$, en la que X representa aniones que pueden ser iguales o diferentes, n es un número entero de 0 a 5 y L es un ligando heteroatómico mixto .
- 35 **6.** El sistema de catalizador que se ha indicado en las reivindicaciones 1 a 5, en el que se usa una sal de cromo en la preparación del sistema de catalizador, y la sal de cromo se selecciona entre acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptadionato de cromo (III), tris(2-etilexanoato) de cromo (III), cloruro de cromo (III), acetato de cromo (II), cloruro de cromo (II), nitrato de cromo (II) y sulfato de cromo (III).
- 40 **7.** El sistema de catalizador que se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que cada aluminoxano está preparado a partir de un trialkilaluminio.
- 45 **8.** El sistema de catalizador que se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, que incluye, además del aluminoxano o la mezcla de aluminoxanos, también un trialkilaluminio.
- 50 **9.** El sistema de catalizador que se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el que el aluminoxano o la mezcla de aluminoxanos se selecciona entre metilaluminoxano o etilaluminoxano.
- 55 **10.** Un procedimiento para la oligomerización de olefinas, incluyendo el procedimiento la etapa de poner en contacto las olefinas a presiones atmosféricas a 100 barg y a temperaturas de 0 °C a 200 °C, con un sistema de catalizador que se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 11.** El procedimiento que se ha indicado en la reivindicación 10, en el que las olefinas se ponen en contacto con el sistema de catalizador a presiones de 30 a 50 barg y a temperaturas de 80 °C a 100 °C.
- 12.** El procedimiento que se ha indicado en la reivindicación 10 u 11, en el que el catalizador se disuelve en un disolvente inerte.
- 13.** El procedimiento que se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que incluye la etapa de generar el complejo heteroatómico multidentado mixto de una sal de cromo *in situ* en una mezcla de reacción.

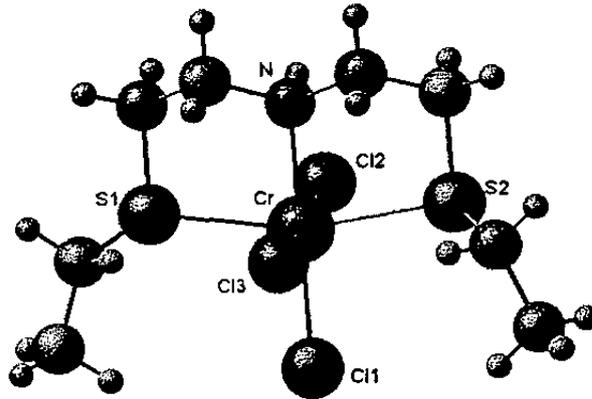


Figura 1

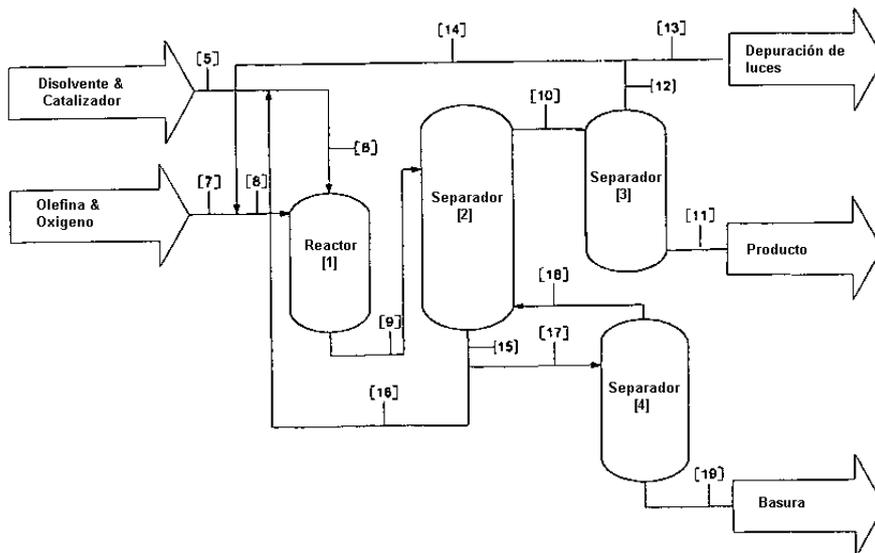


Figura 2