

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 866**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/18** (2006.01)  
**B01J 31/14** (2006.01)  
**C07C 2/36** (2006.01)  
**C07F 9/46** (2006.01)  
**C07F 9/22** (2006.01)  
**C07F 9/48** (2006.01)  
**C07F 9/6584** (2006.01)  
**C07F 9/6587** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2008 E 08773451 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **31.03.2010 EP 2167231**

54 Título: **Composición catalizadora y procedimiento para la di-, tri- y/o tetramerización de etileno**

30 Prioridad:

**11.07.2007 EP 07013543**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**06.02.2013**

73 Titular/es:

**LINDE AG (33.3%)**  
**KLOSTERHOFSTRASSE 1**  
**80331 MÜNCHEN, DE;**  
**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION**  
**(33.3%) y**  
**MÜLLER, BERND H. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, BERND, H.;**  
**FRITZ, PETER, M.;**  
**BÖLT, HEINZ;**  
**WÖHL, ANINA;**  
**MÜLLER, WOLFGANG;**  
**WINKLER, FLORIAN;**  
**WELLENHOFER, ANTON;**  
**ROSENTHAL, UWE;**  
**HAPKE, MARKO;**  
**PEULECKE, NORMEN;**  
**AL-HAZMI, MOHAMMED, HASSAN;**  
**ALIYEV, VUGAR, O y**  
**MOSA, FUAD, MOHAMMED**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 394 866 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

Composición catalizadora y procedimiento para la di-, tri- y/o tetramerización de etileno

La presente invención se refiere a una composición catalizadora y a un procedimiento para la di-, tri- y/o tetramerización de etileno.

5 Los procedimientos existentes para la producción de alfa olefinas lineales (LAOs), incluyendo 1-hexeno y 1-octeno de grado comonomero, se basan en la oligomerización de etileno. Estos procedimientos tienen en común que conducen a una distribución de producto de etileno-oligómeros de longitud de cadena 4, 6, 8, etc. Esto es debido a un mecanismo químico que está gobernado ampliamente por etapas de reacción de crecimiento y desplazamiento de cadena, que compiten entre sí, lo que conduce a una distribución de producto de Schulz-Flory o de Poisson.

10 Desde el punto de vista de la mercadotecnia, esta distribución producto plantea un reto formidable para el productor de la gama completa de alfa olefinas. La razón es que cada segmento de mercado servido exhibe un comportamiento muy diferente en términos de tamaño y crecimiento del mercado, geografía, fragmentación, etc. Por lo tanto, para el productor es muy difícil adaptarse a las necesidades del mercado, ya que parte de la gama de productos podría tener una gran demanda en un contexto económico determinado, mientras que al mismo tiempo, otros cortes del producto podrían no ser comercializables en absoluto o sólo en un nicho marginal. En la actualidad, el producto LAO de mayor valor es el 1-hexeno de grado comonomero para la industria de los polímeros, aunque la demanda de 1-octeno está creciendo también a una velocidad considerable.

20 De esta manera, la producción ex profeso de los LAOs más económicamente viables, es decir, 1-hexeno y 1-octeno de grado comonomero, parece altamente deseable. Para cumplir los requisitos en relación a las altas selectividades C6 y/o C8, se han desarrollado nuevos procedimientos. El único procedimiento comercial conocido C6 selectivo ha sido encargado por Chevron Phillips, para un examen exhaustivo véase J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, "Advances in selective ethylene trimerisation - a critical overview", *Journal of Organometallic Chemistry* 689 (2004) 3641-3668.

25 Además, se han presentado solicitudes de patente por Sasol (WO 93/053891 A1), que divulga sistemas catalizadores selectivos de trimerización de etileno basados en cromo, típicamente del tipo de  $\text{CrCl}_3$ (bis-(2-difenilfosfino-etil)amina)/MAO(metilaluminoxano). Se divulgaron también variaciones de la estructura del ligando (por ejemplo, bis(2-dietilfosfino-etil)-amina, pentametildietilentriamina, etc.). Sin embargo, todos estos complejos generan cantidades considerables de productos secundarios no deseados tales como LAOs diferentes de 1-hexeno y polietileno.

30 Un gran número de publicaciones científicas y bibliografía de patentes describe el uso de complejos metalo-orgánicos basados en cromo con ligandos que presentan la estructura PNP básica (por ejemplo ligandos bis(difenilfosfino)-amina) (D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, C. Hu, U. Englert, J. T. Dixon, C. Grove, "Novel Cr-PNP complexes as catalysts for the trimerization of ethylene", *Chem. Commun.*, 2003, 334-335; K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F.M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, "Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands", *Chem. Comm.*, 2005, 620-621; M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, "Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands", *Chem. Commun.*, 2005, 622-624; A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Isolation of a Cationic Chromium(II) Species in a Catalytic System for Ethylene Tri- and Tetramerization", *Organometallics* 2006, 25, 715-718; T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "Mechanistic Studies of the Ethylene Trimerization Reaction with Chromium-Diphosphine Catalysts: Experimental Evidence for a Mechanism Involving Metallacyclic Intermediates", *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1304-1305; S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "Ethylene Trimerization Catalysts Based on Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand Having ortho-Methoxyaryl or ortho-Thiomethoxy Substituents: Well-Defined Catalyst Precursors and Investigations of the Mechanism", *Organometallics* 2006, 25, 2743-2749; S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "A Chromium-Diphosphine System for Catalytic Ethylene Trimerization: Synthetic and Structural Studies of Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand with ortho-Methoxyaryl Substituents", *Organometallics* 2006, 25, 2733-2742; P. R. Elowe, C. Mc-Cann, P. G. Pringle, S. K. Spitzmesser, J. E. Bercaw, "Nitrogen-Linked Diphosphine Ligands with Ethers Attached to Nitrogen for Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerization", *Organometallics* 2006, 25, 5255-5260; WO2004/056578, WO 2004/056479, EP 02 794 480.0, EP 02 794 479.2; o la estructura SNS (D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slavin, "Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis", *Organometallics* 2006, 25, 3605-3610; A. Jabri, C. Temple, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Role of the Metal Oxidation State in the SIVS-Cr Catalyst for Ethylene Trimerization: Isolation of Di- and Trivalent Cationic Intermediates", *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 9238-9247; C. Temple, A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "The Question of the Cr-Oxidation State in the {Cr(SNS)} Catalyst for Selective Ethylene Trimerization: An Unanticipated Re-Oxidation Pathway", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7050-7053); tanto para la trimerización como para la tetramerización de etileno. Las cantidades en

