

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 303**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

C07C 2/36 (2006.01)

C07F 9/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2008 E 08855368 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2219784**

54 Título: **Composición de catalizador y procedimiento para la oligomerización de etileno**

30 Prioridad:

28.11.2007 EP 07023013

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

06.03.2013

73 Titular/es:

**LINDE AG (50.0%)
KLOSTERHOFSTRASSE 1
80331 MÜNCHEN, DE y
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(50.0%)**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 397 303 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 de catalizador y procedimiento para la oligomerización de etileno

La presente invención se refiere a una composición de catalizador y a un procedimiento para la oligomerización de etileno.

5 Las alfa-olefinas lineales (AOL) son intermedios muy útiles para la fabricación de detergentes, lubricantes sintéticos, copolímeros, alcoholes plastificantes y otros muchos productos importantes. Hay varios fabricantes de tales AOL por oligomerización de etileno, por ejemplo, SHELL, BP, SABIC, AMOCO, CHEVRON, PHILIPS, etc. Un problema intrínseco de todos estos procedimientos de oligomerización de etileno catalizada con metales es la producción de mezclas de ALS siguiendo una distribución aritmética (Schultz-Flory o Poisson), que son difíciles de separar y cuya
10 composición con frecuencia no corresponde a la demanda del mercado. Para resolver esta situación técnica y económicamente insatisfactoria, hay un profundo interés en soslayar las limitaciones técnicas y transformar las reacciones de oligomerización de etileno no selectivas en procesos más selectivos. Recientemente, estas actividades se concentran predominantemente en la trimerización selectiva de etileno en 1-hexeno (recapitulación: D.H. Morgan y otros, J. Organomet. Chem. 2004, 689, 3641 y referencias citadas en ese trabajo), así como la tetramerización de etileno en 1-octeno (recopilación reciente: D. Wass, Dalton Trans. 2007, 816).

Son conocidas varias patentes para la trimerización de etileno en 1-hexeno y la tetramerización de etileno en 1-octeno. En la mayoría de estos casos se usaron diferentes precatalizadores de cromo en combinación con una serie ancha de diferentes sistemas de ligando y agentes activadores (como compuestos de alquilo de metales de un grupo principal).

20 Son catalizadores de trimerización de etileno basados en cromo de la técnica anterior con compuestos de cromo, activadores de organoaluminio y diferentes ligandos, los que figuran, por ejemplo, en las siguientes publicaciones de patentes: U.S. 4.668.838; EP 0 668 105; U.S.5.750.817; U.S. 6.031.145; U.S. 5.811.681; EP 537609; EP 1574492; U.S. 2004783429; WO 2005039758; FR 2833191; U.S. 2002035029; WO 2002004119; WO 200183447 y EP 1110930. Aquí se reivindicaron varios ligandos dadores quelantes y no quelantes y un gran número de
25 complejos precursores de Cr(III). En el documento WO 2003004158 se reivindicaron complejos de Cr(II) tales como acetato de cromo (II) junto con ciclopentadienos sustituidos como sistemas de ligando adecuados, además de los complejos de Cr(III) ya descritos y usados. En el documento WO 2003053891 también se reivindican complejos de Cr(II) tales como, por ejemplo, acetato de cromo(II). Los ligandos reivindicados son bis(2-difenilfosfino-etil)aminas y derivados de las mismas.

