

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 891**

51 Int. Cl.:

B01J 31/12 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2009 E 09744578 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2349562**

54 Título: **Sistema catalizador de oligomerización y procedimiento para oligomerizar olefinas**

30 Prioridad:

31.10.2008 US 110396 P

31.10.2008 US 110476 P

31.10.2008 US 110407 P

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

06.03.2015

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

SYDORA, ORSON L.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 530 891 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).

DESCRIPCION

Sistema catalizador de oligomerización y procedimiento para oligomerizar olefinas.

Campo de la invención

5 Esta descripción se refiere a un sistema catalizador de oligomerización, métodos para preparar el sistema catalizador de oligomerización, y métodos para usar el sistema catalizador de oligomerización para preparar un producto de oligomerización.

Antecedentes de la invención

10 La síntesis de 1-hexeno a partir de etileno catalizada por cromo constituye un proceso comercialmente significativo para la preparación selectiva de esta alfa-olefina, que a su vez es útil para preparar una serie de poliolefinas cuando se utiliza como un comonomero con etileno. Un sistema catalizador de cromo muy descrito comprende carboxilatos de cromo(III) (por ejemplo tris(2-etilhexanoato) de cromo(III) (Cr(EH)₃), un compuesto que contiene pirrol, y un alquilo metálico para la producción selectiva de 1-hexeno.

15 Muchos sistemas catalizadores de oligomerización contienen un compuesto de cromo, un compuesto que contiene pirrol, y al menos un alquilo metálico, opcionalmente un disolvente, y opcionalmente componentes adicionales, que se pueden combinar de diversas maneras y en diversas proporciones para suministrar el sistema catalizador. Algunos métodos preparativos de sistemas catalizadores parecen depender de la presencia del disolvente particular para ayudar a la activación de los componentes del catalizador, mientras que otros métodos pueden depender del uso de un exceso de un alquilo metálico u otro activador.

20 El documento CN1256968 describe un catalizador de cromo cuaternario para preparar 1-hexano a partir de etileno. El catalizador contiene un compuesto de cromo, un derivado pirrólico, un compuesto de trialquil-aluminio y un acelerante (un compuesto aromático sustituido con alquilo halogenado o compuesto aromático halogenado). El catalizador se prepara mezclando el compuesto de cromo y el acelerante antes de añadir el derivado pirrólico y el compuesto de trialquil-aluminio.

25 Normalmente cualquier método de preparación, activación, y uso de un sistema catalizador puede presentar retos con respecto a su particular preparación, activación, y estabilidad, así como a la actividad y selectividad proporcionada por el sistema catalizador.

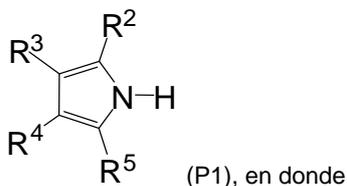
30 Por tanto, sería útil descubrir y desarrollar nuevos sistemas catalizadores de oligomerización, nuevos métodos para preparar los sistemas catalizadores de oligomerización, y nuevos métodos para usar los sistemas catalizadores de oligomerización para preparar un producto de oligomerización que puedan proporcionar mayor eficacia y rentabilidad. En un aspecto se necesitan nuevos sistemas catalizadores de oligomerización y métodos para preparar los sistemas catalizadores de oligomerización que puedan proporcionar mayor actividad y más rendimiento, y posiblemente bajar el coste o aumentar el rendimiento del uso del sistema catalizador a base de cromo.

Compendio de la invención

35 Entre otras cosas, esta descripción proporciona nuevos sistemas catalizadores de oligomerización de olefinas, nuevos métodos para preparar los sistemas catalizadores de oligomerización de olefinas, y nuevos métodos para usar el sistema catalizador de oligomerización de olefinas para preparar un producto de oligomerización. En un aspecto, los nuevos sistemas catalizadores de oligomerización descritos en la presente memoria y preparados según las diversas realizaciones descritas pueden permitir la consecución de buena actividad y selectividad catalítica.

40 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema catalizador que comprende:

- a) un compuesto de cromo;
- b) un compuesto pirrólico que tiene la fórmula



- 45
- i) R² y R⁵ se seleccionan independientemente de un grupo hidrocarbilo (C₂-C₈), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos hidrocarbilo R² y R⁵ unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario; y
 - ii) R³ y R⁴ son hidrógeno; y

- c) un alquilo metálico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso de oligomerización que comprende:

- 5 a) poner en contacto una olefina materia prima con el sistema catalizador como se ha descrito anteriormente;
- y
- b) oligomerizar la olefina bajo condiciones de oligomerización para formar un producto de oligomerización.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar un sistema catalizador como se ha descrito anteriormente, que comprende poner en contacto:

- 10 a) el compuesto metálico de cromo;
- b) el compuesto pirrólico; y
- c) el alquilo metálico.

En consecuencia, un aspecto de la descripción proporciona un sistema catalizador, en el que el sistema catalizador puede comprender:

- 15 a) un compuesto de metal de transición;
- b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo(C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico puede ser un átomo de carbono secundario; y
- c) un alquilo metálico.

20 En otro aspecto más, el sistema catalizador descrito en la presente memoria puede comprender:

- a) un compuesto de cromo;
- b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo(C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico puede ser un átomo de carbono secundario; y
- 25 c) un alquilo metálico.

En un aspecto adicional, el sistema catalizador descrito en la presente memoria puede comprender:

- a) un compuesto de cromo;
- b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo hidrocarbilo(C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos hidrocarbilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico pueden ser átomos de carbono secundario; y
- 30 c) un alquilo metálico. En un aspecto adicional, el sistema catalizador descrito en la presente memoria puede comprender:

Por ejemplo, los sistemas catalizadores basados en 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP) pueden proporcionar ciertas ventajas sobre los sistemas catalizadores de pirrol no sustituido y sistemas catalizadores de pirrol que no es 2,5-disustituido.

35 En cualquier número de realizaciones, el sistema catalizador según esta descripción puede comprender además un compuesto que contiene halógeno.

Un aspecto adicional de esta descripción proporciona un método o procedimiento para preparar un sistema catalizador, comprendiendo el método o procedimiento poner en contacto:

- 40 a) un compuesto de metal de transición;
- b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo(C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico puede ser un átomo de carbono secundario; y
- c) un alquilo metálico.

45 En otro aspecto más, esta descripción proporciona un método o procedimiento para preparar un sistema catalizador, comprendiendo el método o procedimiento poner en contacto:

- a) un compuesto de cromo;
- b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo(C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico puede ser un átomo de carbono secundario; y
- 50 c) un alquilo metálico

En cualquier número de realizaciones, el método o procedimiento para preparar un sistema catalizador puede comprender además poner en contacto un compuesto que contiene halógeno. En este aspecto, el contacto puede ocurrir en presencia o ausencia de un compuesto que contiene halógeno.

5 Otros aspectos del método o procedimiento para preparar un sistema catalizador pueden incluir cualesquiera de los siguientes: poner en contacto en presencia o ausencia de un hidrocarburo insaturado; poner en contacto en presencia o ausencia de 1-hexeno; poner en contacto en presencia o ausencia de un disolvente; o cualquier combinación de la presencia o ausencia de cualesquiera de estos componentes.

10 Según un aspecto adicional y en cualquier realización, esta descripción proporciona también un proceso de oligomerización para preparar un producto de oligomerización, en el que este proceso comprende la oligomerización de una olefina materia prima con un sistema catalizador de oligomerización, comprendiendo el sistema catalizador:

- a) un compuesto de metal de transición;
- b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo(C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico puede ser un átomo de carbono secundario; y
- 15 c) un alquilo metálico.

Otros sistemas catalizadores que se pueden utilizar en el proceso de oligomerización son fácilmente evidentes a partir de esta descripción. Como se ha descrito, en un aspecto el compuesto de metal de transición puede ser un compuesto de cromo, y los grupos organilo(C₂-C₈) en las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico pueden ser grupos hidrocarbilo(C₂-C₈). En consecuencia, en otro aspecto más y en cualquier realización de la presente descripción, se proporciona un proceso de oligomerización que comprende:

- a) poner en contacto una olefina materia prima con el sistema catalizador según cualquier realización de esta descripción; y
- b) oligomerizar la olefina bajo condiciones de oligomerización para formar un producto de oligomerización.

25 El compuesto pirrólico descrito en la presente memoria puede tener grupos organilo(C₂-C₁₈) en las posiciones 2 y 5, en donde los átomos de carbono-alfa de al menos uno de los grupos organilo-2 y -5 puede ser un átomo de carbono secundario. En un aspecto, cualquier grupo organilo(C₂-C₈) puede ser un grupo hidrocarbilo y en otro aspecto puede ser un grupo alquilo. Según lo previsto en la presente memoria, los grupos organilo en las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico pueden contener grupos funcionales inertes. Otros sustituyentes en la posición 3, posición 4, o tanto en la posición 3 como en la posición 4 del compuesto pirrólico pueden estar presentes o pueden estar ausentes, y no se requiere su presencia o ausencia. Así, por ejemplo, el pirrol puede ser 2,5-sustituido, 2,3,5-sustituido, 2,4,5-sustituido, ó 2,3,4,5-sustituido, y cada sustituyente se selecciona independientemente. Por tanto, según algunos aspectos y realizaciones, el compuesto pirrólico puede ser un pirrol 2,5-disustituido, y en algunos aspectos y realizaciones el compuesto pirrólico puede ser 2,5-dietilpirrol. (En el sistema catalizador reivindicado el compuesto pirrólico tiene la fórmula (p1), como se ha explicado anteriormente.)

35 En un aspecto adicional de esta descripción y en cualquier realización, se proporciona un proceso de oligomerización que comprende combinar una olefina materia prima con un sistema catalizador de oligomerización para formar un producto de oligomerización, comprendiendo el sistema catalizador de oligomerización cualquiera de los sistemas catalizadores de oligomerización descritos en la presente memoria. Por tanto, en algunos aspectos y en algunas realizaciones, el proceso puede ser un proceso de trimerización de olefinas. En otros aspectos y realizaciones, la olefina materia prima puede ser una alfa-olefina; alternativamente, la olefina materia prima puede ser etileno. Además, en algunos aspectos y realizaciones, el proceso puede ser un proceso de trimerización de olefinas y el producto resultante puede comprender un trímero de olefinas. También en otros aspectos y realizaciones, el proceso puede ser un proceso de trimerización de etileno y el producto de oligomerización puede comprender 1-hexeno.

45 En otros aspectos de cualquiera de las realizaciones mencionadas en la presente memoria, el proceso de oligomerización según esta descripción puede proporcionar mayor selectividad de producto y/o purezas de trímero que un correspondiente proceso de oligomerización que usa 2,5-dimetilpirrol como compuesto pirrólico. Es decir, bajo las mismas condiciones y usando un sistema catalizador que difiere solamente en el pirrol, el proceso de oligomerización de esta descripción puede proporcionar mayor selectividad de producto y/o purezas de trímero que un correspondiente proceso de oligomerización que usa 2,5-dimetilpirrol. En otro aspecto, el proceso de oligomerización según esta descripción puede producir también menos polímero que el correspondiente proceso que usa un sistema catalizador de oligomerización en el que el compuesto pirrólico es 2,5-dimetilpirrol.

55 Estos y otros aspectos y realizaciones de las composiciones de carboxilatos de metales de transición y del proceso sintético para su preparación se describen más completamente en la Descripción Detallada y reivindicaciones y descripción adicional proporcionada en la presente memoria.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 ilustra un gráfico de las productividades selectivas de C6 (g de C6/g de Cr) en función de la temperatura (°C), para sistemas catalizadores basados en cromo, preparados usando los siguientes pirroles: 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP); 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP); 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); pirrol; y 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP).

- 5 La Fig. 2 proporciona una comparación de la pureza de 1-hexeno (% de producto C6 total) y selectividad de C6 (% de producto oligomerizado total) para una variedad de compuestos pirrólicos, indicadas a la temperatura (°C) de la mayor productividad observada (g de C6/g de Cr), usando los pirroles indicados en el sistema catalizador descrito en la presente memoria.

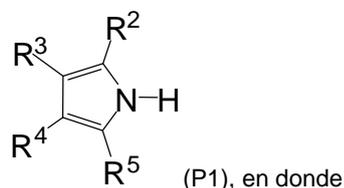
Descripción detallada de la invención

10 Descripción general

Según varios aspectos y realizaciones de esta descripción, se proporcionan nuevos sistemas catalizadores de oligomerización de olefinas, métodos para su preparación, y métodos para su uso para preparar un producto de oligomerización de olefinas. En un aspecto, los nuevos sistemas catalizadores de oligomerización descritos aquí y preparados según las diversas realizaciones descritas pueden permitir lograr buena actividad de los sistemas catalizadores, buena productividad de los sistemas catalizadores, selectividad de producto, y/o pureza de producto por selección del compuesto pirrólico o componente usado en el sistema catalizador. En otro aspecto, los nuevos sistemas catalizadores de oligomerización producen bajas cantidades de polímero.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema catalizador que comprende:

- 20 a) un compuesto de cromo;
b) un compuesto pirrólico que tiene la fórmula



- 25 i) R² y R⁵ se seleccionan independientemente de un grupo hidrocarbilo (C₂-C₈), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos hidrocarbilo R² y R⁵ unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario; y
ii) R³ y R⁴ son hidrógeno; y
- 30 c) un alquilo metálico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso de oligomerización que comprende:

- 30 a) poner en contacto una olefina materia prima con el sistema catalizador como se ha descrito anteriormente;
y
b) oligomerizar la olefina bajo condiciones de oligomerización para formar un producto de oligomerización.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar un sistema catalizador como se ha descrito anteriormente, que comprende poner en contacto:

- 35 a) el compuesto metálico de cromo;
b) el compuesto pirrólico; y
c) el alquilo metálico.

Un aspecto de esta descripción proporciona un sistema catalizador que comprende:

- 40 a) un compuesto de metal de transición;
b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo (C₁-C₁₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico puede ser un átomo de carbono secundario; y
c) un alquilo metálico.

Otro aspecto de esta descripción proporciona un sistema catalizador que comprende:

- 45 a) un compuesto de metal de transición;

- b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo(C₂-C₁₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico pueden ser átomos de carbono secundario; y
 c) un alquilo metálico.

- 5 Según un aspecto adicional, esta descripción proporciona un procedimiento o método para preparar un sistema catalizador, comprendiendo el procedimiento poner en contacto componentes a), b), y c) referidos como componentes del sistema catalizador. Según diversas realizaciones y aspectos, sean sistemas catalizadores o procesos, el compuesto de metal de transición del sistema catalizador puede ser un compuesto de cromo, y los grupos organilo(C₁-C₁₈) en las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico pueden ser grupos hidrocarbilo(C₁-C₁₈); o
 10 alternativamente, los grupos organilo(C₂-C₁₈) en las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico pueden ser grupos hidrocarbilo(C₂-C₁₈).

En otro aspecto más y en cualquier realización de la presente descripción, se proporciona un proceso de oligomerización para preparar un producto de oligomerización, en el que este proceso comprende la oligomerización de una olefina materia prima con un sistema catalizador de oligomerización, comprendiendo el sistema catalizador:

- 15 a) un compuesto de metal de transición;
 b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo(C₁-C₁₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico puede ser un átomo de carbono secundario; y
 c) un alquilo metálico.

- 20 En consecuencia, en otro aspecto más y en cualquier realización de la presente descripción, se proporciona un proceso de oligomerización para preparar un producto de oligomerización, en el que este proceso comprende la oligomerización de una olefina materia prima con un sistema catalizador de oligomerización, comprendiendo el sistema catalizador:

- 25 a) un compuesto de metal de transición;
 b) un compuesto pirrólico que tiene grupos organilo(C₂-C₁₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico pueden ser átomos de carbono secundario; y
 c) un alquilo metálico.

- 30 En las diversas realizaciones de este aspecto de esta descripción, el compuesto de metal de transición del sistema catalizador puede ser un compuesto de cromo, y los grupos organilo(C₁-C₁₈) en las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico pueden ser grupos hidrocarbilo(C₁-C₁₈); alternativamente, los grupos organilo(C₂-C₁₈) en las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico pueden ser grupos hidrocarbilo(C₂-C₁₈).

- Diversas patentes y referencias se refieren a sistemas de oligomerización de olefinas a base de cromo, que incluyen los que proporcionan 1-hexeno. Los ejemplos de tales patentes y referencias incluyen, pero sin limitarse a ellas, la patente de U.S. No. 5.376.612, patente de U.S. No. 5.523.507, patente de U.S. No. 5.543.375, patente de U.S. No. 5.689.028, patente de U.S. No. 7.157.612, patente de U.S. No.6.445.648, patente de U.S. No. 6.380.451, patente de U.S. No. 7.396.970, patente de U.S. No. 7.384.886, patente de U.S. No. 6.133.495, publicación de solicitud de patente de U.S. 2002/0182124, publicación de solicitud de patente de U.S. 2004/0236163, publicación de solicitud de patente de U.S. 2005/0197521, solicitud de patente europea 0608447A1, solicitud provisional de U.S. No. 61/110,396 (presentada el 31 de Octubre, 2008), solicitud provisional de U.S. No. 61/110,407 (presentada el 31 de Octubre, 2008), y solicitud provisional de U.S. No. 61/110,476 (presentada el 31 de Octubre, 2008).