exceso de MAO se usan más comúnmente como activador/co-catalizador.

5 El documento WO 2007/057458 A divulga complejos de metales de transición de ligandos PNP, más preferentemente de Cr para la tri- o tetramerización selectiva de olefina (preferentemente etileno). Los ligandos tienen la estructura  $(R^1)_2P-N(R^3)-P(R^1)_m(R^2)_n$ , con  $m = 0, 1$ ,  $n = 1, 2$  y  $m+n = 2$ , en la que el  $R^2$  obligatorio puede ser un grupo heterohidrocarbilo (sustituido). Este último puede ser específicamente, entre otros,  $Me_2N-$ ,  $MeEtN-$ ,  $Et_2N-$  o "dimetilhidracilo". Ambos compuestos trialquilaluminio y aluminoxano se usan como activadores, siendo preferente este último.

10 Aunque la mayoría de los estudios publicados se basan en complejos de Cr-PNP, algunos tratan sobre otros ligandos, por ejemplo de la fórmula general  $(R1)(R2)P-X-P(R3)(R4)$ , en la que X es un grupo puente orgánico bivalente, véase el documento WO 2005/039758 A1, o tratan sobre complejos totalmente diferentes, tales como titanocenos (H. Hagen, W. P. Kretschmer, F. R. van Buren, B. Hessen, D. A. van Oeffelen, "Selective ethylene trimerization: A study into the mechanism and the reduction of PE formation", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 248 (2006) 237-247). En cualquier caso, la principal preocupación es siempre la selectividad y la minimización de la formación de polietileno.

15 Los catalizadores de trimerización y tetramerización de etileno y los procedimientos divulgados hasta ahora en la literatura científica y de patentes tienen generalmente una o más de las desventajas siguientes:

- Bajas selectividades para los productos 1-hexeno y/o 1-octeno deseados (subproductos no deseados de los canales de reacción secundarios).
- Purezas limitadas de los productos, es decir, las selectividades en el corte C6 o C8 específico (isomerización, formación de olefina ramificada, etc.).
- 20 • Formación de cera, es decir, formación de una serie de productos pesados de cadena larga, con alto contenido de carbono
- Formación de polímero (polietileno, PE ramificado y/o reticulado), esto conduce a una considerable pérdida de rendimiento del producto y al ensuciamiento del equipo.
- Bajas tasas de rotación / actividad del catalizador, que resultan en altos costos por kg de producto.
- 25 • Alto coste de catalizador o ligando.
- Síntesis dificultosa del ligando, que resulta en una escasa disponibilidad y un alto coste del catalizador.
- Susceptibilidad del rendimiento del catalizador, tanto en términos de actividad como en términos de selectividad, para trazar impurezas (pérdidas de catalizador/intoxicación).
- 30 • Manipulación dificultosa de los componentes del catalizador en un entorno técnico (síntesis compleja del catalizador, pre-mezclado, inertización, recuperación del catalizador o ligando).
- Condiciones de reacción duras, es decir, altas temperaturas y presiones, que resultan en un alto coste de inversión, mantenimiento y energía.
- Alto costo de co-catalizador/activador y/o de consumo.
- 35 • Susceptibilidad a calidades variables del co-catalizador, frecuentemente cuando deben usarse grandes cantidades de compuestos relativamente definidos mal como activadores (por ejemplo, determinados variedades de MAO).

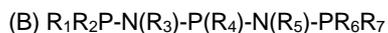
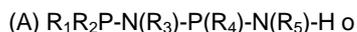
40 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición catalizadora y un procedimiento para la di-, tri- y/o tetramerización selectiva de etileno que supere las desventajas de la técnica anterior. Especialmente, deberán conseguirse mayores selectividades evitando la formación de cantidades considerables de ceras y polímeros, independientemente de las condiciones del procedimiento. Además, la composición catalizadora deberá proporcionar también una frecuencia de rotación de actividad suficientemente alta para un procedimiento técnico.

45 En otras palabras, se evitará el amplio espectro de productos LAO (alfa-olefinas lineales) en los procedimientos de la técnica anterior y se permitirá la producción selectiva de preferentemente el producto más deseado, en términos económicos, 1-hexeno. Dependiendo de la naturaleza del co-catalizador y de las condiciones de reacción, se proporcionará también la co-producción de, por ejemplo, 1-buteno y 1-hexeno, y 1-hexeno y 1-octeno, respectivamente.