30 Entre los catalizadores de tetramerización de etileno de la técnica anterior figuran diferentes compuestos de metales de transición, activadores organoaluminio o diferentes ligandos, que se han usado en la misma forma o en forma ligeramente modificada para el proceso de trimerización. Las patentes concernientes al procedimiento son; patente U.S. 6.184.426; patente U.S. 3.676.523; patente DE 14 43 927; patente U.S. 3.906.053; WO 2005/086251; WO 2006108803; WO 2006099053; WO 2007057455; WO 2007057458 y WO 2007088329. En la mayoría de estas
35 patentes, la mezcla de olefinas obtenida no contiene más del 25 % en peso de 1-octeno. En algunas de las solicitudes más recientes se reivindicaron diferentes ligandos de PNP y similares ligandos dadores quelantes junto con complejos de Cr(II) sólo (WO 2004/056578 y WO 2004/056479). Estas solicitudes fueron las primeras en demostrar que en la oligomerización de etileno se puede alcanzar una alta selectividad a favor de 1-octeno (hasta del 70 % en masa) con simultáneamente una producción de 1-hexeno simultáneamente menor. Se señaló que los sistemas de nueve miembros formados (cromociclonano) son la razón de la tetramerización selectiva de etileno en 1-octeno con una selectividad del 70 % en masa.

El documento US 2006/293546A1 da a conocer como su realización más preferida composiciones de catalizador que comprenden una fuente de cromo, incluidos compuestos y complejos de Cr(II) y Cr(III), mencionando específicamente complejos de Cr binucleares tales como teraquis([eta]-alil)dicromo(II), así como varios carboxilatos
45 de Cr(II), en particular bis(acetato) de cromo(II), un ligando lineal $R_1R_2P-N(R_3)-PR_4R_5$, aunque no abarcando los grupos -NHR o -NRP< como cualquiera de R_1 , R_2 , R_4 o R_5 , y un activador, siendo el uso contemplada olefina, en particular trimerización y tetramerización de etileno. Para una selección de fuentes específicas de Cr(III) mencionadas y también usadas en los ejemplos de trabajo, se indica que son preferidas éstas por razones de más alta productividad de oligómero.

50 Los catalizadores selectivos de trimerización y tetramerización de etileno y los procedimientos conocidos generalmente tienen que sobrellevar algunos inconvenientes. Los catalizadores presentan sólo bajas selectividades para los productos deseados 1-hexeno y/o 1-octeno debido a los subproductos de los canales de reacciones secundarias. Además, se obtienen purezas limitadas de los productos, esto es, las selectividades dentro del corte específico de C_6 o C_8 debido a isomerización, formación de olefinas ramificadas, etc. También se detecta la
55 formación de cera, esto es, formación de productos pesados de cadena larga de un número alto de carbonos. Esto es también cierto para la formación de polímeros (polietileno, polietileno ramificado y/o reticulado), lo que conduce a

una pérdida considerable del rendimiento de producto y al ensuciamiento del equipo. Además se ha de mencionar que los procedimientos de la técnica anterior sólo presentan unos giros de proceso bajos, resultando cara la actividad catalítica por kg de producto. Usualmente, la preparación de los catalizadores y ligandos de la técnica anterior es cara. Los ligandos usualmente son difíciles de sintetizar, lo que da por resultado una disponibilidad deficiente y un alto coste del catalizador. El comportamiento del catalizador es muy susceptible a rastros de impurezas y con frecuencia los componentes del catalizador son de difícil manipulación en un medio técnico. Los procedimientos de la técnica anterior usualmente requieren condiciones de reacción duras, esto es, altas temperaturas y presiones, lo que da por resultado alta inversión, costes de mantenimiento y energía altos. Finalmente, se han de esperar altos costes para cocatalizador/activador.

5

Es por tanto un objetivo de la presente invención soslayar las dificultades de la técnica anterior y proporcionar una composición de catalizador que tenga selectividades y purzas mejoradas en la oligomerización de etileno sin formación de ceras o polímero, presentando mejores giros de proceso con costes satisfactorios para preparar el catalizador y el ligando.

10

Además se proporciona un procedimiento para la oligomerización de etileno.

15

El primer objetivo se alcanza con una composición de catalizador que comprende: (a) un complejo de cromo(II) binuclear; (b) un ligando de la estructura general (A) $R_1R_2P-NR_3-P(R_4)-NR_5-H$ o (B) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_4)-PR_6R_7$, en los que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ y R_7 se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-10} , arilo y arilo sustituido y siendo la unidad PNPN- o PNPNP opcionalmente parte de un sistema de anillo, y (c) un activador o cocatalizador.