Definiciones

- Para definir con mayor claridad los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las definiciones siguientes. A menos que se indique de otro modo, se aplican las siguientes definiciones a esta descripción. Si en esta descripción se utiliza un término, pero no se define específicamente en esta memoria, se puede aplicar la definición de la IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed (1997), siempre y cuando esa definición no entre en conflicto con cualquier otra descripción o definición aplicada en esta memoria, o haga indefinida o no posibilite cualquier reivindicación a la que se aplique esa definición. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento, incorporado en esta memoria por referencia, entre en conflicto con la definición o uso proporcionados en esta memoria, controla la definición o uso proporcionados en esta memoria.

- Respecto a los términos o expresiones transicionales de reivindicación, la expresión transicional “que comprende”, que es sinónimo de “que incluye”, “que contiene”, o “caracterizado por” es inclusivo o de final abierto, y no excluye elementos o etapas del método adicionales o no citados. La expresión transicional “que consiste en” excluye cualquier elemento, etapa, o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión transicional “que consiste esencialmente en” limita el alcance de una reivindicación a los materiales o etapas especificados y a aquellos que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. Una reivindicación “que consiste esencialmente en” ocupa un lugar intermedio entre las reivindicaciones cerradas que se escriben en un formato “que consiste en” y las reivindicaciones totalmente abiertas que se redactan en un formato “que

comprende". Sin una indicación en contra, cuando se describe un compuesto o composición "que consiste esencialmente en" no debe interpretarse como "que comprende," sino que pretende describir el componente citado que incluye materiales que no alteran significativamente la composición o el método al que se aplica el término. Por ejemplo, una materia prima que consiste en un material A puede incluir impurezas típicamente presentes en una muestra producida en el mercado o disponible en el mercado del compuesto o composición citados. Cuando una reivindicación incluye diferentes elementos y/o clases de elementos (por ejemplo, una etapa del método, elementos de materia prima, y/o elementos de producto, entre otras posibilidades), los términos transicionales que comprende, que consiste esencialmente en, y que consiste en se aplican solo a una clase de elemento para el que se utiliza y es posible que haya diferentes términos o expresiones transicionales utilizados con diferentes elementos dentro de una reivindicación. Por ejemplo, un método puede comprender varias etapas citadas (y otras etapas no citadas) pero utilizan una preparación de sistema catalítico que consiste en etapas específicas o consiste alternativamente en etapas específicas pero utilizan un sistema catalítico que comprende los componentes citados y otros componentes no citados.

Aunque las composiciones y métodos se describen en términos de "que comprende" diversos componentes o etapas, las composiciones y métodos pueden también "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas.

Los términos "un", "una", "el" y "la" pretenden incluir, a menos que se indique específicamente de otra manera, muchas alternativas, por ejemplo, al menos una. Por ejemplo, la descripción de un "carboxilato de cromo" pretende abarcar un carboxilato de cromo, o mezclas o combinaciones de más de un metaloceno a menos que se especifique de otra manera.

En un aspecto, un "grupo" químico se puede definir o describir según cómo ese grupo se derive formalmente de un compuesto de referencia o "de origen", por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno que se separan formalmente del compuesto de origen para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esta manera. Estos grupos se pueden utilizar como sustituyentes o coordinados o unidos a átomos metálicos. A modo de ejemplo, un "grupo alquilo" puede derivar formalmente de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras que un "grupo alquilenol" puede derivar formalmente de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, se puede usar un término más general para abarcar una variedad de grupos que se derivan formalmente de la eliminación de cualquier número ("uno o más") de átomos de hidrógeno de un compuesto de origen, que en este ejemplo se puede describir como un "grupo alcano", y que abarca un "grupo alquilo", un "grupo alquilenol", y material con tres o más átomos de hidrógeno eliminados de un alcano según sea necesario para la situación. Siempre, la descripción de que un sustituyente, ligando u otro resto químico puede constituir un "grupo" particular implica que, cuando ese grupo se utiliza como se describe, se siguen las muy conocidas reglas de estructura y enlace químico. A modo de ejemplo, si se describe un compuesto en estudio en el que el sustituyente X puede ser un "grupo alquilo", un "grupo alquilenol", o un "grupo alcano", se siguen las reglas normales de valencia y enlace. Cuando se describe un grupo como que se "obtiene por", "se obtiene a partir de", "se forma por", o "se forma a partir de", tales expresiones se usan en un sentido formal y no pretenden reflejar cualquier método o procedimiento sintético específico, a menos que se especifique de otro modo o el contexto lo requiera de otro modo.

También, a menos que se especifique de otro modo, cualquier grupo que contiene carbono para el que el número de átomos de carbono no se especifica, puede tener según la práctica química apropiada 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, ó 30 átomos de carbono, o cualquier intervalo o combinación de intervalos entre estos valores. Por ejemplo, a menos que se especifique de otro modo, cualquier grupo que contiene carbono puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 25 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 15 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, o de 1 a 5 átomos de carbono, y similares. Además, se pueden utilizar otros identificadores o términos calificadores para indicar la presencia o ausencia de un sustituyente particular, una particular regioquímica y/o estereoquímica, o la presencia o ausencia de una estructura o cadena principal subyacente ramificada. Cualquier grupo específico que contiene carbono está limitado según los requisitos químicos y estructurales para ese grupo específico, tal como se entiende por un experto ordinario. Por ejemplo, a menos que se especifique de otro modo, un grupo arilo puede tener de 6 a 30 átomos de carbono, de 6 a 25 átomos de carbono, de 6 a 20 átomos de carbono, de 6 a 15 átomos de carbono, o de 6 a 10 átomos de carbono, y similares. Por tanto, según la práctica química adecuada y a menos que se especifique de otro modo, un grupo arilo puede tener 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, ó 30 átomos de carbono, o cualquier intervalo o combinación de intervalos entre estos valores.

El término "sustituido" cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo en particular, se destina a describir cualquier resto distinto de hidrógeno que sustituye formalmente a un hidrógeno en ese grupo, y se pretende que no sea limitativo. Un grupo o grupo puede también ser referido en esta memoria como "insustituido" o mediante términos equivalentes tales como "no sustituido", que se refiere al grupo original en el que un resto distinto de hidrógeno no sustituye a un hidrógeno dentro de ese grupo. Se pretende que "sustituido" no sea limitativo e incluya sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos tal como se especifica y como se entiende por un experto normal en la técnica.

Un "haluro" tiene su significado habitual; por tanto, los ejemplos de haluros incluyen fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro.

El término "hidrocarburo" cuando se usa en esta memoria descriptiva y reivindicaciones se refiere a un compuesto que contiene solamente carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que sustituyen a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). La expresión "grupo hidrocarbilo" se usa en esta memoria de conformidad con la definición especificada por la IUPAC: un grupo monovalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (es decir, un grupo que contiene solamente carbono e hidrógeno). De manera similar, un "grupo hidrocarbilenlo" se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Por tanto, de conformidad con la terminología usada en esta memoria, un "grupo hidrocarbonado" se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un hidrocarburo. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenlo", y "grupo hidrocarbonado" pueden ser grupos acíclicos o cíclicos, y/o pueden ser lineales o ramificados. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenlo", y "grupo hidrocarbonado" pueden incluir anillos, sistemas de anillos, anillos aromáticos, y sistemas de anillos aromáticos, que contienen solamente carbono e hidrógeno. Los "grupos hidrocarbilo", "grupos hidrocarbilenlo", y "grupos hidrocarbonados" incluyen, a modo de ejemplo, grupos arilo, arileno, areno, grupo alquilo, alquileno, alcano, grupos cicloalquilo, cicloalquileno, cicloalcano, grupos aralquilo, aralquileno, y aralcano, respectivamente, entre otros grupos como miembros.

Un "grupo alifático" es un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de átomos de carbono de un compuesto alifático. Por tanto, un compuesto alifático es un compuesto de carbono acíclico o cíclico, saturado o insaturado, excepto los compuestos aromáticos. Es decir, un compuesto alifático es un compuesto orgánico no aromático. Los compuestos alifáticos y por tanto los grupos alifáticos pueden contener grupo(s) funcional(es) orgánico(s) y/o átomo(s) distinto(s) de carbono e hidrógeno.

El término "alcano" cuando se usa en esta memoria descriptiva y reivindicaciones se refiere a un compuesto hidrocarburo saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (por ejemplo, alcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que sustituyen a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). La expresión "grupo alquilo" se usa en esta memoria de conformidad con la definición especificada por la IUPAC: un grupo monovalente formado por eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano. De manera similar, un "grupo alquileno" se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un alcano, (ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes). Un "grupo alcano" es un término general que se refiere a un grupo formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un "grupo alquilo", "grupo alquileno", y "grupo alcano" pueden ser grupos acíclicos o cíclicos, y/o pueden ser lineales o ramificados a menos que se especifique de otro modo. Los grupos alquilo primarios, secundarios y terciarios se derivan de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario, terciario, respectivamente, de un alcano. El grupo n-alquilo se deriva de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos RCH_2 ($R \cdot H$), R_2CH ($R \cdot H$), y R_3C ($R \cdot H$) son grupos alquilo primario, secundario y terciario, respectivamente. El átomo de carbono que se une al resto indicado es átomo de carbono secundario, terciario, y cuaternario, respectivamente.

La expresión "grupo organilo" se usa en esta memoria de conformidad con la definición especificada por la IUPAC: un grupo sustituyente orgánico, independientemente del tipo funcional, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono. De modo similar, un "grupo organileno" se refiere a un grupo orgánico, independientemente del tipo funcional, resultante de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un compuesto orgánico, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo orgánico" se refiere a un grupo generalizado formado mediante la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de átomos de carbono de un compuesto orgánico. Por tanto, un "grupo organilo", un "grupo organileno", y un "grupo orgánico" pueden contener grupo(s) funcional(es) orgánico(s) y/o átomo(s) distintos de carbono e hidrógeno, es decir, un grupo orgánico que puede comprender grupos funcionales y/o átomos además de carbono e hidrógeno. Por ejemplo, los ejemplos no limitativos de átomos distintos de carbono e hidrógeno incluyen halógenos, oxígeno, nitrógeno, fósforo, y similares. Los ejemplos no limitativos de grupos funcionales incluyen éteres, aldehídos, cetonas, ésteres, sulfuros, aminas, y fosfinas, etcétera. En un aspecto, el(los) átomo(s) de hidrógeno eliminado(s) para formar el "grupo organilo", grupo "organileno", o "grupo orgánico" puede(n) estar unido(s) a un átomo de carbono perteneciente a un grupo funcional, por ejemplo un grupo acilo ($-C(O)R$), un grupo formilo ($-C(O)H$), un grupo carboxilo ($-C(O)OH$), un grupo hidrocarboxicarbonilo ($-C(O)OR$), un grupo ciano ($-C \cdot N$), un grupo carbamoilo ($-C(O)NH_2$), un grupo *N*-hidrocarbilarbamoilo ($-C(O)NHR$), o grupo *N,N'*-dihidrocarbilarbamoilo ($-C(O)NR_2$), entre otras posibilidades. En otro aspecto, el(los) átomo(s) de hidrógeno eliminado(s) para formar el "grupo organilo", "grupo organileno", o "grupo orgánico" puede(n) estar unido(s) a un átomo de carbono no perteneciente a, y lejos de, un grupo funcional, por ejemplo $-CH_2C(O)CH_3$, $-CH_2NR_2$, y similares. Un "grupo organilo", "grupo organileno", o "grupo orgánico" puede ser alifático, incluso ser cíclico o acíclico, o puede ser aromático. Los "grupos organilo", "grupos organileno", y "grupos orgánicos" abarcan también anillos que contienen heteroátomos, sistemas de anillos que contienen heteroátomos, anillos heteroaromáticos, y sistemas de anillos heteroaromáticos. Los "grupos organilo", "grupos organileno", y "grupos orgánicos" pueden ser lineales o ramificados a menos que se especifique de otro modo. Finalmente cabe señalar que las definiciones de "grupo organilo", "grupo organileno", o "grupo

orgánico" incluyen "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo", "grupo hidrocarbonado", respectivamente, y "grupo alquilo", "grupo alquilenilo", y "grupo alcanilo", respectivamente, entre otros, como miembros.

Para los fines de esta solicitud, la expresión o variaciones de la expresión "grupo organilo" que consiste en grupos funcionales inertes" se refiere a un grupo organilo en donde los grupos funcionales orgánicos y/o átomos distintos de carbono e hidrógeno presentes en el grupo funcional están limitados a esos grupos funcionales y/o átomos distintos de carbono e hidrógeno que no son reactivos bajo las condiciones de proceso definidas en esta memoria. Por tanto, la expresión o variación de la expresión "grupos organilo que consisten en grupos funcionales inertes" define además los grupos organilo particulares que pueden estar presentes. Además, la expresión "grupo organilo que consiste en grupos funcionales inertes" se puede referir a la presencia de uno o más grupos funcionales inertes dentro del grupo organilo. La expresión o variación de la definición "grupo organilo que consiste en un grupo funcional inerte" incluye el grupo hidrocarbilo como un miembro.

Para los fines de esta solicitud, un "grupo funcional inerte" es un grupo que no interfiere sustancialmente con cualquier proceso descrito en esta memoria en el que participa (por ejemplo, interferir con el proceso de oligomerización). Ejemplos no limitativos de grupos funcionales inertes que no interfieren sustancialmente con cualquier proceso descrito en esta memoria pueden incluir un halógeno (fluro, cloro, bromo, y yodo), grupos organoxi (por ejemplo grupo hidroxilo o grupo alcoxilo entre otros), grupos sulfidilo, y/o grupos hidrocarbilo.

Un cicloalcano es un hidrocarburo cíclico saturado, con o sin cadenas laterales, por ejemplo ciclobutano. Los hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen un doble o triple enlace endocíclico se llaman cicloalquenos y cicloalquinos, respectivamente. Los que tienen más de un tal enlace múltiple son cicloalcadienos, cicloalcatrienos, y así sucesivamente.

Un "grupo cicloalquilo" es un grupo monovalente derivado de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo de un cicloalcano. Por ejemplo, un grupo 1-metilciclopropilo y un grupo 2-metilciclopropilo se ilustran como sigue.



De manera similar, un "grupo cicloalquilenilo" se refiere a un grupo derivado de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un cicloalcano, al menos uno de los cuales es de un carbono del anillo. Por tanto, un "grupo cicloalquilenilo" incluye tanto un grupo derivado de un cicloalcano en el que dos átomos de hidrógeno se eliminan formalmente del mismo carbono del anillo, un grupo derivado de un cicloalcano en el que dos átomos de hidrógeno se eliminan formalmente de dos carbonos del anillo diferentes, como un grupo derivado de un cicloalquilenilo en el que un primer átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un carbono del anillo y un segundo átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono que no es un carbono del anillo. Un "grupo cicloalcano" se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es de un carbono del anillo) de un cicloalcano.

El término "alqueno" cuando se usa en esta memoria descriptiva y reivindicaciones se refiere a una olefina que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. El término "alqueno" incluye alqueno alifático o aromático, cíclico o acíclico, y/o lineal y ramificado a menos que se indique expresamente de otro modo. Por sí mismo, el término "alqueno" no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono a menos que se indique explícitamente. Las expresiones "alqueno hidrocarbonado" o "hidrocarburo alqueno" se refieren a compuestos olefínicos que contienen solamente hidrógeno y carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares dentro de un alqueno. También los alquenos se pueden identificar además por la posición del doble enlace carbono-carbono. Los alquenos que tienen más de un tal enlace múltiple son alcadienos, alcatrienos, y así sucesivamente. El alqueno se puede identificar además por la posición de(de los) doble(s) enlace(s) carbono-carbono.

Un "grupo alqueniilo" es un grupo monovalente derivado de un alqueno por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. Por tanto, "grupo alqueniilo" incluye grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono de hibridación sp² (olefínico) y grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo y a menos que se especifique de otro modo, los grupos propen-1-ilo (-CH=CHCH₃), propen-2-ilo [(CH₃)C=CH₂], y propen-3-ilo (-CH₂CH=CH₂) están todos incluidos con la expresión "grupo alqueniilo". De manera similar, un "grupo alqueniileno" se refiere a un grupo formado eliminando formalmente dos átomos de hidrógeno de un alqueno, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo alqueno" se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alqueno. Cuando el átomo de hidrógeno se elimina de un átomo de carbono participante en un doble enlace carbono-carbono, se puede especificar tanto la regioquímica del átomo de carbono del que se elimina el átomo de hidrógeno como la regioquímica del doble enlace carbono-carbono. Las expresiones "grupo alqueniilo", "grupo alqueniileno", y "grupo alqueno" por sí solas no indican la presencia o ausencia

de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono a menos que se indique de forma explícita. Las expresiones "grupo alqueno hidrocarbonado", "grupo alqueno hidrocarbonado", y "grupo alqueno hidrocarbonado" se refieren a grupos olefínicos que contienen solamente hidrógeno y carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares dentro de un grupo alqueno.