El objeto se consigue mediante una composición catalizadora que comprende:

(a) un compuesto de cromo;

(b) un ligando de la estructura general

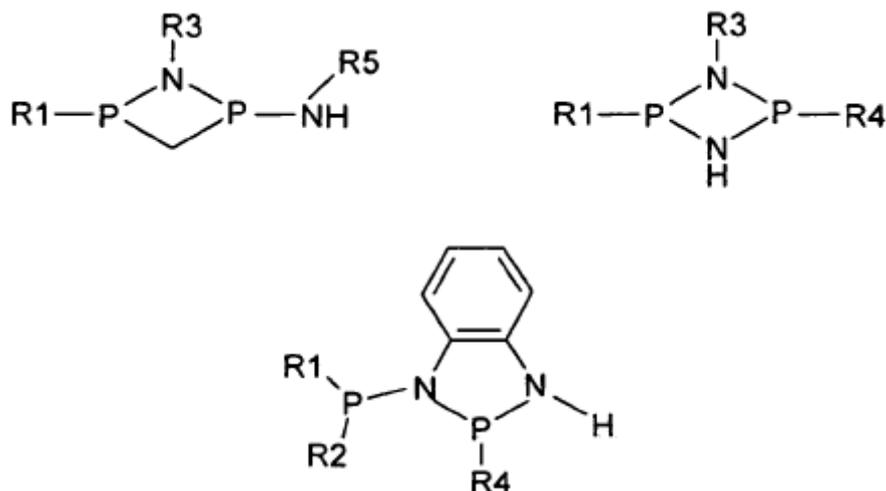


5 en las que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  se seleccionan independientemente de entre amino, alquilo  $C_1-C_{10}$ , arilo y arilo sustituido, o cualquier derivado cíclico de (A) y (B), en el que al menos uno de los átomos de N o P de la unidad PNP o la unidad PNPNP es miembro de un sistema anillo, en el que sistema anillo está formado a partir de uno o más compuestos constituyentes de estructuras (A) o (B) mediante sustitución, tal como se explica a continuación;

(c) un activador o un co-catalizador.

10 Tal como debe entenderse, cualquier derivado cíclico de (A) y (B) puede ser utilizado como ligando, en el que al menos uno de los átomos de P o N de la unidad PNP (estructura (A)) o la unidad PNPNP (estructura (B)) es un miembro anillo, en el que el anillo está formado a partir de uno o más compuestos constituyentes de estructuras (A) o (B) mediante sustitución, es decir, eliminando formalmente por cada compuesto constituyente dos grupos  $R_1-R_7$  enteros (tal como se define) o H, un átomo de cada uno de dos grupos  $R_1-R_7$  (tal como se define) o un grupo  $R_1-R_7$  entero (tal como se define) o H o un átomo de otro grupo  $R_1-R_7$  (tal como se define), y uniendo los sitios con valencia insaturada creados de esta manera mediante un enlace covalente por cada compuesto constituyente para proporcionar la misma valencia que la presente inicialmente en un sitio determinado.

Los derivados cíclicos adecuados de (A) y (B) pueden ser los siguientes:

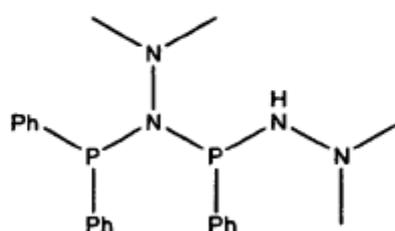
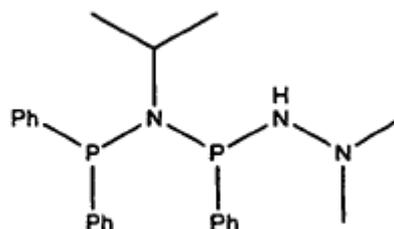
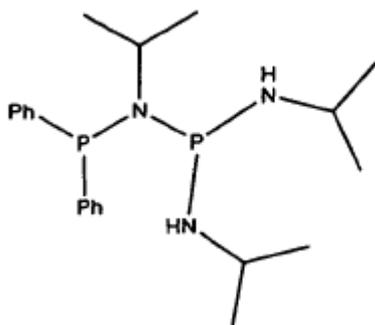


30 Preferentemente, el compuesto de cromo se selecciona de entre sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de Cr (II) o Cr (III).

Más preferentemente, el compuesto de cromo se selecciona de entre  $CrCl_3(THF)_3$ , acetilacetonato de Cr (III), octanoato de Cr (III), cromo hexacarbonilo, Cr (III)-2-etilhexanoato y (benceno) tricarbonil-cromo.

Es preferente también que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  se seleccionen de entre amino, metilo, etilo, isopropilo, tert-butilo, fenilo, bencilo, tolilo y xililo.

35 Los ligandos (A) y (B) adecuados que tienen un sustituyente amino pueden ser como se indica a continuación:



En una realización, el activador o co-catalizador se selecciona de entre trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, etilaluminiosesquicloruro, cloruro de dietilaluminio, etilaluminodichloruro, metilaluminioxano (MAO) o sus mezclas.

Más preferentemente, el ligando se selecciona de entre  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{H}$ ,  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{Ph})-\text{H}$ ,  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{tert-butil})-\text{H}$  y  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph}))-\text{H}$ .