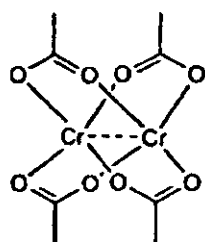
20

Se ha de entender que como ligando se puede usar cualesquier derivados cíclicos de (A) y (B), siendo miembro de anillo al menos uno de los átomos P o N de la unidad PNPN (estructura (A)) o unidad PNPNP (estructura (B)), estando formado el anillo por uno o varios compuestos constituyentes de las estructuras (A) o (B) por sustitución, esto es, eliminando formalmente por compuesto constitutivo dos grupos enteros (R_{1-2}) (según se define), o un grupo entero R_{1-7} (según se define), o H y un átomo de otro grupo R_{1-7} (según se define), y uniendo formalmente los sitios insaturados en valencia formalmente así creados por un enlace covalente por compuesto constitutivo para proporcionar la misma valencia inicialmente presente en un sitio dado.

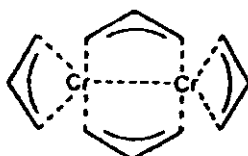
25

Preferiblemente, el complejo de cromo tiene un enlace Cr-Cr o dos centros de cromo están conectados mediante un ligando puente.

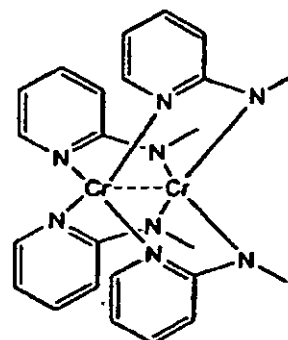
Muy preferiblemente, el complejo binuclear de cromo se selecciona entre:



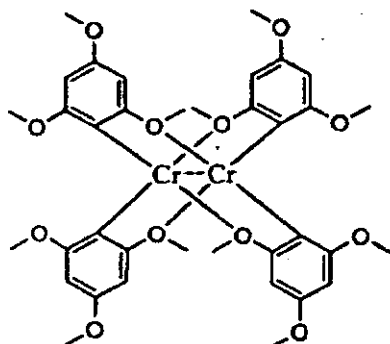
1



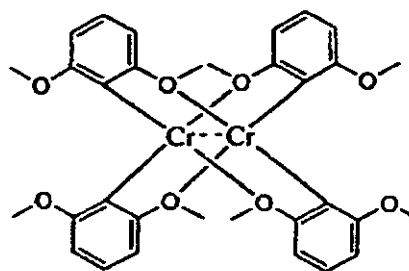
2



3

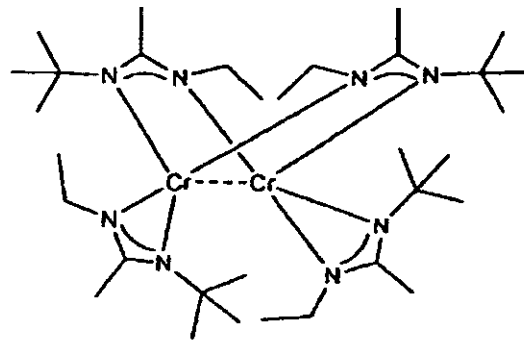


4

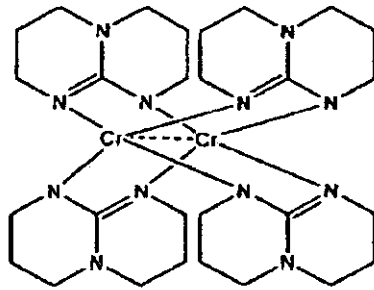


5

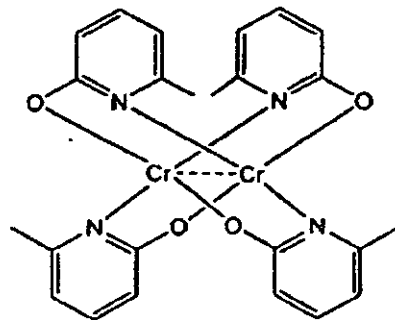
30



6



7



8

En una realización, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ se seleccionan entre cloro, amino, trimetilsililo, metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, fenilo, bencilo, toliilo y xililo.