5 Los grupos alqueno pueden tener también más de un tal enlace múltiple. También el grupo alqueno se puede identificar además por la posición del(de los) doble(s) enlace(s) carbono-carbono.

El término "alquino" se usa en esta memoria descriptiva y reivindicaciones para referirse a un compuesto que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono. El término "alquino" incluye alquinos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, y/o lineales y ramificados a menos que se indique expresamente de otro modo. Por sí mismo, el término "alquino" no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros triples enlaces carbono-carbono a menos que se indique explícitamente. Las expresiones "alquino hidrocarbonado" o "hidrocarburo alquino" se refieren a compuestos alquinos que contienen solamente hidrógeno y carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares dentro de un alquino. Los alquinos que tienen más de un tal enlace múltiple son alcadiinos, alcatriinos, y así sucesivamente. También el grupo alquino se puede identificar además por la posición del(de los) triple(s) enlace(s) carbono-carbono.

Un "grupo alquino" es un grupo monovalente derivado de un alquino por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alquino. Por tanto, "grupo alquino" incluye grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono de hibridación sp (acetilénico) y grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo, y a menos que se especifique de otro modo, los grupos 1-propin-1-ilo ($\text{-C}\equiv\text{CCH}_3$) y propin-3-ilo ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{-}$) están todos incluidos en la expresión "grupo alquino". De manera similar, un "grupo alquino" se refiere a un grupo formado eliminando formalmente dos átomos de hidrógeno de un alquino, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono si es posible o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo alquino" se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alquino. Las expresiones "grupo alquino", "grupo alquino", y "grupo alquino" por sí solas no indican la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono a menos que se indique de forma explícita. Las expresiones "grupo alquino hidrocarbonado", "grupo alquino hidrocarbonado", y "grupo alquino hidrocarbonado" se refieren a grupos olefínicos que contienen solamente hidrógeno y carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares dentro de un grupo alquino. Los grupos alquino pueden tener más de un tal enlace múltiple. También los grupos alquino se pueden identificar además por la posición del(de los) triple(s) enlace(s) carbono-carbono.

El término "alfa-olefina" como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a una olefina que tiene un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono de la cadena contigua más larga de átomos de carbono. El término "alfa-olefina" incluye alfa-olefinas lineales y ramificadas a menos que se indique expresamente de otra manera. En el caso de alfa-olefinas ramificadas, una ramificación puede estar en la posición 2 (un vinilideno) y/o la posición 3 o mayor con respecto al doble enlace de la olefina. El término "vinilideno" siempre que se use en esta memoria descriptiva y reivindicaciones se refiere a una alfa-olefina que tiene una ramificación en la posición 2 con respecto al doble enlace de la olefina. Por sí mismo, el término "alfa-olefina" no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono a menos que se indique explícitamente. Los términos "alfa-olefina hidrocarbonada" o "hidrocarburo de alfa-olefina" se refieren a compuestos de alfa-olefina que contienen solo hidrógeno y carbono.

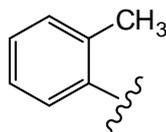
La expresión "alfa-olefina lineal" como se usa en la presente memoria se refiere a una olefina lineal que tiene un doble enlace entre el primer y segundo átomo de carbono. La expresión "alfa-olefina lineal" por sí misma no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono, a menos que se indique explícitamente. Las expresiones "alfa-olefina hidrocarbonada lineal" o "hidrocarburo de alfa-olefina lineal" se refieren a compuestos de alfa-olefina lineal que contienen solo hidrógeno y carbono.

La expresión "alfa-olefina normal" siempre que se use en esta memoria descriptiva y reivindicaciones se refiere a una mono-olefina de hidrocarburo lineal que tiene un doble enlace entre el primer y segundo átomo de carbono. Se observa que "alfa-olefina normal" no es sinónimo de "alfa-olefina lineal", puesto que la expresión "alfa-olefina lineal" puede incluir compuestos olefínicos lineales que tienen un doble enlace entre el primer y segundo átomos de carbono y que tiene heteroátomos y/o doble enlaces adicionales.

Un "grupo aromático" se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es de un átomo de carbono de anillo aromático) de un compuesto aromático. Por tanto, un "grupo aromático" como se usa en esta memoria se refiere a un grupo derivado de la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de un compuesto aromático, es decir, un compuesto que contiene un hidrocarburo conjugado cíclicamente que sigue la regla de Hückel ($4n+2$) y que contiene ($4n+2$) electrones-pi, en donde n es un número entero de 1 a aproximadamente 5. Los compuestos aromáticos y por tanto "grupos aromáticos" pueden ser monocíclicos o policíclicos a menos que se especifique de otro modo. Los compuestos aromáticos incluyen "arenos" (compuestos aromáticos hidrocarbonados) y "heteroarenos", también llamados "hetarenos" (compuestos heteroaromáticos derivados formalmente de arenos por sustitución de uno o más átomos de carbono metínico (-C=) por heteroátomos trivalentes o divalentes, de manera que se mantenga el

sistema continuo de electrones-pi característico de sistemas aromáticos y un número de electrones-pi fuera del plano correspondiente a la regla de Hückel ($4n + 2$). Aunque los compuestos arenos y heteroarenos son miembros mutuamente excluyentes del grupo de compuestos aromáticos, un compuesto que tiene tanto un grupo areno como un grupo heteroareno se considera un compuesto heteroareno. Los compuestos aromáticos, arenos, y heteroarenos pueden ser mono- o policíclicos a menos que se especifique de otro modo. Los ejemplos de arenos incluyen, pero sin limitarse a ellos, benceno, naftaleno, y tolueno, entre otros. Los ejemplos de heteroarenos incluyen, pero sin limitarse a ellos, furano, piridina, y metilpiridina, entre otros. Como se describe en esta memoria, el término "sustituido" se puede usar para describir un grupo aromático en el que cualquier resto distinto de hidrógeno sustituye formalmente a un hidrógeno en ese grupo, y se pretende que sea no limitativo.

Un grupo "arilo" es un grupo derivado de la eliminación formal de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de anillo de hidrocarburo aromático, de un compuesto areno. Un ejemplo de un "grupo arilo" es *orto*-tolilo (o-tolilo), cuya estructura se muestra aquí.



De modo similar, un "grupo arileno" se refiere a un grupo formado por eliminación de dos átomos de hidrógeno (al menos uno de los cuales es de un carbono de anillo de hidrocarburo aromático) de un areno. Un "grupo areno" se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es de un carbono de anillo aromático) de un areno. Sin embargo, si un grupo contiene anillos o sistemas de anillos de areno y heteroareno separados y distintos (por ejemplo los restos fenilo y benzofurano en 7-fenilbenzofurano), su clasificación depende del anillo particular o sistema de anillos del que se eliminó el átomo de hidrógeno, es decir, es un grupo areno si el hidrógeno eliminado procedía del átomo de carbono de anillo o sistema de anillos hidrocarbonados aromáticos (por ejemplo el átomo de carbono 2 en el grupo fenilo de 6-fenilbenzofurano, y un grupo heteroareno si el hidrógeno eliminado procedía de un átomo de carbono de anillo o sistema de anillos heteroaromáticos (por ejemplo el átomo de carbono 2 ó 7 del grupo benzofurano o 6-fenilbenzofurano).

Un "grupo aralquilo" es un grupo alquilo, sustituido con arilo, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no aromático, por ejemplo un grupo bencilo es un grupo "aralquilo". De modo similar un "grupo aralquileno" es un grupo alquileno, sustituido con arilo, que tiene dos valencias libres en un solo átomo de carbono no aromático o una valencia libre en dos átomos de carbono no aromáticos, mientras que un "grupo aralcano" es un grupo alcan generalizado, sustituido con arilo, que tiene una o más valencias libres en un(os) átomo(s) de carbono no aromático(s). Un "grupo heteroaralquilo" es un grupo alquilo, sustituido con heteroarilo, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no de anillo o sistema de anillos heteroaromáticos. De modo similar un "grupo heteroaralquileno" es un grupo alquileno, sustituido con heteroarilo, que tiene dos valencias libres en un solo átomo de carbono no de anillo o sistema de anillos heteroaromáticos o una valencia libre en dos átomos de carbono no de anillo o sistema de anillos heteroaromáticos, mientras que un "grupo heteroaralcano" es un grupo alcan generalizado, sustituido con arilo, que tiene una o más valencias libres en un(os) átomo(s) de carbono no de anillo o sistema de anillos heteroaromáticos.

Si un compuesto o grupo contiene más de un resto, es formalmente un miembro del grupo que tiene la más alta prioridad de nomenclatura según lo estipulado por la IUPAC. Por ejemplo, 4-fenilpiridina es un compuesto heteroaromático y un grupo 4-(fen-2-ilen)piridin-2-ilo es un grupo heteroaromático porque los grupos de más alta prioridad de nomenclatura son el grupo piridina y el grupo piridin-2-ilo respectivamente.

Un "compuesto organoaluminico" se usa para describir cualquier compuesto que contiene un enlace carbono-aluminio. Por tanto los compuestos organoaluminicos incluyen compuestos de hidrocarbilo-aluminio, tales como compuestos de trialquil-, dialquil-, o monoalquil-aluminio; compuestos hidrocarbilo-alumoxanos, y compuestos de aluminato que contienen un enlace aluminio-organilo tales como sales de tetrakis(*p*-tolil)aluminato.

La expresión "efluente del reactor", y sus derivados (por ejemplo, efluente del reactor de oligomerización) se refiere generalmente a todo el material que sale del reactor. La expresión "efluente del reactor", y sus derivados, también puede estar precedida de otros descriptores que limitan la parte del efluente del reactor que se está mencionando. Por ejemplo, aunque la expresión "efluente del reactor" se refiere a todo el material que sale del reactor (por ejemplo producto y disolvente o diluyente, entre otros), la expresión "efluente olefinico del reactor" se refiere al efluente del reactor que contiene un doble enlace olefinico (es decir, carbono-carbono).

El término "oligomerización" y sus derivados se refiere a procesos que producen una mezcla de productos que contiene al menos 70 por ciento en peso de productos que contienen de 2 a 30 unidades monoméricas. Análogamente, un "oligómero" es un producto que contiene de 2 a 30 unidades monoméricas mientras que un "producto de oligomerización" incluye todo el producto preparado por el proceso de "oligomerización" que incluye los "oligómeros" y los productos que no son "oligómeros" (por ejemplo, un producto que contiene más de 30 unidades

monoméricas. Debe observarse que las unidades monoméricas en el "oligómero" o "producto de oligomerización" no tienen que ser iguales. Por ejemplo, un "oligómero" o "producto de oligomerización" de un proceso de "oligomerización" que usa etileno y propileno como monómeros puede contener unidades de etileno y/o de propileno.

5 El término "trimerización," y sus derivados, se refiere a un proceso que produce una mezcla de productos que contiene al menos 70 por ciento en peso de productos que contienen tres y solo tres unidades monoméricas. Un "trímero" es un producto que contiene tres y solo tres unidades monoméricas, mientras que un "producto de trimerización" incluye todos los productos preparados por el proceso de trimerización que incluyen "trímeros" y productos que no son trímeros (por ejemplo dímeros o tetrámeros). En general, una trimerización de olefina reduce el número de enlaces olefínicos, es decir, dobles enlaces carbono-carbono, en dos cuando se considera el número de enlaces olefínicos en las unidades monoméricas y el número de enlaces olefínicos en el trímero. Debe observarse que las unidades monoméricas en el "trímero" o "producto de trimerización" no tienen que ser iguales. Por ejemplo, un "trímero" de un proceso de "trimerización" que usa etileno y buteno como monómeros puede contener unidades monoméricas de etileno y/o buteno. Es decir, el "trímero" incluirá productos de C₆, C₈, C₁₀, y C₁₂. En otro ejemplo, un "trímero" de un proceso de "trimerización" que usa etileno como monómero puede contener unidades monoméricas de etileno. Debe observarse también que una sola molécula puede contener dos unidades monoméricas. Por ejemplo, dienos tales como 1,3-butadieno y 1,4-pentadieno tienen dos unidades monoméricas dentro de una molécula.

Sistema catalizador de oligomerización

20 El sistema catalizador de oligomerización comprende en grado mínimo un compuesto de cromo, un compuesto pirrólico 2,5-disustituido que tiene la fórmula (P1), como se ha explicado anteriormente, y un alquilo metálico. El compuesto pirrólico tiene grupos hidrocarbilo(C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5, en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos hidrocarbilo unidos a las posiciones 2 y 5 del compuesto pirrólico son átomos de carbono secundario. Opcionalmente, el sistema catalizador de oligomerización puede comprender además un compuesto que contiene halógeno. El compuesto de metal de transición, compuesto pirrólico, alquilo metálico, y el compuesto opcional que contiene halógeno son elementos independientes del sistema catalizador de oligomerización. Estos elementos del sistema catalizador de oligomerización están descritos independientemente en esta memoria y seleccionados independientemente, y estos elementos se pueden utilizar en cualquier combinación para describir el sistema catalizador de oligomerización.

30 Compuesto de metal de transición. El compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización reivindicado comprende un compuesto de cromo. 30 metales de transición alternativos incluyen metales de transición de los grupos 5, 6, 7, 8, 9, 10, ó 11, por ejemplo níquel, cobalto, hierro, molibdeno, o cobre.

35 En algunos aspectos, el compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización puede ser un compuesto inorgánico de metal de transición. En otros aspectos, el compuesto de metal de transición puede contener ligandos derivados formalmente de un compuesto o resto orgánico (por ejemplo un carboxilato, alcóxido, o beta-dionato, entre otros). En una realización, compuestos inorgánicos adecuados de metales de transición incluyen, pero sin limitarse a ellos, un haluro de metal de transición, un sulfato de metal de transición, un sulfito de metal de transición, un bisulfato de metal de transición, un óxido de metal de transición, un nitrato de metal de transición, un nitrito de metal de transición, un hidróxido de metal de transición, un clorato de metal de transición, o combinaciones cualesquiera de ellos; alternativamente, haluro de metal de transición, un sulfato de metal de transición, un óxido de metal de transición, o un nitrato de metal de transición. En una realización, el compuesto de metal de transición puede ser un alcóxido de metal de transición, un bromuro de metal de transición, o un yoduro de metal de transición. En una realización, el compuesto de metal de transición puede ser un alcóxido de metal de transición, un arilóxido de metal de transición, un carboxilato de metal de transición, un beta-dionato de metal de transición (tal como un acetilacetato), un compuesto amida de metal de transición; alternativamente, un alcóxido de metal de transición o arilóxido de metal de transición; alternativamente, un carboxilato de metal de transición, un beta-dionato de metal de transición; o alternativamente, una amida de metal de transición. Además, en otro aspecto, los compuestos de metales de transición adecuados pueden contener combinaciones de estos ligandos enumerados. En algunas realizaciones el compuesto de metal de transición comprende un carboxilato de metal de transición.

50 Alternativamente y en cualquier aspecto y realización, compuestos de metales de transición adecuados pueden ser un haluro de metal de transición; alternativamente, un sulfato de metal de transición; alternativamente, un sulfito de metal de transición; alternativamente, un bisulfato de metal de transición; alternativamente, un óxido de metal de transición; alternativamente, un nitrato de metal de transición; alternativamente, un nitrito de metal de transición; alternativamente, un hidróxido de metal de transición; alternativamente, un alcóxido de metal de transición; alternativamente, un arilóxido de metal de transición; alternativamente, un carboxilato de metal de transición; alternativamente, un beta-dionato de metal de transición; alternativamente, un clorato de metal de transición; o alternativamente, una amida de metal de transición. En una realización, el haluro de metal de transición puede ser un cloruro de metal de transición; alternativamente, un bromuro de metal de transición; o alternativamente, un yoduro de metal de transición.

Alternativamente, un clorato de metal de transición; o alternatively, una amida de metal de transición. En una realización, el haluro de metal de transición puede ser un cloruro de metal de transición; alternatively, un bromuro de metal de transición; o alternatively, un yoduro de metal de transición.

5 Según otro aspecto de esta descripción y cualquier realización, cada grupo hidrocarboxi (alcoxilo o ariloxilo), grupo carboxilato, grupo beta-dionato, o grupo amida de metal de transición puede ser un grupo hidrocarboxi (alcoxilo o ariloxilo), grupo carboxilato, grupo beta-dionato, o grupo amida de C₁-C₂₄, C₄-C₁₉ o C₅-C₁₂. En una realización, cada grupo carboxilato del compuesto de metal de transición puede ser un grupo carboxilato(C₁-C₂₄); alternatively, un grupo carboxilato(C₄-C₁₉); o alternatively, un grupo carboxilato(C₅-C₁₂). En algunas realizaciones, cada grupo alcoxilo del compuesto de metal de transición puede ser un grupo alcoxilo(C₁-C₂₄); alternatively, un grupo alcoxilo(C₄-C₁₉); o alternatively, un grupo alcoxilo(C₅-C₁₂). En otras realizaciones, cada grupo ariloxilo del compuesto de metal de transición puede ser un grupo alcoxilo(C₆-C₂₄); alternatively, un grupo alcoxilo(C₆-C₁₉); o alternatively, un grupo alcoxilo(C₆-C₁₂). También en otras realizaciones, cada grupo beta-dionato del compuesto de metal de transición puede ser un grupo beta-dionato(C₅-C₂₄); alternatively, un grupo beta-dionato(C₅-C₁₉); o alternatively, un grupo beta-dionato(C₅-C₁₂). En otras realizaciones, el grupo amida del compuesto de metal de transición puede ser un grupo amida(C₁-C₂₄); alternatively, un grupo amida(C₃-C₁₉); o alternatively, un grupo amida(C₄-C₁₂).