También se proporciona, preferentemente, una composición catalizadora que comprende un disolvente.

Preferentemente, el disolvente se selecciona de entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos cíclicos y de cadena lineal, olefinas de cadena lineal y éteres, preferentemente tolueno, benceno, etilbenceno, cumeno, xilenos, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, hexeno, hepteno, octeno dietiléter o tetrahidrofurano, más preferentemente tolueno. Puede usarse también cualquier mezcla de estos disolventes.

En una realización, la concentración del compuesto de cromo es de 0,01 a 100 mmol/l, preferentemente de 0,1 a 10 mmol/l.

La relación de ligando/Cr es preferentemente de 0,5 a 50, preferentemente de 0,8 a 2,0.

La relación Al/Cr es preferentemente de 1 a 1.000, preferentemente de 10 a 200.

Tal como es evidente las personas con conocimientos en la materia, los componentes (a) a (c) para proporcionar la composición catalizadora se consideran más o menos como materiales de partida, pero pueden ser convertidos cuando los tres compuestos (a)-(c) se mezclan para formar la composición catalizadora.

También se considera según la invención un procedimiento para la di-, tri- y/o tetramerización de etileno, que comprende someter una composición catalizadora de la invención a una fase gaseosa de etileno en un reactor y llevar a cabo una oligomerización

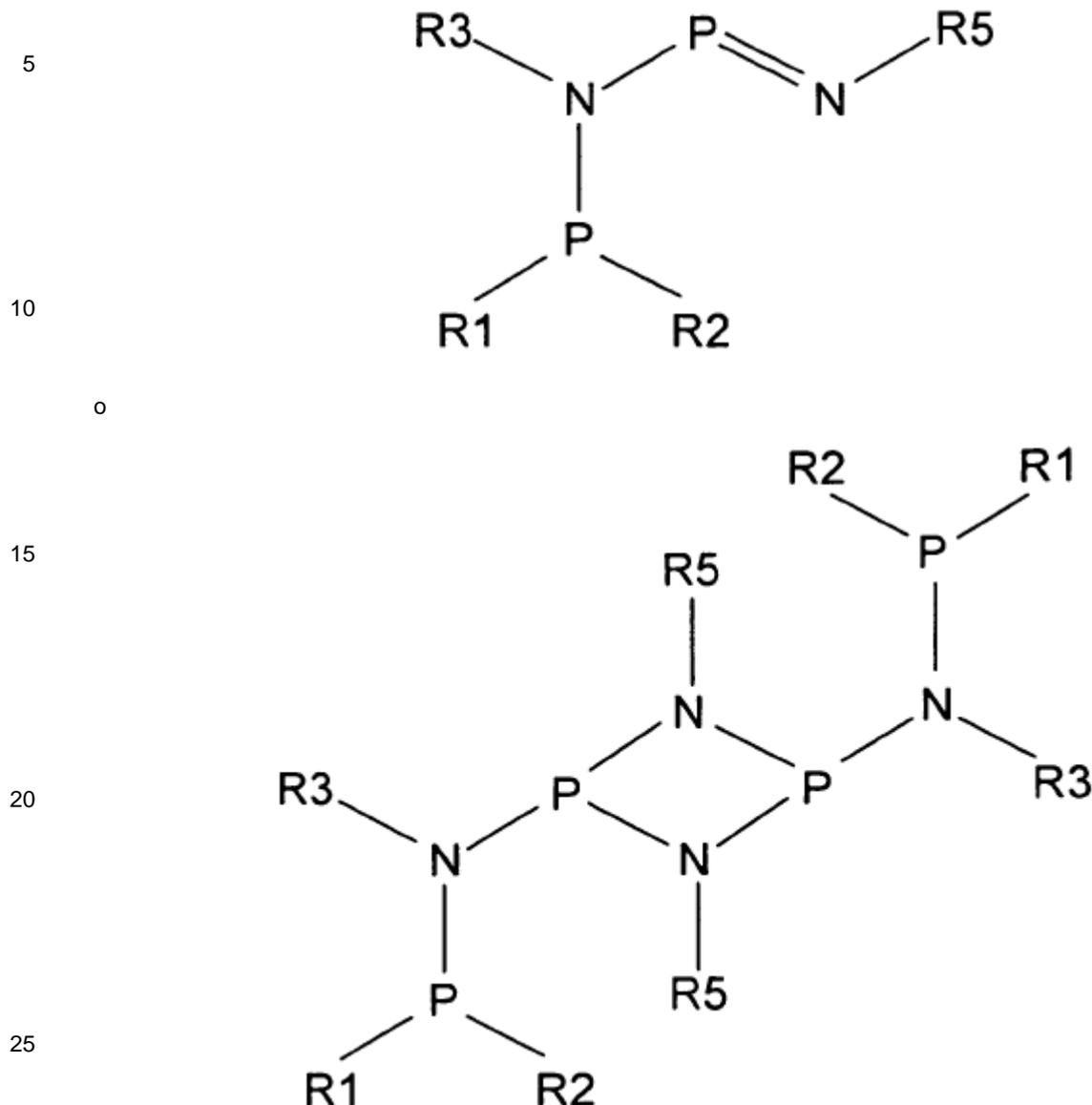
Preferentemente, la oligomerización se lleva a cabo a una presión de 1 a 200 bar, preferentemente de 10 a 50 bar.

También preferentemente, la oligomerización se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 200°C, preferentemente de 20 a 100°C.