5 En otra realización, el activador o el cocatalizador se seleccionan entre trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metilaluminoxano (MAO) o mezclas de los mismos.

El ligando se puede seleccionar entre (Ph)₂P-Ni(i-Pr)-(P)(CH₃)-N(i-Pr) H, (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H, (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(Ph)-H, (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(t-butil)-H y (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(PhN(CH₂CH₃)(PH))-H.

10 Preferiblemente, la composición de catalizador comprende un disolvente, que se puede seleccionar entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos de cadena lineal y cíclicos, olefinas de cadena lineal y éteres, preferiblemente tolueno, benceno, etilbenceno, cumeno, xilenos, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, hexeno, hepteno, octeno, dietil éter o tetrahidrofurano o mezclas de los mismos. Muy preferiblemente tolueno.

Un segundo objetivo de la invención se alcanza por un procedimiento para la oligomerización de etileno, que comprende someter una composición de catalizador de acuerdo con la invención a una fase gaseosa de etileno en un reactor y realizar una oligomerización.

5 Preferiblemente, la oligomerización se lleva a cabo a una presión de 100 a 20.000 kPa, preferiblemente de 1.000 a 5.000 kPa.

También preferiblemente, la oligomerización se realiza a temperatura ambiente o de 10 a 200 °C, preferiblemente de 20 a 100 °C.

En una realización, el proceso se realiza continuamente, semicontinualmente o discontinuamente.

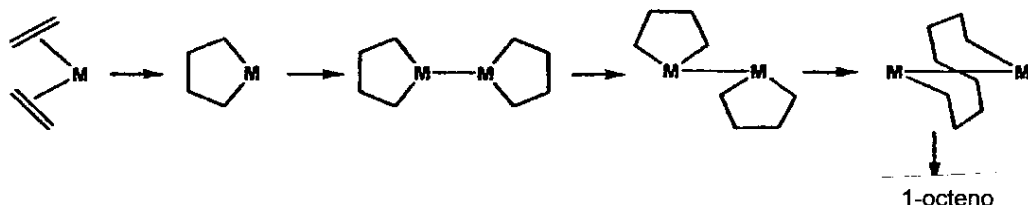
El tiempo medio de permanencia es de 10 minutos a 20 horas, preferiblemente de 1 a 4 horas.

10 Muy preferiblemente, el proceso es la trimerización o tetramerización.

Se ha encontrado sorprendentemente que un procedimiento para la oligomerización de etileno usando la composición de catalizador inventiva evita el amplio espectro de compuestos de AOL y permite la producción selectiva de los productos económicamente más deseados, esto es, 1-hexeno y 1-octeno. Sin que haya precedentes, se consiguen selectividad, pureza y frecuencia de giro de proceso altas.

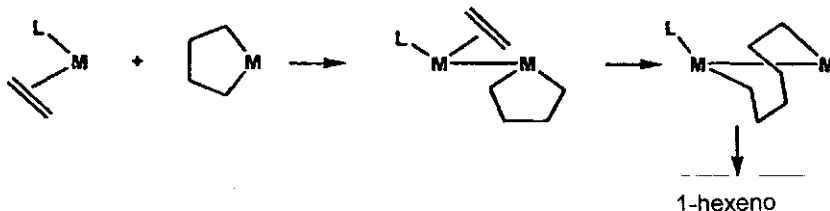
15 La presente invención está basada en el hecho de que la tetramerización de etileno en 1-octeno y la trimerización de etileno en 1-hexeno pueden transcurrir más eficientemente usando un complejo de metal de transición binuclear en vez de un complejo de metal de transición mononuclear, cuyo mecanismo involucra metalociclononanos y metalacilheptanos, respectivamente.