20 Según otro aspecto de esta descripción y cualquier realización, el compuesto de metal de transición puede tener un estado de oxidación de 0, I, II, III, IV, V, ó VI (escrito también como 0, +1 (ó 1), +2 (ó 2), +3 (ó 3), +4 (ó 4), +5 (ó 5), ó +6 (ó 6), respectivamente. En otro aspecto y en otras realizaciones, el compuesto de metal de transición puede tener un estado de oxidación de II ó III; o alternatively, el compuesto de metal de transición puede tener un estado de oxidación de III. Además de este aspecto y en cualquier realización, el compuesto de metal de transición puede tener un estado de oxidación de 0; alternatively, I; alternatively, II; alternatively, III; alternatively, IV; alternatively, V; o alternatively, VI.

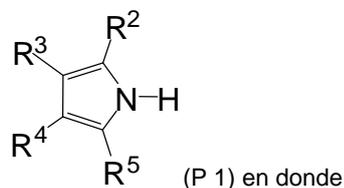
25 En otro aspecto más de esta descripción, el compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización puede ser un compuesto de cromo. En este aspecto, el compuesto de cromo puede tener un estado de oxidación de cromo de 0 a 6. En algunas realizaciones, el compuesto de cromo puede tener un estado de oxidación de 2 ó 3 (es decir, un compuesto de cromo(II) o cromo(III)). En otras realizaciones, el compuesto de cromo puede tener un estado de oxidación de 3 (es decir, un compuesto de cromo(III)). Por ejemplo, los compuestos de cromo(II) que se pueden usar como compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, nitrato de cromo(II), sulfato de cromo(II), fluoruro de cromo(II), cloruro de cromo(II), bromuro de cromo(II), o yoduro de cromo(II). También a modo de ejemplo, los compuestos de cromo(III) que se pueden usar como compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, nitrato de cromo(III), sulfato de cromo(III), fluoruro de cromo(III), cloruro de cromo(III), bromuro de cromo(III), o yoduro de cromo(III). Alternatively, los compuestos de cromo que se pueden usar como compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, nitrato de cromo(II); alternatively, sulfato de cromo(II); alternatively, fluoruro de cromo(II); alternatively, cloruro de cromo(II); alternatively, bromuro de cromo(II); alternatively, yoduro de cromo(II); alternatively, nitrato de cromo(III); alternatively, sulfato de cromo(III); alternatively, fluoruro de cromo(III); alternatively, cloruro de cromo(III); alternatively, bromuro de cromo(III); alternatively, yoduro de cromo(III); o alternatively, cualquier combinación de cualesquiera de estos compuestos.

40 También en un aspecto adicional de esta descripción y en cualquier realización, el compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización puede ser un alcóxido de cromo(II), un carboxilato de cromo(II), un beta-dionato de cromo(II), un alcóxido de cromo(III), un carboxilato de cromo(III), o un beta-dionato de cromo(III); alternatively, un alcóxido de cromo(II) o un alcóxido de cromo(III); alternatively, un carboxilato de cromo(II) o un carboxilato de cromo(III); alternatively, un beta-dionato de cromo(II) o un beta-dionato de cromo(III); alternatively, un alcóxido de cromo (II); alternatively, un carboxilato de cromo (II); alternatively, un beta-dionato de cromo(II); alternatively, un alcóxido de cromo (III); alternatively, un carboxilato de cromo (III); o alternatively, un beta-dionato de cromo (III). En una realización, cada grupo carboxilato del compuesto de cromo puede ser un grupo carboxilato(C₁-C₂₄); alternatively, un grupo carboxilato(C₄-C₁₉); o alternatively, un grupo carboxilato(C₅-C₁₂). En algunas realizaciones, cada grupo alcoxilo del compuesto de cromo puede ser un grupo alcoxilo(C₁-C₂₄); alternatively, un grupo alcoxilo(C₄-C₁₉); o alternatively, un grupo alcoxilo(C₅-C₁₂). En otras realizaciones, cada grupo ariloxilo del compuesto de cromo puede ser un grupo ariloxilo(C₆-C₂₄); alternatively, un grupo ariloxilo(C₆-C₁₉); o alternatively, un grupo ariloxilo(C₆-C₁₂). También en otras realizaciones, cada grupo beta-dionato del compuesto de cromo puede ser un grupo beta-dionato(C₅-C₂₄); alternatively, un grupo beta-dionato(C₅-C₁₉); o alternatively, un grupo beta-dionato(C₅-C₁₂). En otras realizaciones, el grupo amida del compuesto de cromo puede ser un grupo amida(C₁-C₂₄); alternatively, un grupo amida(C₃-C₁₉); o alternatively, un grupo amida(C₄-C₁₂).

60 Los carboxilatos de cromo son compuestos de metales de transición particularmente útiles para el sistema catalizador de oligomerización. Por tanto, en un aspecto el sistema catalizador y proceso según esta descripción proporciona el uso de composiciones de carboxilatos de cromo, que incluyen, pero sin limitarse a ellas, composiciones de carboxilatos de cromo en las que el carboxilato es un monocarboxilato(C₁-C₂₄). Los catalizadores de composiciones de carboxilatos de cromo utilizados más ampliamente son los de cromo (III), por ejemplo,

composiciones de cromo (III) que comprenden 2-etilhexanoato son componentes de sistemas catalizadores eficaces para síntesis selectiva de 1-hexeno.

- En un aspecto, esta descripción proporciona composición de carboxilato de cromo en la que el grupo carboxilato es un monocarboxilato(C₁-C₂₄). En una realización, el grupo carboxilato puede ser un acetato, un propionato, un butirato, un pentanoato, un hexanoato, un heptanoato, un octanoato, un nonanoato, un decanoato, un undecanoato, un dodecanoato, un tridecanoato, un tetradecanoato, un pentadecanoato, un hexadecanoato, un heptadecanoato, o un octadecanoato; o alternativamente, un pentanoato, un hexanoato, un heptanoato, un octanoato, un nonanoato, un decanoato, un undecanoato, o un dodecanoato. En algunas realizaciones, el grupo carboxilato puede ser acetato, propionato, n-butilato, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato, caprato (n-decanoato), n-undecanoato, laurato (n-dodecanoato), o estearato (n-octadecanoato); alternativamente, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato, caprato (n-decanoato), n-undecanoato, o laurato (n-dodecanoato); alternativamente, capronato (n-hexanoato); alternativamente, n-heptanoato); alternativamente, caprilato (n-octanoato); o alternativamente, 2-etilhexanoato.
- En un aspecto y en cualquier realización, el compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización puede ser un carboxilato de cromo(II); o alternativamente, un carboxilato de cromo (III). Carboxilatos de cromo (II) ejemplares pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, acetato de cromo (II), propionato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), oxalato de cromo (II), octanoato de cromo (II), (2-etilhexanoato) de cromo (II), laurato de cromo (II), o estearato de cromo (II). Los carboxilatos de cromo (III) ejemplares pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, acetato de cromo (III), propionato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), oxalato de cromo (III), octanoato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), 2,2,6,6,-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), laurato de cromo (III), o estearato de cromo (III). En un aspecto adicional y en cualquier número de realizaciones, el compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización puede ser, pero sin limitarse a ellos: acetato de cromo(II); alternativamente, propionato de cromo(II); alternativamente, butirato de cromo(II); alternativamente, neopentanoato de cromo(II); alternativamente, oxalato de cromo(II); alternativamente, octanoato de cromo(II); alternativamente, 2-etilhexanoato de cromo(II); alternativamente, laurato de cromo(II); alternativamente, estearato de cromo(II); alternativamente, acetato de cromo(III); alternativamente, propionato de cromo(III); alternativamente, butirato de cromo(III); alternativamente, neopentanoato de cromo(III); alternativamente, oxalato de cromo(III); alternativamente, octanoato de cromo(III); alternativamente, 2-etilhexanoato de cromo (III); alternativamente, 2,2,6,6,-tetrametilheptanodionato de cromo(III); alternativamente, naftenato de cromo(III); alternativamente, laurato de cromo(III); o alternativamente, estearato de cromo(III). En algunas realizaciones, el compuesto de metal de transición para el sistema catalizador de oligomerización puede ser 2-etilhexanoato de cromo(II) o 2-etilhexanoato de cromo(III); o alternativamente de 2-etilhexanoato de cromo (III).
- Compuesto pirrólico. Generalmente, el compuesto pirrólico (también llamado el "pirrol") del sistema catalizador de oligomerización reivindicado tiene la fórmula



- i) R² y R⁵ se seleccionan independientemente de un grupo hidrocarbilo(C₂-C₈), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos hidrocarbilo R² y R⁵ unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario; y
- ii) R³ y R⁴ son hidrógeno.

Compuestos pirrólicos alternativos pueden comprender o pueden consistir esencialmente en un compuesto pirrólico que tiene un grupo de C₁-C₁₈ unido a las posiciones 2 y 5 del pirrol. Los compuestos pirrólicos alternativos que tienen un grupo de C₁-C₁₈ unido a las posiciones 2 y 5 pueden tener grupos unidos a las posiciones 1, 3, y/o 4.

- En una realización, los compuestos pirrólicos alternativos pueden ser compuestos pirrólicos 2,5-disustituídos, es decir, los compuestos pirrólicos tienen sustituyentes solamente en las posiciones 2 y 5. Independientemente de si los compuestos pirrólicos alternativos tienen o no sustituyentes presentes en las posiciones 1, 3, y/o 4, los grupos unidos a las posiciones 2 y 5 de los compuestos pirrólicos alternativos pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, 2-etil-5-metil-pirrol y 2-etil-5-propil-pirrol están entre los pirroles 2,5-disustituídos alternativos. En otros aspectos y realizaciones, los grupos unidos a las posiciones 2 y 5 de los compuestos pirrólicos alternativos pueden ser iguales.

- Los grupos de C₁-C₁₈ unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico pueden ser grupos organilo(C₁-C₁₈) en los que los grupos organilo pueden ser grupos organilo(C₁-C₁₈) que contienen grupos funcionales inertes, grupos hidrocarbilo(C₁-C₁₈); o alternativamente grupos alquilo(C₁-C₁₈). Alternativamente, los grupos unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico pueden ser grupos organilo(C₁-C₁₂), grupos organilo(C₁-C₁₂) que contienen grupos

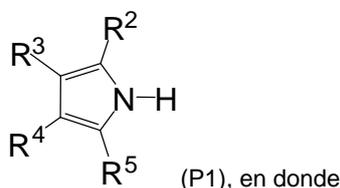
funcionales inertes, grupos hidrocarbilo(C₁-C₁₂); o alternativamente, grupos alquilo(C₁-C₁₂). Alternativamente, los grupos unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico pueden ser grupos organilo(C₁-C₈), grupos organilo(C₁-C₈) que contienen grupos funcionales inertes, grupos hidrocarbilo(C₁-C₈); o alternativamente, grupos alquilo(C₁-C₈). Según cualquier realización de esta descripción, el compuesto pirrólico puede tener grupos organilo (de C₁-C₁₈, 5 alternativamente de C₁-C₁₂, o alternativamente de C₁-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5. Alternativamente, el compuesto pirrólico puede tener grupos organilo independientemente seleccionados que consisten en grupos funcionales inertes (de C₁-C₁₈, alternativamente de C₁-C₁₂, o alternativamente de C₁-C₈) en las posiciones 2 y 5. Alternativamente también, el compuesto pirrólico puede tener grupos hidrocarbilo (de C₁-C₁₈, 10 alternativamente de C₁-C₁₂, o alternativamente de C₁-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5. Alternativamente además, el compuesto pirrólico puede tener grupos alquilo (de C₁-C₁₈, alternativamente de C₁-C₁₂, o alternativamente de C₁-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5.

Los grupos de C₂-C₁₈ unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico pueden ser grupos organilo(C₂-C₁₈) en los que los grupos organilo pueden ser grupos organilo(C₂-C₁₈) que contienen grupos funcionales inertes, grupos hidrocarbilo(C₂-C₁₈); o alternativamente grupos alquilo(C₂-C₁₈). Alternativamente, los grupos unidos a las posiciones 15 2 y 5 del anillo pirrólico pueden ser grupos organilo(C₂-C₁₂), grupos organilo(C₂-C₁₂) que contienen grupos funcionales inertes, grupos hidrocarbilo(C₂-C₁₂); o alternativamente, grupos alquilo(C₂-C₁₂). Alternativamente, los grupos unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico pueden ser grupos organilo(C₂-C₈), grupos organilo(C₂-C₈) que contienen grupos funcionales inertes, grupos hidrocarbilo(C₂-C₈); o alternativamente, grupos alquilo(C₂-C₈). Según cualquier realización de esta descripción, el compuesto pirrólico puede tener grupos organilo (de C₂-C₁₈, 20 alternativamente de C₂-C₁₂, o alternativamente de C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5. Alternativamente, el compuesto pirrólico puede tener grupos organilo independientemente seleccionados que consisten en grupos funcionales inertes (de C₂-C₁₈, alternativamente de C₂-C₁₂, o alternativamente de C₂-C₈) en las posiciones 2 y 5. Alternativamente también, el compuesto pirrólico puede tener grupos hidrocarbilo (de C₂-C₁₈, 25 alternativamente de C₂-C₁₂, o alternativamente de C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5. Alternativamente además, el compuesto pirrólico puede tener grupos alquilo (de C₂-C₁₈, alternativamente de C₂-C₁₂, o alternativamente de C₂-C₈) independientemente seleccionados en las posiciones 2 y 5.

Generalmente, los grupos unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico se unen al anillo pirrólico de tal manera que al menos un átomo de carbono unido a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico es un átomo de carbono 30 secundario; alternativamente, los grupos unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico se unen al anillo pirrólico de tal manera que ambos átomos de carbono unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico son átomos de carbono secundario. Es decir, cuando el átomo de carbono del grupo unido al anillo pirrólico es un átomo de carbono secundario, el átomo de carbono secundario está unido a uno, y solamente a un otro, átomo de carbono además del 35 átomo de carbono del anillo pirrólico. En algunas realizaciones, los grupos unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico se unen de tal manera que los átomos de carbono unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico son átomos de carbono secundario, y los grupos son ramificados. En otras realizaciones, los grupos unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico pueden ser lineales.

En un aspecto, el compuesto pirrólico es un compuesto pirrólico que tiene grupos n-alquilo de C₁-C₁₈, 40 alternativamente de C₁-C₁₂, o alternativamente de C₁-C₈, unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico. En otro aspecto y realización, el compuesto pirrólico es un compuesto pirrólico que tiene grupos n-alquilo de C₂-C₁₈, 45 alternativamente de C₂-C₁₂, o alternativamente de C₂-C₈, unidos a las posiciones 2 y 5 del anillo pirrólico. En otras realizaciones, los grupos n-alquilo se seleccionan independientemente de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, o n-octilo; alternativamente, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, o n-octilo; 50 alternativamente, etilo, n-propilo, n-butilo, o n-pentilo; alternativamente, metilo; alternativamente, etilo; alternativamente, n-propilo; alternativamente, n-butilo; alternativamente, n-pentilo; alternativamente, n-hexilo; alternativamente, n-heptilo; o alternativamente, n-octilo. En otra realización, el compuesto pirrólico es 2,5-dietilpirrol; alternativamente, 2,5-di-n-propilpirrol; alternativamente, 2,5-di-n-butilpirrol; alternativamente, 2,5-di-n-pentilpirrol; o alternativamente, 2,5-di-n-hexilpirrol; Según este aspecto, el compuesto pirrólico tiene grupos alquilo en las posiciones 2 y 5 seleccionados independientemente de etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, o n-octilo; alternativamente, etilo, n-propilo, n-butilo, o n-pentilo; alternativamente, etilo; alternativamente, n-propilo; 55 alternativamente, n-butilo; alternativamente, n-pentilo; alternativamente, n-hexilo; alternativamente, n-heptilo; o alternativamente, n-octilo. Por ejemplo, el compuesto pirrólico del sistema catalizador puede ser un pirrol 2,5-disustituido, tal como 2,5-dietilpirrol.

También en otro aspecto más de esta descripción, el pirrol puede tener la fórmula P1:



- a) R^2 y R^5 se seleccionan independientemente de un grupo organilo(C_1-C_{18}), en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico es un átomo de carbono secundario; y
- b) R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de hidrógeno y un grupo organilo(C_1-C_{18}).