En una realización, el procedimiento se lleva a cabo de manera continua, semi-continua o discontinua.

El tiempo de residencia medio puede ser de 10 minutos a 20 horas, preferentemente de 1 a 4 horas.

Cuando se combinan el ligando según la estructura general (A) y un co-catalizador, puede obtenerse un producto de reacción que tiene la fórmula estructural



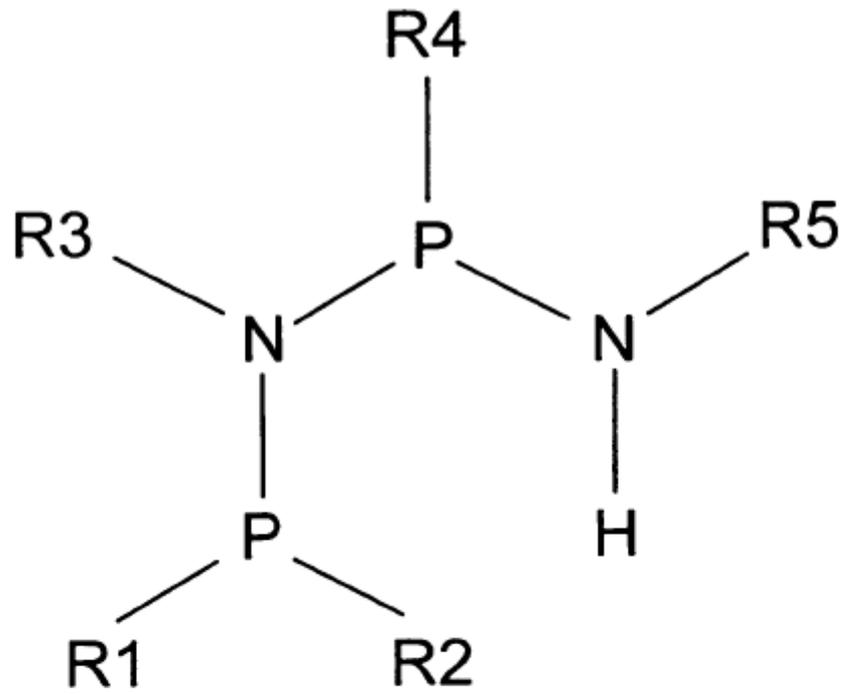
Por supuesto, el producto de reacción divulgado anteriormente, puede ser utilizado en la composición catalizadora en lugar de la adición separada del ligando y el co-catalizador.

30 Bajo las condiciones de reacción, los ligandos de tipo PNP-H son desprotonados in situ por el co-catalizador. En una realización ventajosa adicional de la presente invención, las especies catalizadoras activas pueden formarse también ex situ, mediante una etapa de desprotonación/eliminación separada, conduciendo a las estructuras indicadas anteriormente.

35 Especialmente, si se usan grupos  $R_1$ - $R_7$  más pequeños o estéricamente menos exigentes, los ligandos tienden a formar dímeros. Estos ciclodifosfazanos diméricos pueden usarse directamente para formar las especies catalizadoras activas.

Las estructuras de ligando (A) y (B) generales divulgadas pueden ilustrarse también por la fórmula estructural siguiente:

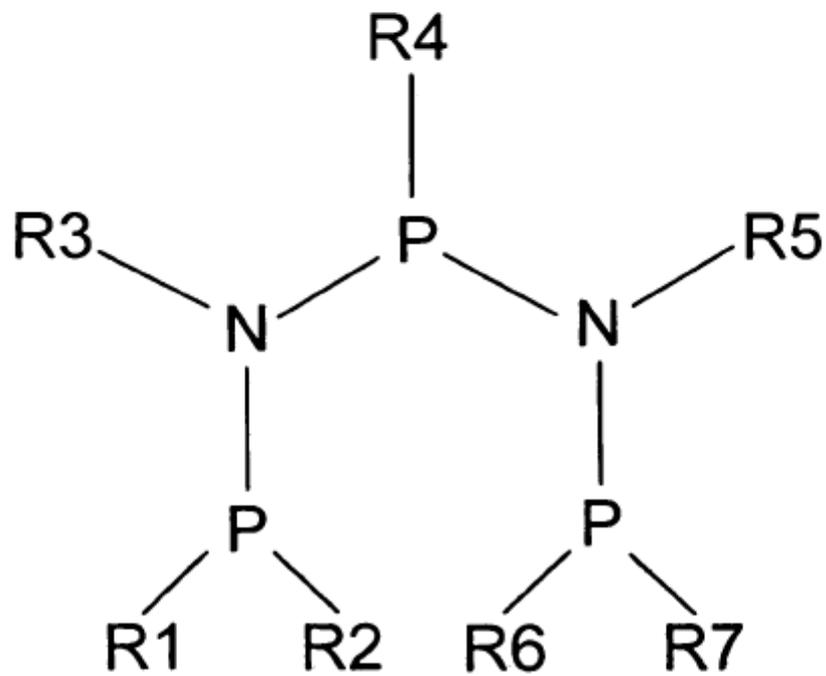
5



10

15

20

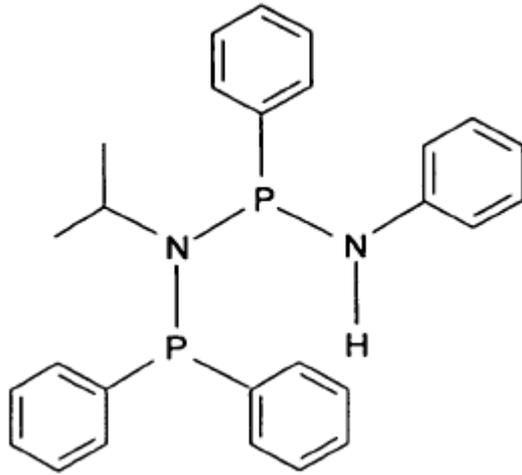


25

30

Son más preferentes las estructuras de ligandos  $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{i-Pr})\text{-H}$  y