20 Se asume, sin que ello suponga adherirse a teoría alguna, que para los complejos de cromo binuclear usados en la reacción de tetramerización se sugiere un mecanismo en el que la reacción transcurre a través de metalociclopentanos que dimerizan la cadena C₄ en una cadena saturada C₈ entre centros metálicos como se ilustra en el siguiente esquema:



25 Este mecanismo se caracteriza por el nuevo principio de una eliminación dinuclear reductora de cromo(II) a través de cromo(I) a cromo(0) que conduce a 1-octeno.

La composición de catalizador de acuerdo con la presente invención se puede sintonizar por ligandos adecuados al nuevo principio de eliminación dinuclear reductora de cromo(0) a través de cromo a cromo(0) (caso: ligandos neutros) o de cromo(I)/(II) a través de cromo(II)/(I) a cromo (I)/(0) (caso: ligandos aniónicos), lo que conduce selectivamente a 1-hexeno.



30 Adicionalmente, se encontró sorprendentemente que la modificación de un ligando tridentado, tal como (fenil)₂P-N(isopropil)-P(fenil)₂ por una unidad adicional NH(isopropilo) dio por resultado el ligando tetradentado ((fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)NH(isopropilo)). El uso del primer ligando en la composición de catalizador dio por resultado una alta selectividad a favor de la tetramerización de etileno, mientras que el último ligando dio por resultado una alta selectividad a favor de la trimerización o la tetramerización de etileno dependiendo de los sustituyentes, como se demostrará más adelante en la sección de ejemplos.

35 Con otras palabras, el procedimiento inventivo da por resultado la producción de 1-octeno y 1-hexeno con un giro de proceso alto y una alta selectividad. Se puede obtener un cambio fácil de la producción de 1-octeno a 1-hexeno usando ligandos específicos. Además se obtiene una alta reproductibilidad, por ejemplo, el sistema de catalizador

es estable frente a la interferencia de impurezas y fluctuaciones en las condiciones de proceso. La formación de ceras y polímeros queda satisfactoriamente suprimida. Además, en el procedimiento inventivo se pueden emplear condiciones de reacción suaves, por lo que consecuentemente los costes inventivos son bajos para una planta a escala técnica y bajos los costes de energía y operativos.

5 Un ligando a usar en la composición inventiva de catalizador es puede preparar como sigue:

Preparación de $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{i-Pr})\text{PMeNH}(\text{i-Pr})$: Se añadieron lentamente 2,21 g de Ph_2PCI (10 mmol) a una mezcla de 1,62 g de $\text{MeP}(\text{NH})(\text{i-Pr})_2$ (10 mmol) (Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 12, 2355-68) y 5 ml de trietilamina en 15 ml de tolueno a 0 °C. La solución se agitó durante 2 h más a t.a. y luego se filtró para eliminar el hidrocloruro de amina. Después de evaporar los compuestos volátiles en vacío quedó un aceite pegajoso. Rendimiento: 80 %.

10 RMN^{31}P (C_6D_6): 33,7, 57,6 (ancha).

Trimerización por complejos binucleares:

Ejemplo 1: Trimerización de etileno usando $\{[(\text{i-Pr})_2\text{N}]\text{Cr}[\mu\text{-(i-Pr)}_2\text{N}]\}_2$, $((\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})\text{NH}(\text{isopropilo}))$ y trietilaluminio