5 En una realización, el pirrol puede tener la fórmula P1, en donde

- a) R^2 y R^5 se seleccionan independientemente de un grupo organilo(C_2-C_{18}), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario; y
- b) R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de hidrógeno y un grupo organilo(C_1-C_{18}).

10 En este aspecto, R^2 , R^3 , R^4 , y R^5 son elementos independientes del pirrol que tiene la fórmula P1. El pirrol que tiene la fórmula P1 se puede describir usando cualquier combinación de los R^2 , R^3 , R^4 , y R^5 descritos en esta memoria. En una realización, R^2 y R^5 se seleccionan independientemente de grupos organilo(C_1-C_{18}), en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico es un átomo de carbono secundario y R^3 y R^4 son hidrógeno. En otra realización, R^2 y R^5 se seleccionan independientemente de grupos organilo(C_2-C_{18}), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario y R^3 y R^4 son hidrógeno. En algunas realizaciones, R^2 y R^5 se seleccionan independientemente de grupos organilo(C_1-C_{18}), en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa unidos al anillo pirrólico es un átomo de carbono secundario, y R^3 es hidrógeno y R^4 es un grupo organilo(C_1-C_{18}). En algunas realizaciones, R^2 y R^5 se seleccionan independientemente de grupos organilo(C_2-C_{18}), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario, y R^3 es hidrógeno y R^4 es un grupo organilo(C_1-C_{18}). En otras realizaciones, R^2 y R^5 se seleccionan independientemente de grupos organilo(C_1-C_{18}), en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico es un átomo de carbono secundario y R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de grupos organilo(C_1-C_{18}). Además en otras realizaciones, R^2 y R^5 se seleccionan independientemente de grupos organilo(C_2-C_{18}), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario y R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de grupos organilo(C_1-C_{18}).

25 En un aspecto, el grupo R^2 y/o R^5 que es un grupo organilo(C_1-C_{18}), en donde al menos uno de los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico es un átomo de carbono secundario, puede ser un grupo organilo(C_1-C_{12}); alternativamente, un grupo organilo(C_1-C_8); alternativamente, un grupo organilo(C_1-C_{18}) que contiene grupos funcionales inertes; un grupo organilo(C_1-C_{12}) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, un grupo organilo(C_1-C_8) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{18}); un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{12}); alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C_1-C_8); alternativamente, grupo alquilo(C_1-C_{18}); alternativamente, un grupo alquilo(C_1-C_{12}); o alternativamente, un grupo alquilo(C_1-C_8).

30 En una realización, el grupo R^2 que es un grupo organilo(C_2-C_{18}), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario, puede ser un grupo organilo(C_2-C_{12}); alternativamente, un grupo organilo(C_2-C_8); alternativamente, un grupo organilo(C_2-C_{18}) que contiene grupos funcionales inertes; un grupo organilo(C_2-C_{12}) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, un grupo organilo(C_2-C_8) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C_2-C_{18}); un grupo hidrocarbilo(C_2-C_{12}); alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C_2-C_8); alternativamente, grupo alquilo(C_2-C_{18}); alternativamente, un grupo alquilo(C_2-C_{12}); o alternativamente, un grupo alquilo(C_2-C_8). En una realización, el grupo R^5 que es un grupo organilo(C_2-C_{18}), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos organilo unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario, puede ser un grupo organilo(C_2-C_{12}); alternativamente, un grupo organilo(C_2-C_8); alternativamente, un grupo organilo(C_2-C_{18}) que contiene grupos funcionales inertes; un grupo organilo(C_2-C_{12}) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, un grupo organilo(C_2-C_8) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C_2-C_{18}); un grupo hidrocarbilo(C_2-C_{12}); alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C_2-C_8); alternativamente, grupo alquilo(C_2-C_{18}); alternativamente, un grupo alquilo(C_2-C_{12}); o alternativamente, un grupo alquilo(C_2-C_8). En un aspecto, R^3 puede ser hidrógeno o un grupo organilo(C_1-C_{12}); alternativamente, hidrógeno o un grupo organilo(C_1-C_8); alternativamente, hidrógeno o un grupo organilo(C_1-C_{18}) que contiene grupos funcionales inertes; hidrógeno o un grupo organilo(C_1-C_{12}) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, hidrógeno o un grupo organilo(C_1-C_8) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{18}); hidrógeno o un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{12}); alternativamente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo(C_1-C_8); alternativamente, hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_{18}); alternativamente, hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_{12}); o alternativamente, hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_8). En una realización, R^3 puede ser un grupo organilo(C_1-C_{12}); alternativamente, un grupo organilo(C_1-C_8); alternativamente, un grupo organilo(C_1-C_{18}) que contiene grupos funcionales inertes; un grupo organilo(C_1-C_{12}) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, un grupo organilo(C_1-C_8) que contiene grupos funcionales inertes; un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{18}); un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{12}); alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C_1-C_8); alternativamente, un grupo alquilo(C_1-C_{18}); alternativamente, un grupo alquilo(C_1-C_{12}); o alternativamente, un grupo alquilo(C_1-C_8). En un aspecto, R^4 puede ser hidrógeno o un grupo organilo(C_1-C_{12}); alternativamente, hidrógeno o un grupo organilo(C_1-C_8); alternativamente, hidrógeno o un grupo organilo(C_1-C_{18}) que contiene grupos funcionales inertes; hidrógeno o un grupo organilo(C_1-C_{12}) que contiene

5 grupos funcionales inertes; alternativamente, hidrógeno o un grupo organilo(C₁-C₈) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo(C₁-C₁₈); hidrógeno o un grupo hidrocarbilo(C₁-C₁₂); alternativamente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo(C₁-C₈); alternativamente, hidrógeno o un grupo alquilo(C₁-C₁₈); alternativamente, hidrógeno o un grupo alquilo(C₁-C₁₂); o alternativamente, hidrógeno o un grupo alquilo(C₁-C₈). En una realización, R⁴ puede ser un grupo organilo(C₁-C₁₂); alternativamente, un grupo organilo(C₁-C₈); alternativamente, un grupo organilo(C₁-C₁₈) que contiene grupos funcionales inertes; un grupo organilo(C₁-C₁₂) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, un grupo organilo(C₁-C₈) que contiene grupos funcionales inertes; alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C₁-C₁₈); un grupo hidrocarbilo(C₁-C₁₂); alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C₁-C₈); alternativamente, grupo alquilo(C₁-C₁₈); alternativamente, un grupo alquilo(C₁-C₁₂); alternativamente, un grupo alquilo(C₁-C₈); o alternativamente, hidrógeno.

15 En cualquier aspecto del pirrol de la fórmula P1, cada uno de R² y R⁵ se puede seleccionar independientemente de un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, o un grupo n-octilo; alternativamente, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, o un grupo n-octilo. En algunas realizaciones, del pirrol de la fórmula P1, R² y R⁵ se pueden seleccionar independientemente de un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, o un grupo n-pentilo; alternativamente, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, o un grupo n-pentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo n-butilo; alternativamente, un grupo n-pentilo; alternativamente, un grupo n-hexilo; alternativamente, un grupo n-heptilo; o alternativamente, un grupo n-octilo.

20 En cualquier aspecto de cualquier pirrol que tiene la fórmula P1, R³ y R⁴ cuando no son hidrógeno pueden ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, o un grupo octilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, o un grupo pentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo propilo; alternativamente, un grupo butilo; alternativamente, un grupo pentilo; alternativamente, un grupo hexilo; alternativamente, un grupo heptilo; o alternativamente, un grupo octilo. En una realización de cualquier pirrol que tiene la fórmula P1, R³ y/o R⁴ cuando no son hidrógeno pueden ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neo-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, o un grupo n-octilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, o un grupo neo-pentilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo iso-propilo; alternativamente, un grupo n-butilo; alternativamente, un grupo sec-butilo; alternativamente, un grupo iso-butilo; alternativamente, un grupo *terc*-butilo; alternativamente, un grupo *neo*-pentilo; alternativamente, un grupo n-hexilo; alternativamente, un grupo n-heptilo; o alternativamente, un grupo n-octilo.

35 Según un aspecto adicional, el pirrol del sistema catalizador descrito aquí se puede seleccionar de un 2,5-dialquilpirrol, un 2,3,5-trialquilpirrol, un 2,4,5-trialquilpirrol, un 2,3,4,5-tetraalquilpirrol, o cualquier combinación de ellos. En este aspecto, y no a modo de limitación, el pirrol se puede seleccionar de 2-metil-5-etilpirrol, 2,5-dietilpirrol, 2,5-dipropilpirrol, 2,5-dibutilpirrol, 2,5-hexilpirrol, 2,5-diheptilpirrol, 2,5-dioctilpirrol, 2,3,5-trimetilpirrol, 2,3,5-trietilpirrol, 2,3,5-tributilpirrol, 2,3,5-trihexilpirrol, 2,3,5-triheptilpirrol, 2,3,5-trioctilpirrol, 2,3,4,5-tetrametilpirrol, 2,3,4,5-tetraetilpirrol, 2,3,4,5-tetrabutilpirrol, 2,3,4,5-tetrahexilpirrol, 2,5-bis(2',2'-trifluoroetil)pirrol, 2,5-bis(2'-metoximetil)pirrol, o cualquier combinación de ellos. En algunas realizaciones, el pirrol puede ser 2-metil-5-etilpirrol; alternativamente, 2,5-dietilpirrol; alternativamente, 2,5-di-n-propilpirrol; alternativamente, 2,5-di-n-butilpirrol; alternativamente, 2,5-n-hexilpirrol; alternativamente, 2,5-di-n-heptilpirrol; o alternativamente, 2,5-di-n-octilpirrol;

45 Alquilo metálico. En general, y según un aspecto de esta descripción, el alquilo metálico puede ser cualquier compuesto de alquilo metálico heteroléptico u homoléptico. Por ejemplo, el metal del alquilo metálico puede comprender o puede ser un metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13, ó 14; o alternativamente un metal del grupo 13 ó 14; o alternativamente un metal del grupo 13; En algunas realizaciones y aspectos, el alquilo metálico puede comprender un alquil-litio, alquil-sodio, alquil-magnesio, alquil-boro, un alquil-cinc, o un alquil-aluminio. En este aspecto, por ejemplo, los alquilos metálicos adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, dietil-magnesio, o dietil-cinc. En una realización el alquilo metálico puede ser un alquil-aluminio.

Según un aspecto adicional y en cualquier realización de esta descripción, el alquilo metálico puede ser un haluro de alquil-metal. Los haluros de alquil-metal se describen en esta memoria y se pueden utilizar como el componente alquilo metálico del sistema catalizador de oligomerización. La parte haluro del haluro de alquil-metal puede ser cloruro; alternativamente bromuro; o alternativamente yoduro.

55 En algunos aspectos y realizaciones según esta descripción, el alquilo metálico puede ser un compuesto de alquil-aluminio no hidrolizado. En una realización, el compuesto de alquil-aluminio no hidrolizado puede ser un compuesto de trialquil-aluminio, un haluro de alquil-aluminio o un alcóxido de alquil-aluminio. En general, cada grupo alquilo de cualquier alquilo metálico descrito en esta memoria (por ejemplo, compuesto de alquil-aluminio o haluro de alquil-aluminio, entre otros), si hay más de uno, puede ser independientemente un grupo alquilo(C₁-C₂₀); alternativamente, un grupo alquilo (C₁-C₁₀) o alternativamente, un grupo alquilo(C₁-C₆). En una realización el(los) grupo(s) alquilo puede(n) ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo,

60

un grupo hexilo, un grupo heptilo, o un grupo octilo; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, o un grupo octilo. En algunas realizaciones, el grupo alquilo puede ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo n-hexilo, o un grupo n-octilo; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-butilo, o un grupo iso-butilo; alternatively, un grupo metilo; alternatively, un grupo etilo; alternatively, un grupo n-propilo; alternatively, un grupo n-butilo; alternatively, un grupo iso-butilo; alternatively, un grupo n-hexilo; o alternatively, un grupo n-octilo.

Según otro aspecto de esta descripción, el alquilo metálico puede comprender o se puede seleccionar de un compuesto de trialquil-aluminio, un compuesto de haluro de dialquil-aluminio, un compuesto de dihaluro de alquil-aluminio, un compuesto de hidruro de dialquil-aluminio, un compuesto de dihidruro de alquil-aluminio, un compuesto de hidrocarbilo de dialquil-aluminio, un compuesto de hidrocarbilo de alquil-aluminio, un compuesto de sesquihaluro de alquil-aluminio, un compuesto de sesquihidrocarbilo de alquil-aluminio, o cualquier combinación de ellos. Se describen en esta memoria grupos alquilo y haluros aplicables para el alquilo metálico, haluros de alquil-metal, y/o hidrocarbilo de alquil-metal y se pueden utilizar para describir con más detalle los alquilos metálicos adecuados.

Los compuestos de trialquil-aluminio ejemplares pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, trimetil-aluminio (TMA), trietil-aluminio (TEA), tripropil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, o tri-isobutil-aluminio o mezclas de los mismos. Los compuestos de haluro de alquil-aluminio ejemplares pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, cloruro de dietil-aluminio (DEAC), bromuro de dietil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, y sus mezclas. En diversas realizaciones, el compuesto de trialquil-aluminio puede ser trietil-aluminio.

Según un aspecto adicional, el compuesto de alquilo metálico puede ser una mezcla de un compuesto de trialquil-aluminio y un haluro de alquil-aluminio. En general, el compuesto de trialquil-aluminio de la mezcla puede ser cualquier compuesto de trialquil-aluminio descrito en la presente memoria. El compuesto de haluro de alquil-aluminio de la mezcla puede ser cualquier compuesto de alquil-aluminio descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, la mezcla del compuesto de trialquil-aluminio y el haluro de alquil-aluminio puede comprender o consistir esencialmente en cloruro de trietil-aluminio y dietil-aluminio, dicloruro de trietil-aluminio y etil-aluminio o sesquicloruro de trietil-aluminio y etil-aluminio. En una realización, el componente de alquilo metálico del sistema catalítico de oligomerización puede ser una mezcla de cloruro de trietil-aluminio y dietil-aluminio.

En otro aspecto y en realizaciones cualesquiera, ejemplos específicos de alquilos metálicos que son útiles en esta descripción pueden comprender o pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, trimetil-aluminio (TMA), trietil-aluminio (TEA), dicloruro de etil-aluminio, tripropil-aluminio, etóxido de dietil-aluminio, tributil-aluminio, hidruro de diisobutil-aluminio, triisobutil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio (DEAC), y sus combinaciones. En otros aspectos, y en realizaciones cualesquiera, ejemplos específicos de alquilos metálicos que son útiles en esta descripción pueden comprender o pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, trietil-aluminio (TEA) o cloruro de dietil-aluminio (DEAC).

Compuesto que contiene halógeno. Aunque sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se cree que un compuesto que contiene halógeno puede mejorar la pureza del producto y la selectividad del proceso de oligomerización. En algunos aspectos y realizaciones, el compuesto que contiene halógeno puede ser un compuesto que contiene cloruro, un compuesto que contiene bromuro o un compuesto que contiene yoduro. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un compuesto que contiene cloruro.

En un aspecto, el compuesto que contiene halógeno independientemente de si es un compuesto que contiene cloruro, bromuro o yoduro, puede ser un haluro metálico, un haluro de alquil-metal o un haluro orgánico. En diversas realizaciones y aspectos, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro metálico; alternatively, un bromuro metálico; o alternatively, un yoduro metálico. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro de alquil-metal; alternatively, un bromuro de alquil-metal; o alternatively, un yoduro metálico. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro orgánico; alternatively, un bromuro orgánico; o alternatively, un yoduro orgánico.

Además, y en otro aspecto, el compuesto que contiene halógeno comprende un haluro de metal del grupo 3, un haluro de metal del grupo 4, un haluro de metal del grupo 5, un haluro de metal del grupo 13, un haluro de metal del grupo 14, un haluro de metal del grupo 15, o cualquier combinación de ellos. A modo de ejemplo, el compuesto que contiene halógeno puede ser, o el compuesto que contiene halógeno puede comprender, cloruro de escandio, cloruro de itrio, cloruro de lantano, tetracloruro de titanio, tetracloruro de zirconio, tetracloruro de hafnio, tricloruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de galio, tetracloruro de silicio, trimetil-clorosilano, tetracloruro de germanio, tetracloruro de estaño, tricloruro de fósforo, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tricloruro de bismuto, tribromuro de boro, tribromuro de aluminio, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, fluoruro de aluminio, pentacloruro de molibdeno, hexacloruro de wolframio, hexafluoroantimonato de tritilo o cualquier combinación de los mismos.

Según otro aspecto, el compuesto que contiene halógeno puede ser, o el compuesto que contiene halógeno puede comprender, un haluro de alquil-metal del grupo 1, 2, 12, ó 13; alternatively, un haluro de alquil-metal del grupo 12 ó 13; o alternatively, un haluro de alquil-aluminio o un haluro de alquil-estaño. Según un aspecto adicional, el

compuesto que contiene halógeno puede ser, o el compuesto que contiene halógeno puede comprender, un haluro de alquil-aluminio. En algunas realizaciones, el haluro de alquil-aluminio puede ser un cloruro de alquil-aluminio; alternativamente, un bromuro de alquil-aluminio; o alternativamente un yoduro de alquil-aluminio. En otras realizaciones, el haluro de alquil-estaño puede ser un cloruro de alquil-estaño; alternativamente, un bromuro de alquil-estaño; o alternativamente, un yoduro de alquil-estaño. En una realización, el haluro de alquil-metal puede ser un haluro de alquil-aluminio. En otra realización, el haluro de alquil-metal puede ser un haluro de alquil-estaño.