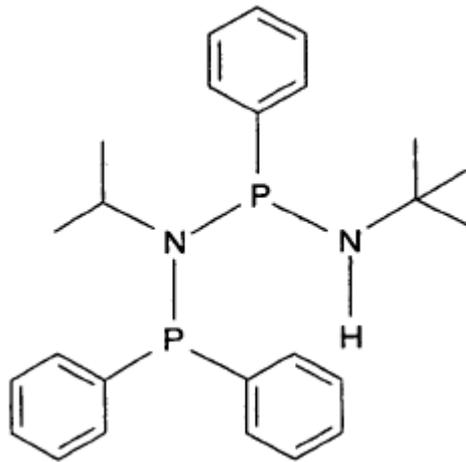
5



10

y

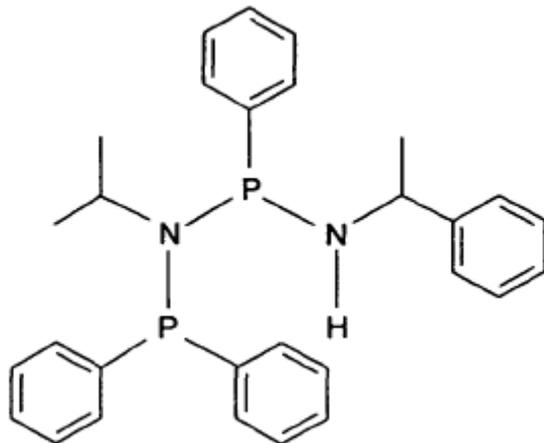
15



20

y

25



30

35

Sorprendentemente, se encontró que con la composición catalítica y el procedimiento para la di-, tri-y tetramerización de etileno de la invención las desventajas de la técnica anterior se pueden superar de manera significativa. Especialmente, el procedimiento y la composición catalizadora de la invención permiten la producción de 1-hexeno con una alta velocidad de rotación y selectividad. Además, se obtiene una alta reproducibilidad, es decir, la composición catalizadora es estable contra una interferencia de impurezas y fluctuaciones en las condiciones del procedimiento. Los

co-catalizadores caros, tales como MAO, pueden ser reemplazados totalmente o en gran medida por sustancias más baratas, preferentemente por trietilaluminio. Además, los co-catalizadores que son propensos a inestabilidades de calidad, debido a la relativamente pobre definición de su estructura química (por ejemplo, MAO), son reemplazados parcial o totalmente por especies químicas bien definidas (trietil aluminio). Con el procedimiento de la invención no se obtiene una amplia distribución de producto LAO, sino que pueden producirse selectivamente alfa-olefinas específicas. Además, se suprime perfectamente la formación de polímero. Además, pueden elegirse condiciones de reacción suaves, que resultan consiguientemente en bajos costes de inversión para una planta a escala técnica y bajo consumo de energía y bajos costos operativos. Además, es posible un diseño del procedimiento relativamente simple y directo. Las selectividad muy altas de 1-hexeno o 1-hexeno/1octeno conducen a altas perezas de producto sin etapas de purificación adicionales en el tren de separación.

Las ventajas y características adicionales de la presente invención se ilustran ahora en la sección de ejemplos siguiente con referencia al dibujo adjunto, en el que la Figura 1 es un análisis GC/FID de la fase líquida obtenida en el Ejemplo 2.

El catalizador activo puede ser preparado combinando la fuente de cromo y el ligando en un disolvente adecuado, preferentemente tolueno, de manera que la concentración de cromo es de 0,01 a 100 mmol/l, preferentemente de 0,1 a 10 mmol/l y la relación ligando/Cr es de 0,5 a 50 mol/mol, preferentemente de 0,8 a 2,0 mol/mol. El co-catalizador, preferentemente trietilaluminio o cualquier mezcla de trietilaluminio y MAO o trietilaluminio y trimetilaluminio, se añade como una solución en tolueno, para resultar en una relación Al/Cr entre 1 y 1.000 mol/mol. La relación de Al/Cr preferente es de 10 a 200 mol/mol.

El disolvente tolueno puede reemplazarse por otros disolventes tales como hidrocarburos aromáticos diferentes de tolueno (benceno, etilbenceno, cumeneno, xilenos, mesitileno, etc), hidrocarburos alifáticos (tanto de cadena lineal como cíclicos, por ejemplo, hexano, octano, ciclohexano), olefinas de cadena lineal tales como hexeno, hepteno, octeno, etc., o sustancias similares a éteres, por ejemplo éter dietílico o tetrahidrofurano.

A continuación, la solución catalizadora se somete a una fase gaseosa de etileno seco a presiones entre 1 y 200 bar, preferentemente entre 10 y 50 bar en un reactor a presión adecuado. El reactor puede ser de cualquier tipo adecuado para proporcionar un contacto suficiente entre la fase gaseosa y la fase líquida, tal como reactores de columna de burbujeo, reactores de tanque agitado, reactores de flujo con inyección fija o distribuida de etileno y similares.