15 Un reactor a presión de 300 ml, equipado con tubo de inmersión, vaina termoprotectora, agitador con arrastre de gas, espiral de refrigeración y unidades de control de la temperatura, presión y velocidad del agitador (todo conectado a un sistema de adquisición de datos) se purgó con argón seco para hacerlo inerte y luego se llenó con 100 ml de tolueno anhidro. Luego se combinaron 81,7 mg (0,2 mol) de $((\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})\text{NH}(\text{isopropilo}))$ en 10 ml de tolueno con 65,6 mg de $\{[(\text{i-Pr})_2\text{N}]\text{Cr}[\mu\text{-(i-Pr)}_2\text{N}]\}$ (0,13 mmol) bajo capa de argón. La solución de catalizador se pasó al reactor bajo corriente constante de argón junto con 3,6 ml de una solución 1,9 M de trietilaluminio en tolueno. Se cerró el reactor, se puso a 3.000 kPa de presión con etileno seco y se calentó a 50 °C. Mientras que se agitaba a 1200 rpm, se controló el consumo de etileno con el sistema de adquisición de datos y una balanza electrónica por pesada continua del cilindro de presión de etileno. Después de un tiempo de permanencia de 120 min, se apagó la reacción en la fase líquida transfiriendo el líquido inventivo, mediante la presión de etileno, a un recipiente de vidrio llenado con aproximadamente 100 ml de agua. Se cuantificó mediante un gasímetro calibrado la totalidad de fase gaseosa del espacio de cabecera del reactor y luego fue recogido cuantitativamente en una bolsa para gas purgada y evacuada.

20 Después de separar la fase orgánica líquida, se determinó la masa total por pesada. Posteriormente se analizó separadamente por CG/FID. Sobre la base de los datos medidos, se concluyó el balance de masas y se determinaron los rendimientos y selectividades globales. En la Tabla 1 se resume la distribución del producto de este ejemplo.

30 **Ejemplo comparativo 2:** Trimerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$, $((\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})\text{NH}(\text{isopropilo}))$ y trietilaluminio

35 De modo análogo al Ejemplo 1, se llenó un reactor a presión de 300 ml con 100 ml de tolueno anhidro. Una solución de 81,7 mg (0,13 mmol) de $((\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})\text{NH}(\text{isopropilo}))$ en 10 ml de tolueno se combinó con 50,0 mg (0,13 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$ bajo capa de argón. La solución de catalizador se pasó al reactor junto con 3,6 ml de una solución 1,9 M de trietilaluminio en tolueno. Se cerró el reactor y se sometió a una presión de 3.000 kPa de etileno seco y se calentó a 50 °C. Después de un tiempo de permanencia de 120 min mientras que se agitaba a 1200 rpm, la mezcla de reacción se trató y analizó como se ha indicado antes. En la Tabla 1 se resume la distribución del producto de este ejemplo.

40 **Tabla 1. Tandas de trimerización de etileno**

Ejemplo	Actividad, kg prod./g Cr	Rend. de C_6 , % en peso	Rend. de C_8 , % en peso	1-hex en C_6
1	145	88	1	99,0
2	34	89	1	99,0

Tetramerización por compuestos binucleares

50 **Ejemplo 3:** Tetramerización usando $\{[(\text{i-Pr})_2\text{N}]\text{Cr}[\mu\text{-(i-Pr)}_2\text{N}]\}_2$, $((\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{metil})\text{NH}(\text{isopropilo}))$ y trietilaluminio

De modo análogo al Ejemplo 1, se llenó un reactor a presión de 300 ml con 100 ml de tolueno anhidro y una solución de 69,3 mg de $((\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{metil})\text{NH}(\text{isopropilo}))$ (0,2 mmol) en 10 ml de tolueno junto con 65,6 mg de $\{[(\text{i-Pr})_2\text{N}]\text{Cr}[\mu\text{-(i-Pr)}_2\text{N}]\}$ (0,13 mmol) Después de añadir 3,6 ml de una solución 1,9 M de trietilaluminio en

tolueno, se cerró el reactor y se sometió a una presión de 3.000 kPa de etileno seco y se calentó a 50 °C. Después de un tiempo de permanencia de 120 min mientras que se agitaba a 1200 rpm, la mezcla de reacción se trató y analizó como se ha indicado antes. En la Tabla 2 se resume la distribución del producto de este ejemplo.