En diversas realizaciones y según otro aspecto, el compuesto que contiene halógeno puede comprender o se puede seleccionar de un haluro de dialquil-aluminio, un dihaluro de alquil-aluminio, o un sesquihaluro de alquil-aluminio. En este aspecto, el grupo alquilo del haluro de alquil-aluminio, el haluro de alquil-estaño, el haluro de dialquil-aluminio, el dihaluro de alquil-aluminio, o el sesquihaluro de alquil-aluminio es un grupo alquilo(C₁-C₈). Además y en este aspecto, el compuesto que contiene halógeno puede comprender cloruro de dietil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, cloruro de tributil-estaño, dicloruro de dibutil-estaño, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, cloruro de dietil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, cloruro de dietil-aluminio.

Según un aspecto adicional y en cualquier realización, el compuesto que contiene halógeno puede comprender o se puede seleccionar de un haluro orgánico de C₁-C₁₅; alternativamente, un haluro orgánico de C₁-C₁₀; o alternativamente, un haluro orgánico de C₁-C₈. A modo de ejemplo, según este aspecto, el compuesto que contiene halógeno puede comprender o se puede seleccionar de tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo, bromoformo, diclorometano, dibromoetano, diyodometano, clorometano, bromometano, yodometano, dicloroetano, tetracloroetano, tricloroacetona, hexacloroacetona, hexaclorociclohexano, 1,3,5-triclorobenceno, hexaclorobenceno, cloruro de tritilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, yoduro de bencilo, clorobenceno, bromobenceno, yodobenceno, hexafluorobenceno, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, el sistema catalizador tiene una relación molar de metal del compuesto de metal de transición a metal del alquilo metálico que varía de 1:1 a 1:150; alternativamente, 1:1 a 1:100; o alternativamente, 1:9 a 1:21; En una realización, cuando el compuesto de metal de transición es un compuesto de cromo (por ejemplo una composición de carboxilato de cromo(III)) y el alquilo metálico es un compuesto de alquil-aluminio (por ejemplo trietil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, o una mezcla de los mismos), el sistema catalizador puede tener una relación molar de cromo a aluminio que varía de 1:1 a 1:150; alternativamente, 1:1 a 1:100; o alternativamente, 1:9 a 1:21;

En un aspecto, el sistema catalizador tiene una relación molar de nitrógeno, del compuesto que contiene nitrógeno, a metal del compuesto de metal de transición que varía de 1,0:1 a 4,0:1; alternativamente, de 1,5:1 a 3,7:1; alternativamente, de 1,5:1 a 2,5:1; alternativamente, de 2,0:1 a 3,7:1; alternativamente, de 2,5:1 a 3,5:1; o alternativamente, de 2,9:1 a 3,1:1; En una realización cuando el compuesto de metal de transición es un compuesto de cromo (por ejemplo una composición de carboxilato de cromo(III)) y el compuesto que contiene nitrógeno es un pirrol (por ejemplo un pirrol 2,5-disustituido), la relación molar de cromo a pirrol varía normalmente de 1,0:1 a 4,0:1; alternativamente, de 1,5:1 a 3,7:1; alternativamente, de 1,5:1 a 2,5:1; alternativamente, de 2,0:1 a 3,7:1; alternativamente, de 2,5:1 a 3,5:1; o alternativamente, de 2,9:1 a 3,1:1;

Proceso de oligomerización

El sistema catalizador de oligomerización descrito en esta memoria se puede utilizar dentro de un proceso de oligomerización o un proceso para preparar el producto de oligomerización. En general, el proceso de oligomerización o proceso para preparar un producto de oligomerización comprende oligomerizar una olefina materia prima con el catalizador de oligomerización como se ha descrito en esta memoria.

En diversas realizaciones y de acuerdo con un aspecto, la olefina materia prima puede ser una alfa-olefina y el proceso de oligomerización puede ser un proceso de oligomerización para preparar un producto de oligomerización de alfa-olefina; alternativamente, la olefina materia prima puede ser una alfa-olefina lineal y el proceso de oligomerización puede ser un proceso de oligomerización para preparar un producto de oligomerización de alfa-olefina lineal; o alternativamente, la olefina materia prima puede ser una alfa-olefina normal y el proceso de oligomerización puede ser un proceso de oligomerización para preparar un producto de oligomerización de alfa-olefina normal.

En un aspecto, el proceso de oligomerización para preparar un producto de oligomerización puede ser un proceso de trimerización de olefinas para preparar un producto trímero de olefinas. En una realización, la olefina materia prima para trimerización puede ser alfa-olefina y el proceso de oligomerización puede ser un proceso de trimerización para preparar un producto de trimerización de alfa-olefina; alternativamente, la olefina materia prima para trimerización puede ser una alfa-olefina lineal y el proceso de oligomerización puede ser un proceso de trimerización para preparar un producto de trimerización de alfa-olefina lineal; o alternativamente, la olefina materia prima para trimerización puede ser una alfa-olefina normal y el proceso de oligomerización puede ser un proceso de trimerización para preparar un producto de trimerización de alfa-olefina normal.

En general, la(s) olefina(s) materia prima, alfa-olefina(s), alfa-olefina(s) lineal(es), o alfa-olefina(s) normal(es) puede(n) ser alfa-olefina(s), alfa-olefina(s) lineal(es), o alfa-olefina(s) normal(es) de C₂-C₃₀, C₂-C₁₆, o C₂-C₁₀. En una

realización, la olefina comprende, o consiste esencialmente en etileno. Cuando la olefina materia prima consiste esencialmente en etileno, el proceso de oligomerización puede ser un proceso de trimerización de etileno, el producto trímero puede ser 1-hexeno, y el producto de trimerización comprende 1-hexeno.

5 Un sistema catalizador de material compuesto que se puede usar en la invención es la combinación de etilhexanoato de cromo(III), 2,5-dietilpirrol, trietil-aluminio, y cloruro de dietil-aluminio. Este sistema catalizador de material compuesto se puede usar, por ejemplo, para trimerizar etileno, formando 1-hexeno. En esta memoria se describen otros sistemas catalizadores aplicables.

10 Por lo general, y en un aspecto, poner en contacto y/o hacer reaccionar el compuesto de cromo, pirrol o compuesto que contiene pirrol, y alquilo metálico se realiza en presencia de un hidrocarburo insaturado. El hidrocarburo insaturado puede ser cualquier hidrocarburo aromático o alifático, en estado gaseoso, líquido o sólido. Para poner en contacto profundamente el compuesto de cromo, el pirrol o compuesto que contiene pirrol, y alquilo metálico, el hidrocarburo insaturado puede estar en estado líquido. Sin embargo, se entenderá que la invención se puede usar en conexión con sistemas catalizadores apropiados, independientemente del método de producción del sistema catalizador. En un aspecto, el hidrocarburo insaturado puede ser 1-hexeno. Alternativamente, poner en contacto y/o
15 hacer reaccionar el compuesto de cromo, pirrol o compuesto que contiene pirrol, y alquilo metálico se puede realizar en ausencia de 1-hexeno.

El hidrocarburo insaturado puede tener cualquier número de átomos de carbono por molécula. Generalmente el hidrocarburo insaturado comprenderá menos de aproximadamente 70 átomos de carbono por molécula, o menos de aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula. Compuestos ejemplares de hidrocarburos insaturados alifáticos incluyen, pero sin limitarse a ellos, etileno, 1-hexeno, 1,3-butadieno, y sus mezclas. En un aspecto de la invención, el compuesto de hidrocarburo insaturado alifático es 1-hexeno. Si el oligómero objetivo a producir es 1-hexeno, esto puede disminuir la necesidad de etapas de purificación posteriores. Los hidrocarburos aromáticos que se pueden usar como hidrocarburo insaturado para el sistema catalizador pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, compuestos aromáticos de C₆-C₅₀; alternativamente, compuestos aromáticos de C₆-C₃₀; alternativamente, compuestos aromáticos de C₆-C₁₈; o alternativamente, compuestos aromáticos de C₆-C₁₀. Los hidrocarburos aromáticos ejemplares incluyen, pero sin limitarse a ellos, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, mesitileno, hexametilbenceno y sus mezclas. En una realización, el compuesto aromático puede ser etilbenceno. Se pueden usar hidrocarburos insaturados, aromáticos para mejorar la estabilidad del sistema catalizador, así como producir un sistema catalizador muy activo y selectivo. En una realización, el hidrocarburo insaturado puede ser tolueno; alternativamente, etil-benceno.
20
25
30

Sin embargo se debe reconocer que la mezcla de reacción que comprende un compuesto de cromo, el pirrol o compuesto que contiene pirrol, alquilo metálico e hidrocarburo insaturado puede contener componentes adicionales que no afectan adversamente y pueden mejorar el sistema catalizador resultante, tales como por ejemplo metales de transición y/o haluros.

35 La cantidad de compuesto aromático que puede usarse en la preparación del sistema catalizador de oligomerización puede ser de hasta aproximadamente 15 por ciento en peso, basado en la cantidad de disolvente en el reactor, entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 10 por ciento en peso, o entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 5 por ciento en peso. El exceso de compuesto aromático puede inhibir la actividad del sistema catalizador y un compuesto aromático insuficiente puede no estabilizar el sistema catalizador. En general, los moles de compuesto aromático por mol de metal del compuesto de metal de transición (por ejemplo compuesto de cromo)
40 en el sistema catalizador puede ser de hasta aproximadamente 6.000, entre aproximadamente 10 y aproximadamente 3.000, o entre aproximadamente 20 a 1.000 moles de compuesto aromático por mol de metal (por ejemplo, compuesto de cromo) en el sistema catalizador.

45 La puesta en contacto del compuesto aromático y el sistema catalizador puede ocurrir en cualquier condición suficiente para estabilizar el sistema catalizador en presencia de calor. En general, las temperaturas para la puesta en contacto pueden ser entre aproximadamente -50°C y aproximadamente 70°C, entre aproximadamente -10 °C y aproximadamente 70°C o entre aproximadamente 5°C y 30°C. En general, los tiempos de contacto pueden ser inferiores a aproximadamente 5 horas, entre aproximadamente 0,01 segundos y aproximadamente 4 horas, o entre aproximadamente 0,1 segundos y 3 horas. Tiempos de contactos más largos puede que no mejoren la estabilidad del sistema catalizador, y tiempos de contacto más cortos pueden ser insuficientes para permitir un contacto completo del compuesto aromático y el sistema catalizador y, por lo tanto, pueden no ser suficientes para estabilizar el sistema catalizador. Puede usarse cualquier presión que permita el contacto minucioso del compuesto aromático y el sistema catalítico. En general, puede usarse cualquier presión que mantenga el compuesto aromático y el sistema catalítico en forma líquida. La preparación del sistema catalizador se realiza generalmente en una atmósfera
50 inerte, tal como de nitrógeno o argón, para disminuir la cantidad de vapor de agua y de oxígeno presente. Se usa a menudo nitrógeno debido al costo y disponibilidad. Además de la discusión en esta memoria, otros ejemplos aplicables de compuestos de metales de transición y sistemas catalizadores de oligomerización, y su preparación a modo de ejemplo, se proporcionan en la patente de U.S. No. 6.133.495 y patente de U.S. No. 7.384.886, cada una de las cuales se incorpora aquí por referencia en su totalidad para todos los objetivos.
55

Los productos de reacción de oligomerización, es decir, trímeros de olefinas, se pueden preparar a partir del sistema catalizador de esta invención por técnicas de reacción en disolución, suspensión, y/o fase gaseosa usando equipo y procesos de contacto convencionales. La puesta en contacto del monómero o monómeros con un sistema catalizador se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Un método conveniente es suspender el sistema catalizador en un medio orgánico y agitar la mezcla para mantener el sistema catalizador en disolución durante todo el proceso de trimerización. Se pueden utilizar también otros métodos de puesta en contacto conocidos.

Se puede usar por ejemplo un reactor autoclave de alimentación continua con una camisa de fluido o serpentín de transferencia de calor interno y cualquier mecanismo de agitación adecuado, tal como por ejemplo agitación mecánica o el burbujeo con un gas inerte, normalmente nitrógeno. En otra realización, se puede usar un reactor de bucle con agitación mecánica, tal como por ejemplo una bomba de circulación. Alternativamente, en conexión con la invención se pueden usar también reacciones tubulares para realizar la oligomerización.

Alternativamente, el proceso de trimerización se puede realizar en una suspensión de los componentes del catalizador en un medio o diluyente inerte que es el medio del proceso. Si se utiliza, se puede usar cualquier número de disolventes alifáticos o aromáticos como diluyente para la reacción de oligomerización. En general, el disolvente será estable con respecto al proceso de oligomerización, por ejemplo, no teniendo dobles enlaces que puedan reaccionar durante la oligomerización. Por consiguiente, el disolvente de oligomerización generalmente puede ser un compuesto alifático estable. El disolvente de oligomerización puede ser un compuesto de C_4 - C_{24} ; alternativamente, un compuesto de C_4 - C_{15} ; o alternativamente, un compuesto alifático de C_4 - C_{10} . Los compuestos alifáticos ilustrativos incluyen, pero sin limitarse a ellos, isobutano, pentano, ciclohexano, metilciclohexano, 1-hexeno, heptano, y octano, entre otros. La elección del disolvente de oligomerización puede realizarse sobre la base de la conveniencia en el proceso. Por ejemplo, el isobutano puede elegirse para que sea compatible con los diluyentes usados para la formación de poliolefinas en una etapa de procesamiento posterior. Puesto que el 1-hexeno puede ser el producto de reacción de la oligomerización, puede elegirse como el disolvente de oligomerización para disminuir la necesidad de separación. Adicionalmente, puede elegirse ciclohexano o metilciclohexano para solubilizar los productos preparados durante la oligomerización. En una realización, el disolvente de oligomerización puede ser ciclohexano. Pueden usarse también para el proceso otros diluyentes que pueden estar disponibles en el sitio.

Según otra realización de esta invención, se puede realizar un proceso en suspensión en un diluyente (medio), que es un producto del proceso de oligomerización de olefinas. Por tanto, la elección del diluyente del reactor, o medio, se basa en la selección de la sustancia reaccionante olefínica inicial. Por ejemplo, si el catalizador de oligomerización se usa para trimerizar etileno a 1-hexeno, el disolvente para la reacción de oligomerización sería 1-hexeno. Si se trimerizara etileno y hexeno para producir deceno, el disolvente de la reacción de oligomerización sería 1-hexeno. Si se trimerizara 1,3-butadieno a 1,5-ciclooctadieno, el disolvente del reactor de trimerización sería 1,3-butadieno o 1,5-ciclooctadieno, y así sucesivamente.

Las temperaturas y presiones de reacción pueden ser cualquier temperatura y presión que sean adecuadas para trimerizar la sustancia reaccionante olefínica usando dicho sistema catalizador. En general, las temperaturas de reacción están dentro de un intervalo de aproximadamente -20° a aproximadamente 250°C . En otro aspecto de la invención, las temperaturas de reacción están dentro de un intervalo de aproximadamente 60° a aproximadamente 200°C . En otro aspecto más, las temperaturas de reacción están dentro de un intervalo de 80° a 150°C . En general, las presiones de reacción están dentro de un intervalo de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 17,24 MPa (2500 psig). En otro aspecto de la invención, las presiones de reacción pueden estar dentro de un intervalo de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 17,24 MPa (2500 psig); o alternativamente, dentro de un intervalo de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 11,03 MPa (1600 psig). En otro aspecto más de la invención, la presión de reacción varía entre aproximadamente 2,07 MPa (300 psig) y 6,2 MPa (900 psig). Cuando el compuesto olefínico es etileno, la reacción puede llevarse a cabo a una presión parcial de etileno que varía de 0,14 MPa (20 psi) a 17,24 MPa (2500 psi); alternativamente, de 0,69 MPa (100 psi) a 13,79 MPa (2000 psi); alternativamente, de 1,38 MPa (200 psi) a 10,34 MPa (1500 psi); o alternativamente, de 2,07 MPa (300 psi) a 6,90 MPa (1000 psi).

Una temperatura de reacción demasiado baja puede producir demasiado producto insoluble no deseable, tal como por ejemplo polímero, y una temperatura demasiado alta puede causar desactivación del sistema catalizador e isomerización de los productos de reacción. Una presión de reacción demasiado baja puede dar como resultado una baja actividad del sistema catalizador.

Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno al reactor para acelerar la reacción y/o aumentar la actividad del sistema catalizador. Si se desea, también se puede añadir hidrógeno al reactor para suprimir la producción de polímero. Cuando se utiliza hidrógeno la presión parcial de hidrógeno puede variar de 13,79 MPa (2 psi) a 0,69 MPa (100 psi); alternativamente, de 34,47 kPa (5 psi) a 0,52 MPa (75 psi); alternativamente, de 68,95 kPa (10 psi) a 0,34 MPa (50 psi).