Las temperaturas de reacción preferentes son de entre 10 y 200°C, el régimen de temperatura más preferente es de 20 a 100°C. Los tiempos medios de residencia y las distribuciones de tiempo de residencia (en el caso de un procedimiento continuo) se eligen de manera que se consiga una conversión suficiente a altas selectividades. Los tiempos medios de residencia típicos están entre 10 minutos y 20 horas (dependiendo de la temperatura y de la presión). El intervalo preferente es de 1 a 4 horas.

### **Ejemplo 1: Preparación del ligando**

#### **1.1 Preparación de bis(isopropil-amino)-fenilfosfina (NPN)**

A una solución agitada de isopropilamina (30 ml, 352 mmol) en éter dietílico (250 ml), se añadió diclorofenilfosfina (9,63 ml, 71 mmol, disuelta en 50 ml de éter dietílico) a 0°C durante un período de 30 min. Después de agitar durante un total de 72 horas la disolución se filtró. El residuo se lavó con éter dietílico y el disolvente se eliminó en vacío. El aceite restante se destiló a 0,0003 bar (0,2 Torr) / 76-78°C obteniendo un líquido incoloro con un rendimiento del 33% (5,3 g). RMN <sup>31</sup>P{H}: 49,0 ppm.

#### **1.2 Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)NH(isopropil) (PNPN-H)**

Una solución de las especies NPN (preparadas como en la sección 1.1) (2,4 g, 10,7mmol) en tetrahidrofurano (10 ml) se añadió gota a gota a una solución agitada de trietilamina (6 ml) y clorodifenilfosfina (2,36 g, 10,7mmol) en thf (40 ml) a -40°C. Después de una agitación adicional durante 24h horas a temperatura ambiente la sal de trietilamonio se filtró y el residuo se disolvió en n-hexano, se filtró de nuevo y la solución se mantuvo a -30°C para la cristalización. Rendimiento: 52% (2,3 g, 5,6 mmol). RMN <sup>31</sup>P{H}: 41,2, 68,4 (ancho).

### **Ejemplo 2: Trimerización de etileno**

Un reactor de presión de 300 ml, equipado con tubo de inmersión, termopozo, agitador con gas de arrastre, un serpentín de enfriamiento, unidades de control de temperatura, presión y velocidad del agitador (todos conectados a un sistema de adquisición de datos) se inertizó con argón seco y se llenó con 100 ml tolueno anhidro. Se combinaron 1.694 µl de una solución al 4,017% en peso del ligando 1 ((fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)NH(isopropil)) en tolueno con 59,2 mg de CrCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> (thf = tetrahidrofurano) bajo una atmósfera de argón. Esta solución catalizadora se transfirió al reactor bajo flujo constante de argón, junto con 3,6 ml de una solución de 1,9 mol/l de trietilaluminio en tolueno.

Los volúmenes y las masas elegidos corresponden a una concentración de cromo de 1 mmol/l a una relación ligando/CrCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> de 1,5 mol/mol y una relación Al/Cr de 70 mol/mol.

5 El reactor se selló, se presurizó a 30 bar con etileno seco y se calentó a 40°C. Mientras se agitaba a 1.200 rpm, el consumo de etileno se controló mediante el sistema de adquisición de datos y una balanza electrónica pesando constantemente el cilindro de presión de etileno. Después de un tiempo de residencia de 120 min, la reacción en la fase líquida se inactivó mediante la transferencia del líquido de la invención por medio de la presión de etileno a un recipiente de vidrio lleno de aproximadamente 100 ml de agua. La totalidad de la fase gaseosa del espacio de cabeza del reactor se cuantificó mediante un medidor de gas calibrado y a continuación se recogió cuantitativamente en una bolsa de gas purgada y evacuada.

10 Después de la separación de la fase orgánica líquida, la masa total se determinó pesándola. Posteriormente, la composición de la fase orgánica se analizó mediante GC/FID. La fase gaseosa recogida previamente se analizó por separado mediante GC/FID.

En base a los datos medidos, se cerró la balanza de masa y se determinaron los rendimientos y las selectividades globales.

15 Como ilustración, en la Figura 1 se proporciona una traza GC de la fase líquida. Sorprendentemente, se observa un rendimiento muy alto de 1-hexeno, con solo cantidades traza de 1-buteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno. En experimentos repetitivos bajo condiciones limpias y bien definidas, no se observó ninguna formación de polímero discernible. El rendimiento C6 promedio supera el 89% en peso a 40°C y se degrada ligeramente con temperatura creciente. Aún más sorprendentes que los altos rendimientos de C6 son las selectividades de 1-hexeno dentro de la fracción C6. A una temperatura de reacción de 40°C, las selectividades de 1-hexeno medidas se acercan al 100% en peso, es decir, no pueden distinguirse del 100% en peso dentro del error experimental, convirtiendo, de esta manera, en obsoleta cualquier unidad de separación mediante pulido para garantizar las especificaciones de 1-hexeno en las operaciones técnicas. El nuevo sistema catalizador descrito en la presente invención es capaz de suprimir de manera muy efectiva cualquier canal no deseado de reacción secundaria, tales como la isomerización de olefinas o reordenamiento, alquilación Friedel-Crafts del disolvente, co-oligomerización y similares.