5 **Ejemplo comparativo 4:** Oligomerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$, $((\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{-P}(\text{metil})\text{NH}(\text{isopropilo}))$ y trietilaluminio

10 De modo análogo al Ejemplo 1, se llenó un reactor a presión de 300 ml con 100 ml de tolueno anhidro y una solución de 69,3 mg de $((\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{-P}(\text{metil})\text{NH}(\text{isopropilo}))$ (0,2 mmol) en 10 ml de tolueno junto con 50,5 mg de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahidrofurano})_3$ (0,13 mmol). Después de añadir 3,6 ml de una solución 1,9 M de trietilaluminio en tolueno, se cerró el reactor y se sometió a una presión de 3.000 kPa de etileno seco y se calentó a 50 °C. Después de un tiempo de permanencia de 120 min mientras que se agitaba a 1200 rpm, la mezcla de reacción se trató y analizó como se ha indicado antes. La distribución del producto de este ejemplo es invariable respecto a una distribución de Schulz-Flory y se resume en la Tabla.

Tabla 2. Tandas de tetramerización de etileno

Ejemplo	Actividad, kg prod/g de Cr	Rend. de C_6 , % en peso	Rend. de C_8 , % en peso	1-hex en C_6	1-oct en C_8
3	21	8	82	98,0	98,0
4	33	30	28	98.0	98,0

15

Como se puede deducir de los ejemplos, cambiando el ligando usado en la composición del catalizador usado se puede lograr pasar fácilmente de trimerización (Ejemplos 1 y 2) a tetramerización (Ejemplo 3). Además, usando complejos binucleares de cromo (II) es posible pasar fácilmente de oligomerización no selectiva (Ejemplo 4) a tetramerización (Ejemplo 3)

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador que comprende:

- (a) un complejo de cromo(II) binuclear;
- (b) un ligando de la estructura general

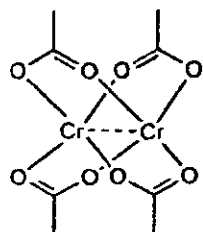
- 5 (A) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ o
 (B) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$,

en el que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 se seleccionan independientemente entre amino, alquilo C_1-C_{10} , arilo y arilo sustituido, en el que la unidad PNP o PNPNP opcionalmente es parte de un sistema de anillo, en el que al menos uno de los átomos de P o de N de la estructura (A) o de la estructura (B) es un miembro de anillo, estando formado el anillo por uno o varios compuestos constitutivos de las estructuras (A) o (B) por sustitución eliminando formalmente por compuesto constitutivo dos grupos enteros R_1-R_7 o H, un átomo de cada uno de dos grupos R_1-R_7 , o un grupo entero R_1-R_7 o H y un átomo de otro grupo R_1-R_7 , y uniendo los sitios de valencia insaturada creados así formalmente por un enlace covalente por compuesto constitutivo para proporcionar la misma valencia que la inicialmente presente en un sitio dado; y

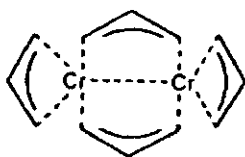
- 15 (c) un activador o cocatalizador.

2. Composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el complejo de cromo tiene un enlace Cr-Cr o dos centros de cromo están conectados mediante un ligando puente.