Los contenidos del reactor se pueden mover o agitar por una purga de gas inerte (por ejemplo nitrógeno), introduciendo la sustancia reaccionante, hidrógeno, medio fluido, o catalizador o agotando el efluente de una manera que causa agitación, por agitación mecánica o magnética, o de cualquier otra manera adecuada.

Normalmente la reacción se realiza continuamente mediante la carga constante de sustancia(s) reaccionante(s) 1-olefina(s) inferior(es), sistema catalizador, y medio de proceso y separando los contenidos líquidos del reactor. Por ejemplo, se puede utilizar un sistema de reactor continuo de tanque agitado que incluye sistemas de alimentación para el sistema catalizador, sustancia reaccionante y medio y un sistema de descarga para el efluente.

5 Alternativamente, se puede utilizar también un proceso por lotes.

La reacción de trimerización es un proceso exotérmico, por lo que la temperatura de reacción se puede regular normalmente mediante la circulación de agua de refrigeración a través de una camisa o serpentín de transferencia de calor, que por tanto transfiere calor fuera del reactor. Es importante que sea capaz de transferir calor eficazmente fuera del reactor, por lo que el reactor se puede mantener eficazmente a la temperatura de reacción deseada. Otra

10 ventaja de la transferencia de calor más efectiva es que la reacción de trimerización se puede realizar con un rendimiento mayor para una temperatura dada, que puede mejorar la eficacia de producción.

En un aspecto, el efluente del reactor se trata para desactivar el sistema catalizador activo, y se puede tratar además para separar los productos, reciclar las sustancias reaccionantes residuales, medio, y otros componentes adecuados para reciclar, y desechar cualquiera de los componentes que no se reciclan.

15 Cuando el proceso de oligomerización o trimerización se considera que es completo, la corriente efluente del reactor que comprende disolvente, producto(s) olefínico(s), sistema catalizador, y algún polímero y/u oligómero, puede ponerse en contacto con un alcohol para desactivar el sistema catalizador activo. Se puede usar cualquier alcohol que es soluble en la corriente efluente del reactor. Como se usa en esta memoria, el término "alcohol" incluye monoalcoholes, dioles, y polioles. El alcohol se puede seleccionar por el punto de ebullición, peso molecular, o de

20 manera que el alcohol no forme azeótropo con el producto monómero olefínico. En algunas realizaciones de la invención, el alcohol tiene un punto de ebullición diferente del producto olefínico de la corriente efluente del reactor. En un proceso ejemplar, en donde el sistema catalizador se usa para trimerizar etileno a 1-hexeno, se puede usar un alcohol con seis o más átomos de carbono por molécula. En una realización, el alcohol puede ser un alcohol de C₄-C₃₀, de C₄-C₂₀, o de C₄-C₁₂. Tales alcoholes son fácilmente separables del producto olefínico 1-hexeno. Alcoholes

25 ejemplares incluyen, pero sin limitarse a ellos, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-etil-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-metil-3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 7-metil-2-decanol, 1-decanol, 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-decanol, 2-etil-1-decanol, y sus mezclas. En una realización el alcohol puede ser 2-etil-1-hexanol.

30 Alternativamente, un diol o poliol de bajo peso molecular, por ejemplo etilenglicol, se puede usar como agente de desactivación del catalizador. Los dioles y polioles tienen normalmente puntos de ebullición mucho más altos que los monoalcoholes de peso molecular comparable, y por tanto se pueden separar más fácilmente de 1-hexeno.

El alcohol se añade a la corriente efluente del reactor en una cantidad suficiente para extinguir y/o poner fin al sistema catalizador para inhibir, o detener: (1) la producción de sólidos no deseados, es decir, polímero; y/o (2) la degradación de la pureza del producto debido a isomerización, en el proceso de separación del producto.

35 Después de que el sistema catalizador ha sido desactivado, se puede(n) separar el(los) producto(s) olefínico(s), tal como por ejemplo 1-hexeno. Se puede usar cualquier procedimiento de separación, incluyendo por ejemplo la destilación.

En un aspecto, el proceso de oligomerización o el proceso para preparar un producto de oligomerización que comprende poner en contacto la olefina materia prima con el sistema catalizador de oligomerización descrito en esta

40 memoria produce menos polímero que el proceso que usa un sistema catalizador de oligomerización utilizando 2,5-dimetilpirrol como compuesto pirrólico. En un aspecto en el que la oligomerización es un proceso de trimerización de etileno, el sistema catalizador produce un producto de oligomerización que tiene una mayor selectividad para el 1-hexeno que un sistema catalizador de oligomerización que utiliza 2,5-dimetilpirrol como compuesto pirrólico. En otro

45 aspecto en el que la oligomerización es un proceso de trimerización de etileno, el sistema catalizador produce un producto de 1-hexeno que tiene una mayor pureza que un sistema catalizador de oligomerización que utiliza 2,5-dimetilpirrol como compuesto pirrólico. En una realización, el sistema catalizador produce una selectividad de oligomerización a 1-hexeno al menos 0,5 %, 1,0 %, 1,5 %, ó 2,0 % (absoluto) mayor que la selectividad de oligomerización a producto de 1-hexeno por un sistema catalizador de oligomerización que utiliza 2,5-dimetilpirrol como compuesto pirrólico.

50 Artículos preparados de acuerdo con esta descripción

Según otro aspecto más de esta descripción y en diversas realizaciones, esta descripción abarca diversos artículos preparados a partir de los oligómeros de olefinas producidas mediante el proceso descrito. Por ejemplo, y no como una limitación, esta descripción incluye un artículo preparado a partir del producto de oligomerización producido a partir del proceso como se describe en esta memoria. Por ejemplo, el artículo se puede producir usando el producto

55 de oligomerización en el que el producto de oligomerización es un copolímero. También a modo de ejemplo, el artículo se puede producir usando el producto de oligomerización en el que el producto de oligomerización es un copolímero de poli(etileno) y el producto de oligomerización es 1-hexeno.

En otro aspecto, y también a modo de ejemplo, el artículo se puede producir usando el producto de oligomerización en el que el producto de oligomerización es un poli(etileno) de alta densidad, un poli(etileno) de baja densidad, un poli(etileno) de densidad media, un poli(etileno) lineal de baja densidad. En estos aspectos, el producto de oligomerización se puede someter a mezcla, calentamiento, fusión, composición, extrusión, moldeo por inyección, moldeo de precisión, moldeo por soplado, formación de una película, formación de un revestimiento, o cualquier combinación de los mismos, al formar el artículo.

Resultados comparativos

Haciendo referencia a las Figs. 1 y 2 y Tablas 1 y 2, se realizaron estudios de oligomerización para comparar la conducta catalítica de diferentes pirroles bajo condiciones estándar de reacción de oligomerización selectiva al 1-hexeno, tanto para identificar los diversos pirroles sustituidos que proporcionaron catalizadores reactivos como para ajustar las condiciones de oligomerización para determinar niveles superiores de productividad para los diversos sistemas catalizadores.

La Fig. 1 ilustra un gráfico de las productividades selectivas de C6 (g de C6/g de Cr) como una función de la temperatura (°C), para sistemas catalizadores basados en cromo preparados usando los siguientes pirroles: 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP); 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP); 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); pirrol; y 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP). Como se ilustra, cada pirrol proporciona un perfil de temperatura único para el sistema catalizador, que se puede determinar fácilmente, y que se puede usar para establecer condiciones de operación óptimas o deseables para ese catalizador particular. En general, estos estudios revelaron que la productividad de los sistemas catalizadores a base de pirroles 2,5-disustituídos estaba afectada más intensamente por variaciones en la temperatura que otros sistemas catalizadores que contenían pirroles que no son 2,5-disustituídos. Por tanto, los pirroles que no son 2,5-disustituídos tenían en general un perfil de temperatura más plano. Además, el 2,5-DMP y 2,5-DEP mostraron altas productividades a temperaturas más bajas que los otros compuestos pirrólicos probados. Los datos ilustrados en la Fig. 1 se proporcionan con detalle en la Tabla 1.

Los datos de la Tabla 2 y FIG 2 proporcionan la pureza de 1-hexeno (% de 1-hexeno del producto total C6), mostrada como la Serie 1 en la Fig. 2, y la selectividad de C6 (g de C6/g de Cr), mostrada como la Serie 2 en la Fig. 2, para los compuestos pirrólicos indicados. Estos datos se presentan a la temperatura (°C) de la productividad más alta observada (g de C6/g de Cr), que también se muestra en la Tabla 2, usando el catalizador preparado de acuerdo con los ejemplos. Así, la Tabla 2 ilustra cómo las productividades para sistemas catalizadores preparados usando los pirroles ilustrados, pueden proporcionar valores de productividad catalítica radicalmente diferentes. Entre otras cosas, estos datos ilustran que pirroles 2,5-disustituídos proporcionan catalizadores con productividad más alta que los que contienen pirroles que no son 2,5-disustituídos. Por tanto, los pirroles que no incluyen sustituyentes en ambas posiciones 2 y 5, independientemente de los otros sustituyentes en el pirrol, proporcionan catalizadores con actividad más baja. En general, se observó que la productividad catalítica aumentaba al pasar del pirrol no sustituido al pirrol 2- ó 5-sustituido (por ejemplo, 2,4-dimetilpirrol), al prototípico 2,5-dimetilpirrol. Aunque parece ser útil alguna congestión estérica en ambas posiciones 2 y 5, como evidencia en los datos para el 2,5-dietilpirrol y el 2,5-dimetilpirrol, parece posible exceder a los sustituyentes del pirrol estéricamente óptimos en el sistema catalizador. Así, la comparación de los datos para el 2,5-dietilpirrol y el 2,5-dimetilpirrol con el 2,5-diisopropilpirrol ilustra cómo los sustituyentes más voluminosos en estas posiciones 2 y 5 bajan o reprimen sucesivamente la actividad catalítica.

La Fig. 2 y datos de la Tabla 2 ilustran además que las purezas más altas de 1-hexeno y selectividades de C6 se obtienen generalmente con los compuestos pirrólicos 2,5-disustituídos a sus temperaturas de productividad catalítica medida más alta. Como se indica en la Fig. 2, el 2,5-DMP, 2,5-DEP, 2,5-DIP, y 2,5-DBP, así como otros tales como 2-MeInd, parecen ofrecer una buena combinación de selectividad y pureza. Lo que no se ilustra en la Fig. 2 son los valores de productividad para estos catalizadores respectivos. Comparando los datos de la Fig. 2 con el gráfico de la Fig. 1, se pueden observar los beneficios de 2,5-DMP y 2,5-DEP, y observar además la mejora sustancial en selectividad que se alcanza con 2,5-DEP sobre 2,5-DMP.

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para evaluar el efecto potencial del uso de compuestos de anillos condensados, tales como indol o indol sustituido como compuesto que contiene nitrógeno en los sistemas catalizadores. En estos experimentos (ejemplo 5), 2-metil-3-etil-5-metilpirrol (productividad - 21.700 g de C6/g de Cr) y 2-metilindol (productividad - 3.500 g de C6/g de Cr), dos compuestos caracterizados por un patrón de sustitución similar, con congestión estérica similar, proporcionaron productividades muy diferentes, difieren en más de seis veces. Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, es posible que el grupo fenilo aceptor de electrones fusionado con el anillo pirrólico de 2-metilindol produzca un catalizador con baja actividad. Como una ilustración adicional, el indol (productividad - 800 g de C6/g de Cr), que también tiene un grupo aceptor de electrones fusionado con el anillo pirrólico, produce un catalizador con productividad de casi un orden de magnitud menor que el catalizador pirrólico (productividad - 6.400 g de C6/g de Cr). Nuevamente, aunque no se pretende estar limitado por la teoría, es posible que los efectos electrónicos pueden reducir la productividad de 2,5-dibencilpirrol (productividad - 23.400 g de C6/g de Cr) en comparación con la de 2,5-dietilpirrol (productividad - 75.800 g de C6/g de Cr), aunque mayores efectos estéricos pueden jugar un papel significativo.

Información general de la descripción

5 Todas las publicaciones y patentes mencionadas en esta descripción son con el fin de 5 descripciones y revelar las construcciones y metodologías descritas en esas publicaciones, que se podrían usar en conexión con los métodos de esta descripción. Publicaciones y patentes cualesquiera discutidas anteriormente y en todo el texto se proporcionan únicamente para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en esta memoria debe interpretarse como un admisión de que los inventores no tienen derecho a anteceder tal descripción en virtud de la previa invención 1 0.

10 A menos que se indique de otro modo, cuando se describe o reivindica un intervalo de cualquier tipo, por ejemplo un intervalo del número de átomos de carbono, relaciones molares, temperaturas, y similares, se pretende describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo podría abarcar razonablemente, incluyendo cualquier sub-intervalo comprendido en el mismo. Por ejemplo, cuando se describe un intervalo del número de átomos de carbono, cada posible número entero individual e intervalos entre números enteros de átomos que el intervalo incluye están comprendidos en el mismo. Por tanto, mediante la descripción de un grupo alquilo(C₁-C₁₀) o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o "hasta" 10 átomos de carbono, la intención de los solicitantes es referir que el grupo alquilo puede tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ó 10 átomos de carbono, y estos métodos de describir tal grupo son intercambiables. Cuando se describe un intervalo de medidas tales como relaciones molares, cada posible número que tal intervalo podría abarcar razonablemente, puede por ejemplo referirse a valores dentro del intervalo con un dígito significativo más que está presente en los puntos extremos de un intervalo. En este ejemplo, una relación molar entre 1,03:1 y 1,12:1 incluye individualmente relaciones molares de 1,03:1, 1,04:1, 1,05:1, 1,06:1, 1,07:1, 1,08:1, 1,09:1, 1,10:1, 1,11:1, y 1,12:1. La intención de los solicitantes es que estos dos métodos para describir el intervalo son intercambiables. Además, cuando se describe o reivindica un intervalo de valores, del que los solicitantes pretenden reflejar individualmente cada posible número que tal intervalo podría razonablemente abarcar, los solicitantes pretenden también que la descripción de un intervalo refleje, y sea intercambiable con, la descripción de cualquiera y todos los sub-intervalos y combinaciones de sub-intervalos comprendidos en el mismo. En este aspecto, la descripción de los solicitantes de un grupo alquilo(C₁-C₁₀) se destina a abarcar literalmente un alquilo(C₁-C₆), un alquilo(C₄-C₈), un alquilo(C₂-C₇), una combinación de un alquilo(C₁-C₃) y un alquilo(C₅-C₇), y así sucesivamente. Cuando se describe un intervalo en el que los puntos extremos del intervalo tienen números de dígitos significativos diferentes, por ejemplo, una relación molar de 1:1 a 1,2:1, cada posible número que tal intervalo podría razonablemente abarcar puede, por ejemplo, referirse a valores dentro del intervalo con un dígito significativo más que está presente en el punto extremo de un intervalo que tiene el mayor número de dígitos significativos, en este caso 1,2:1. En este ejemplo, una relación molar de 1:1 a 1,2:1 incluye individualmente relaciones molares de 1,01, 1,02, 1,03, 1,04, 1,05, 1,06, 1,07, 1,08, 1,09, 1,10, 1,11, 1,12, 1,13, 1,14, 1,15, 1,16, 1,17, 1,18, 1,19, y 1,20, todas con relación a 1, y cualquiera y todos los sub-intervalos y combinaciones de sub-intervalos comprendidos en el mismo. En consecuencia, los solicitantes se reservan el derecho a la condición de descartar o excluir cualquier miembro individual de cualquiera de tales grupos, incluyendo cualquier sub-intervalo o combinaciones de sub-intervalos dentro del grupo, si por alguna razón los solicitantes optan por reivindicar menos de la medida completa de tal descripción, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia de la que los solicitantes no son conscientes en el momento de la presentación de la solicitud.

40 En cualquier solicitud ante la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos, se proporciona el resumen de esta solicitud con el fin de satisfacer los requisitos de 37 C.F.R. § 1.72 y para el objetivo establecido en 37 C.F.R. § 1.72(b) de "permitir a la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos y el público en general decidir rápidamente a partir de una inspección superficial la naturaleza y esencia de la descripción técnica". Por tanto, el resumen de esta solicitud no se destina a utilizarse para interpretar el alcance de las reivindicaciones o limitar el alcance del tema de estudio que se describe en esta memoria. Además, cualquier título que se puede utilizar en esta memoria tampoco se pretende usar para interpretar el alcance de las reivindicaciones o limitar el alcance del tema de estudio que se describe en esta memoria. Cualquier uso del tiempo pretérito para describir un ejemplo indicado de otra manera como constructivo o vaticinador no pretende reflejar que el ejemplo constructivo o vaticinador se ha realizado realmente.