20 Un resumen de los resultados típicos de una serie de experimentos no optimizados se proporciona en la Tabla 1. Las temperaturas más altas, aunque causan el deterioro de los rendimientos de C6, pueden ser útiles, sin embargo, para la co-producción de olefinas C4 y C6, mientras todavía proporcionan altas selectividades de 1-buteno y 1-hexeno (purezas de producto) dentro de la fracción C4 y C6, respectivamente.

30 **Tabla 1: Influencia de la temperatura sobre los rendimientos de C6 y la selectividad de 1-hexeno (parámetros de procedimiento diferentes a la temperatura tal como se especifica en el ejemplo 1)**

Temperatura °C	Rendimiento C4, % en peso	Rendimiento de C6, % en peso	Selectividad de 1-hexeno en fracción C6, % en peso
40	8,2	89	100
65	9,6	84	97
90	33	52	90

35 Mediante el uso de co-catalizadores diferentes y/o la variación de la estructura de los grupos funcionales del ligando o de la relación Cr/ligando, el sistema puede ser conmutado desde un 1-hexeno puro, es decir, catalizador de trimerización de etileno a un sistema combinado de tri- / tetramerización, produciendo 1-hexeno y 1-octeno con altas selectividades.

Con el ligando 1, trietilaluminio como co-catalizador resulta en altos rendimientos de 1-hexeno, mientras que MAO conduce a 1-hexeno y 1-octeno.

40 Las combinaciones de co-catalizadores, tales como trietilaluminio con pequeñas cantidades de MAO o trimetilaluminio añadidas, pueden aumentar la actividad global, es decir, la tasa de conversión, en un factor de al menos tres, manteniendo al mismo tiempo los altos rendimientos y selectividades.

Variaciones adicionales preferentes del tipo de ligando básico con estructura PNP-H se sintetizaron y se ensayaron con éxito, tal como se ha indicado anteriormente.

45 Las características divulgadas en la descripción anterior, en las reivindicaciones y en el dibujo pueden considerarse, tanto separadamente como en cualquier combinación de los mismos, como un material para la realización de la invención en sus diversas formas.

## REIVINDICACIONES

1. Composición catalizadora que comprende:

(a) un compuesto de cromo;

(b) un ligando de estructura general

5 (A)  $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$  o

(B)  $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$ ,

en las que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  se seleccionan independientemente de entre amino, alquilo  $C_1-C_{10}$ , arilo y arilo sustituido, o cualquier derivado cíclico de (A) y (B), en la que al menos uno de los átomos de P o N de la unidad PNP o la unidad PNPNP es miembro de un sistema anillo, en la que el sistema anillo está formado a partir de uno o más compuestos constituyentes de estructuras (A) o (B) por sustitución eliminando formalmente por cada compuesto constituyente dos grupos  $R_1-R_7$  enteros o H, un átomo de cada uno de los dos grupos  $R_1-R_7$  o un grupo  $R_1-R_7$  entero o H y un átomo de otro grupo  $R_1-R_7$ , y uniendo los sitios con valencia insaturada creados de esta manera mediante un enlace covalente por cada compuesto constituyente para proporcionar la misma valencia que la presente inicialmente en un sitio determinado;

15 y

(c) un activador o co-catalizador.

2. Composición catalizadora según la reivindicación 1, en la que el compuesto de cromo se selecciona de entre sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de Cr (II) o Cr (III).

20 3. Composición catalizadora según la reivindicación 2, en la que el compuesto de cromo se selecciona de entre  $CrCl_3(THF)_3$ , Cr(III) acetilacetato, Cr(III) octanoato, cromo hexacarbonilo, Cr(III)-2-etilhexanoato y (benceno)tricarbonil-cromo.

4. Composición catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  se seleccionan de entre amino, metilo, etilo, isopropilo, tert-butilo, fenilo, bencilo, toliilo y xililo.

25 5. Composición catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el activador o co-catalizador se selecciona de entre trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, etilaluminiosesquicloruro, cloruro de dietilaluminio, etilaluminodocloruro, metilaluminóxano (MAO) o sus mezclas.

6. Composición catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el ligando se selecciona de entre  $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H$ ,  $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(Ph)-H$ ,  $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(tert-butil)-H$  y  $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(CH(CH_3)(Ph))-H$ .

30 7. Composición catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un disolvente.

8. Composición catalizadora según la reivindicación 7, en la que el disolvente se selecciona de entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos cíclicos y de cadena lineal, olefinas de cadena lineal y éteres.

35 9. Composición catalizadora según la reivindicación 7 u 8, en la que la concentración del compuesto de cromo es de 0,01 a 100 mmol/l.

10. Composición catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación ligando/Cr es de 0,5 a 50.

11. Composición catalizadora según la reivindicación 5, en la que la relación de Al/Cr es de 1:1 a 1.000:1.

40 12. Procedimiento de di-, tri- y/o tetramerización de etileno, que comprende someter una composición catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 a una fase gaseosa de etileno en un reactor y llevar a cabo una oligomerización.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la oligomerización se lleva a cabo a una presión de 1 a 200 bar.

14. Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, en el que la oligomerización se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 200°C.

45 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el procedimiento se lleva a cabo de

manera continua.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el tiempo medio de residencia es de 10 minutos a 20 horas.

Fig. 1: Análisis GC/FID de la fase líquida. Condiciones experimentales según el Ejemplo 2.