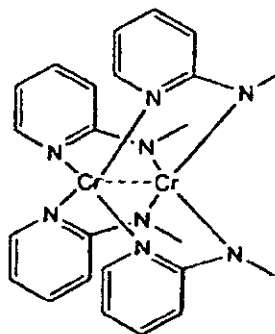
3. Composición de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el complejo de cromo binuclear se selecciona entre:



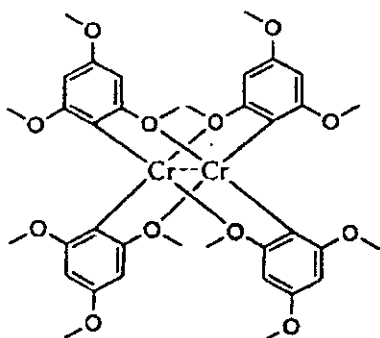
1



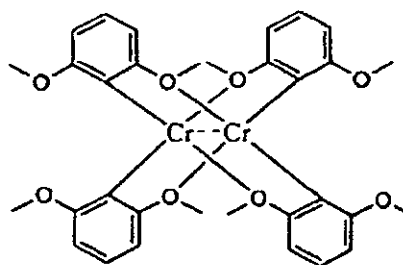
2



3



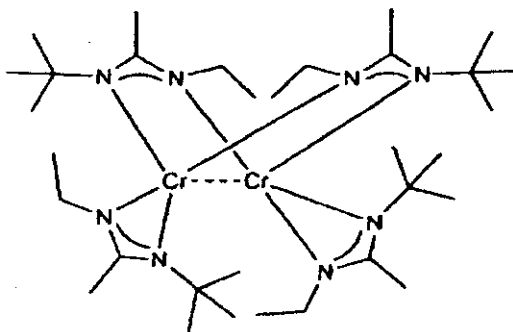
4



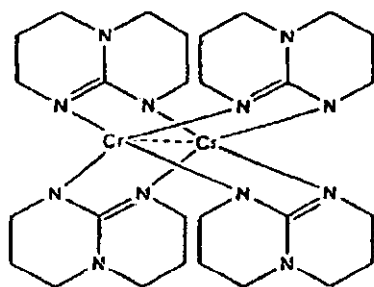
5

20

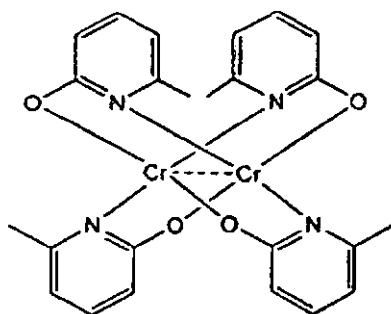
25



6



7



8

- 5 4. Composición de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 se seleccionan entre amino, metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, fenilo, bencilo, tolilo y xililo.
5. Composición de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el activador o el cocatalizador se seleccionan entre trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metilaluminoxano (MAO) o mezclas de los mismos.
- 10 6. Composición de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ligando se selecciona entre $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(CH_3)-N(i-Pr)-H$, $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H$, $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(Ph)-H$, $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(t-butil)-H$ y $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(CH(CH_3)(Ph))-H$.
- 15 7. Composición de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que adicionalmente comprende un disolvente.
8. Composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el disolvente se selecciona entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos de cadena lineal y cíclicos, olefinas de cadena lineal y éteres.

9. Procedimiento para la oligomerización de etileno, que comprende someter una composición de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 a una fase gaseosa de etileno en un reactor y realizar una oligomerización a una temperatura de 20 a 100 °C.
- 5 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que la oligomerización se realiza a una presión de 100 a 20.000 kPa.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, procedimiento que se realiza de manera continua.
12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el tiempo medio de permanencia es de 10 minutos a 20 horas.
13. Composición de catalizador obtenible combinando al menos:
- 10 (a) un complejo de cromo(II) binuclear;
- (b) un ligando de la estructura general
- (A) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ o
- (B) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$,
- 15 en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 se seleccionan independientemente entre amino, alquilo C_1-C_{10} , arilo y arilo sustituido, en el que la unidad PNPN o PNPNP opcionalmente es parte de un sistema de anillo, según se ha definido en la reivindicación 1, y
- (c) un activador o cocatalizador.