50 Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, la estructura general o el nombre general presentado pretende también abarcar todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales, y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique de otro modo. De esta manera, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que explícitamente se indique otra cosa; por ejemplo una referencia general a butano incluye n-pentano, 2-metilbutano, y 2,2-dimetilpropano. Adicionalmente, la referencia a una estructura o nombre general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos, ya estén en forma enantiomérica o racémica, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula o nombre general presentado abarca también todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

60 La presente descripción se ilustra además mediante los ejemplos siguientes, que no deben interpretarse en modo alguno como imposición de limitaciones en el alcance de la misma. Por el contrario, se ha de entender claramente que se puede recurrir a otros aspectos diversos, realizaciones, modificaciones, y sus equivalentes que, después de

leer la descripción de esta memoria, pueden sugerir por sí solos a un experto ordinario en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

- En los ejemplos siguientes, a menos que se especifique de otro modo, se realizaron las síntesis y preparaciones descritas en esta memoria bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Los disolventes se adquirieron de fuentes comerciales y normalmente se secaron antes de usar. A menos que se especifique de otro modo, los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales.

Ejemplos

Procedimientos generales experimentales y materiales de partida

- A menos que se especifique de otro modo, todas las reacciones se realizaron bajo una atmósfera inerte. Todos los objetos de vidrio se secaron en un horno a 100°C durante 4 hr y se introdujeron una caja de guantes (caja seca) de atmósfera inerte mientras estaban calientes.

Todos los disolventes se adquirieron de Aldrich como de grado anhidro y se almacenaron sobre tamices moleculares de 5Å recién activados.

A. Pirroles.

- Se usan las siguientes abreviaturas para los ligandos de pirrol e indol usados en esta memoria: 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP o DMP); 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP o DEP); 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP o DBP); 2,5-diisopropilpirrol (2,5-DIP o DIP); indol (Ind); 2-metilindol (2-MeInd); y pirrol (Pir).

- Los compuestos pirrólicos 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP), indol, y 2-metilindol se adquirieron de Aldrich. Tanto el indol (RP >99%) como 2-metilindol (RP 98%) se secaron a vacío a 110°C durante varias horas sin purificación adicional (RP es la pureza indicada en % en peso; MP es la pureza medida en % en peso). El 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP, RP 97%) se purificó por destilación en atmósfera de nitrógeno (bp = 165-167°C) produciendo un líquido incoloro (MP 99,5%).

- Otros ligandos pirrólicos, tales como 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP), 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP) y 2,5-diisopropilpirrol (2,5-DIP) fueron preparados por Chemstep (Carbon-Blanc, France). El 2,5-DIP (RP >95%) se recibió como un líquido incoloro (MP 96,8%) y se usó sin purificación adicional. El 2,5-DEP (RP >97%) se destiló (MP 98,5%) antes de usar. El 2,5-DBP (RP 82%) se recibió como un material ceroso anaranjado (MP 82,2%) y se usó sin purificación adicional. La identidad de los tres nuevos 2,5-dialquilpirroles se confirmó por GC-MS (cromatografía de gases-espectrometría de masas).

B. Preparación de catalizador.

- Se preparó una disolución de catalizador usando el procedimiento estándar descrito aquí, en el que las relaciones molares de TEA (triethyl-aluminio) a DEAC (cloruro de dietil-aluminio) a compuesto pirrólico a Cr se normalizaron a TEA:DEAC:pirrol:Cr = 11:8:3:1. Se añadió etilbenceno anhidro, desgasificado, a un vial seco en una caja seca. A este vial se añadió triethyl-aluminio (TEA) puro y cloruro de dietil-aluminio (DEAC) puro. Los contenidos se mezclaron y se dejaron reposar durante 15 minutos. A continuación el pirrol seleccionado se añadió lentamente, porque se observó desprendimiento de gas en la mayoría de los casos. Se usó 2-etilhexanoato de cromo(III) (7,25 % en peso de Cr en etilbenceno) como compuesto de metal de transición y se añadió lentamente a la disolución de alquil-aluminio/pirrol con agitación. La disolución de catalizador se diluyó a una concentración de 5,6 mg Cr/mL añadiendo una cantidad apropiada de etilbenceno para constituir el catalizador activo que se usó como se preparó. Se observaron disoluciones de color anaranjado para catalizador basado en 2,4-DMP, 2-metilindol, y 2,5-DEP, que son típicas. 2,5-DBP inicialmente produjo una disolución de color anaranjado, pero precipitó gradualmente una notable cantidad de sólido gris en el transcurso de 24 h. Tanto el indol como el pirrol produjeron una disolución de color anaranjado con un sólido blanco esponjoso que se separó por filtración. 2,5-DIP produjo grandes cantidades de precipitado negro que sugieren que la disolución de catalizador era bastante inestable.

Ejemplo 1

- Reacciones de oligomerización

- Estudios de las reacciones de oligomerización que comparan la conducta catalítica de diferentes pirroles bajo condiciones estándar de reacción de oligomerización selectiva a 1-hexeno, como sigue. El reactor estándar era un reactor discontinuo de 1 L, y las reacciones de oligomerización se realizaron a 115-117°C bajo 0,34 MPa (50 psig) de H₂, y bajo 5,86 MPa (850 psig) de etileno con absorción de etileno por demanda, durante un tiempo de funcionamiento de 30 minutos, usando 2,5 mg de Cr, en 450 mL de ciclohexano. Esta metodología fue útil para identificar diversos pirroles sustituidos que proporcionaron catalizadores reactivos.

Ejemplo 2

Productividad de 1-hexeno en función de la temperatura

Se investigó adicionalmente la actividad de pirroles sustituidos seleccionados y sus sistemas catalizadores como se ha descrito. En particular, sistemas catalizadores que utilizaron 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP), 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP), pirrol por sí solo, y 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP) se investigaron adicionalmente para su perfil catalítico de temperatura en el que se examinó su actividad y productividad en función de la temperatura. La Fig. 1 ilustra un gráfico de la productividad total de hexeno (g de C6/g de Cr) en función de la temperatura (°C), para sistemas catalizadores basados en cromo preparados usando los siguientes pirroles: 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP); 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP); 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); pirrol; y 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP). Los datos de productividad de la Fig. 1 frente a los de temperatura se indican en la Tabla 1.

Entre otras cosas, estos estudios indicaron que cada pirrol se caracteriza normalmente por su propio perfil de temperatura único, que se puede determinar fácilmente, y que se puede usar para establecer las condiciones de funcionamiento óptimas o deseables. En general, los estudios de la dependencia de la temperatura revelaron también que la productividad de los sistemas catalizadores a base de pirroles 2,5-disustituidos estaba afectada más intensamente por variaciones en la temperatura que otros sistemas catalizadores que contenían pirroles que no son 2,5-disustituidos. Por tanto, los pirroles que no son 2,5-disustituidos tenían en general un perfil de temperatura más plano. Además, el 2,5-DMP y 2,5-DEP mostraron altas productividades a temperaturas más bajas que los otros compuestos pirrólicos probados.

Como se ilustra en la Fig. 1 y en los datos de la Tabla 1, una consecuencia de comparar las productividades de diversos sistemas catalizadores a una sola temperatura estándar es que puede resultar una imagen comparativa incompleta. Por ejemplo, a temperaturas más altas (130-135°C) los sistemas catalizadores de 2,5-DMP y 2,5-DEP proporcionan resultados algo comparables (25.900 g de C6/g de Cr y 22.828 g de C6/g de Cr, respectivamente), pero cuando se comparan en sus respectivas productividades más altas a aproximadamente 92-95°C, esta diferencia en la productividad es exagerada. A estas temperaturas más bajas, el 2,5-DMP* (99.460 g de C6/g de Cr, 95°C) es aproximadamente 31% más productivo que el correspondiente sistema catalizador de 2,5-DEP (75.757 g de C6/g de Cr, 92°C).

*= ejemplo comparativo

Ejemplo 3

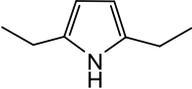
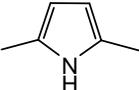
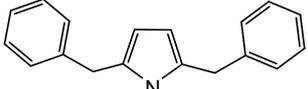
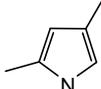
Productividad de 1-hexeno en función de la sustitución pirrólica

La Tabla 2 y la Fig. 2 proporcionan una comparación de productividades (g de C6/g de Cr) para sistemas catalizadores preparados según el ejemplo 1, en las que los sistemas catalizadores contienen los pirroles indicados. Se muestra también la temperatura en la productividad más alta observada.

Entre otras cosas, los datos de este ejemplo y la Fig. 2 ilustran que pirroles 2,5-disustituidos proporcionan catalizadores con productividad generalmente más alta que los que contienen pirroles que no son 2,5-disustituidos, es decir, pirroles que no incluyen sustituyentes en ambas posiciones 2 y 5, independientemente de los otros sustituyentes en el pirrol. En general, se observó que la productividad catalítica aumentaba al pasar del pirrol no sustituido al pirrol 2- ó 5-sustituido (por ejemplo, 2,4-dimetilpirrol*), al prototípico 2,5-dimetilpirrol*. Aunque alguna congestión estérica en ambas posiciones 2 y 5 parece ser útil, sustituyentes demasiado voluminosos en estas posiciones bajan o reprimen la actividad catalítica (compárese 2,5-DMP* y 2,5-DEP con 2,5-DIP y con 2,5-DBP).

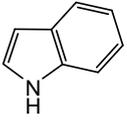
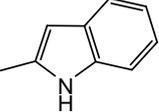
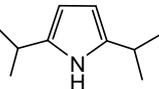
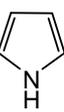
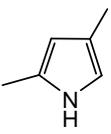
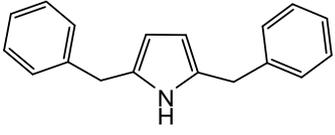
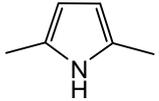
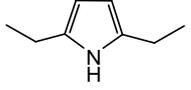
*= ejemplo comparativo

Tabla 1. Productividad (g de C6/g de Cr) frente a la temperatura para una variedad de compuestos pirrólicos. Estos datos se ilustran en la Fig. 1.

Compuesto pirrólico	Temperatura (°C)	Productividad (g de C6/g de Cr)
 DEP	92	75.757
	98	74.478
	105	66.443
	115	39.233
	130	22.828
 2,5-DMP*	95	99.460
	105	87.300
	115	60.660
	125	43.000
	135	25.900
 DBP	45	2.792
	70	15.021
	85	23.411
	115	9.325
 2,4-DMP*	100	11.882
	115	14.278
	130	13.523
	145	13.404
 Pirrol*	90	6.427
	115	6.138
	125	2.977

*= ejemplo comparativo

Tabla 2. Pureza de 1-hexeno (% de producto C6 total) y selectividad de C6 (% de producto oligomerizado total) para una variedad de compuestos pirrólicos, indicadas a la temperatura (°C) de la productividad más alta observada (g de C6/g de Cr), usando el catalizador preparado según los ejemplos.

Compuesto pirrólico	Productividad (g de C6/g de Cr)	Temperatura (°C)	Pureza de 1-hexeno (Serie 1)	Selectividad de C6 (Serie 2)
 Indol*	789	115	95,21	93,1
 2-metilindol*	3.508	115	98,48	94,93
 2,5-DIP	3.631	115	98,89	94,57
 Pirrol*	6.427	90	96,54	95,39
 2,4-DMP*	14.284	115	96,46	92,89
 DBP	23.411	85	99,38	96,13
 2,5-DMP*	99.456	95	99,02	91,72
 DEP	75.757	92	99,20	94,21

*= ejemplo comparativo

Ejemplo 4

Pureza y selectividad de 1-hexeno en función de la sustitución del pirrol

5 Los datos de la Tabla 2 y Fig. 2 proporcionan también la pureza de 1-hexeno (% de 1-hexeno del producto total C6), mostrada como la Serie 1 en la Fig. 2, y la selectividad de C6 (g de C6/g de Cr), mostrada como la Serie 2 en la Fig. 2, para los compuestos pirrólicos indicados. Estos datos se presentan a la temperatura (°C) de la productividad más alta observada (g de C6/g de Cr), que también se muestra en la Tabla 2, usando el catalizador preparado de acuerdo con los ejemplos.

10 Entre otras cosas, los datos de la Fig. 2 y de la Tabla 2 ilustran que las purezas más altas de 1-hexeno y selectividades de C6 se obtienen generalmente con los compuestos pirrólicos 2,5-disustituídos a sus temperaturas de productividad catalítica medida más alta. Como se indica en la Fig. 2, el 2,5-DMP*, 2,5-DEP, 2,5-DIP, y 2,5-DBP, así como otros tales como 2-MeInd, parecen ofrecer una buena combinación de selectividad y pureza. Lo que no se ilustra en la Fig. 2 son los valores de productividad para estos catalizadores respectivos. Comparando los datos de la Fig. 2 con el gráfico de la Fig. 1, se pueden observar los beneficios de 2,5-DMP* y 2,5-DEP, y observar además la mejora sustancial en selectividad que se alcanza con 2,5-DEP sobre 2,5-DMP*.

15 Entre otras cosas, la Fig. 3 ilustra que los tres valores más bajos de pureza están asociados con los sistemas catalizadores que contienen pirroles que no son 2,5-disustituídos, específicamente, indol*, pirrol*, y 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP), cada uno de los cuales proporcionó purezas <96,5%.

*= ejemplo comparativo

Ejemplo 5

20 Productividad de 1-hexeno en función de sistemas catalizadores basados en pirrol o basados en indol

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para evaluar el efecto potencial del uso de compuestos de anillos condensados, tales como indol o indol sustituido como compuesto que contiene nitrógeno en los sistemas catalizadores. Una comparación de productividades para sistemas catalizadores preparados bajo idénticas condiciones excepto para el compuesto pirrólico o indólico.

25 2-Metil-3-etil-5-metilpirrol* (21.700 g de C6/g de Cr) y 2-metilindol* (3.500 g de C6/g de Cr) se caracterizan por un patrón de sustitución similar, con congestión estérica similar, sin embargo sus productividades difieren en más de 600%. Además, el indol (800 g de C6/g de Cr) produce un catalizador con una productividad de casi un orden de magnitud más baja que el catalizador pirrólico* (6.400 g de C6/g de Cr). Estos datos se pueden comparar con la productividad de 2,5-dibencilpirrol (23.400 g de C6/g de Cr) en comparación con la de 2,5-dietilpirrol (75.800 g de C6/g de Cr), aunque el aumento de los efectos estéricos puede jugar un papel en esta productividad observada.

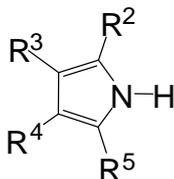
30

*= ejemplo comparativo

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalizador que comprende:

- a) un compuesto de cromo;
- b) un compuesto pirrólico que tiene la fórmula



en donde

- i) R² y R⁵ se seleccionan independientemente de un grupo hidrocarbilo (C₂-C₈), en donde los átomos de carbono-alfa de los grupos hidrocarbilo R² y R⁵ unidos al anillo pirrólico son átomos de carbono secundario y
- ii) R³ y R⁴ son hidrógeno; y

c) un alquilo metálico.

2. Un sistema catalizador según la reivindicación 1, en donde R² y R⁵ se seleccionan independientemente de grupos alquilo (C₂-C₈).

3. Un sistema catalizador según la reivindicación 1, en donde R² y R⁵ se seleccionan independientemente de un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, o un grupo n-octilo.

4. Un sistema catalizador según la reivindicación 1, en donde el pirrol se selecciona de 2,5-dietilpirrol, 2,5-dipropilpirrol, 2,5-dibutilpirrol, 2,5-hexilpirrol, 2,5-diheptilpirrol, o 2,5-dioctilpirrol.

5. Un sistema catalizador según la reivindicación 1, en donde el compuesto pirrólico es 2,5-dietilpirrol.

6. Un sistema catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el compuesto de cromo es un haluro, 1,3-dicetonato, o carboxilato de cromo(II) o de cromo(III).

7. Un sistema catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el compuesto de cromo se selecciona de 2-etilhexanoato de cromo(III), octanoato de cromo(III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo(III), naftenato de cromo(III), acetato de cromo(III), propionato de cromo(III), butirato de cromo(III), neopentanoato de cromo(III), laurato de cromo(III), estearato de cromo(III), oxalato de cromo(III), bis(2-etilhexanoato) de cromo(II), acetato de cromo(II), propionato de cromo(II), butirato de cromo(II), neopentanoato de cromo(II), laurato de cromo(II), estearato de cromo(II), oxalato de cromo(II), o cualquier combinación de los mismos.

8. Un sistema catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el alquilo metálico comprende un compuesto de alquil-metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13, ó 14.

9. Un sistema catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende además un compuesto que contiene halógeno seleccionado de un haluro metálico, un haluro de alquil-metal, o un haluro orgánico.

10. El sistema catalizador según la reivindicación 1, en donde el compuesto de cromo es un carboxilato de cromo(II) o de cromo(III) en donde cada carboxilato es un carboxilato (C₄-C₁₉); R² y R⁵ se seleccionan independientemente de un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, o un grupo n-octilo; y el alquilo metálico comprende una mezcla de cloruro de trietil-aluminio y dietil-aluminio.

11. Procedimiento de oligomerización que comprende:

- a) poner en contacto una olefina materia prima con el sistema catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1-10; y
- b) oligomerizar la olefina bajo condiciones de oligomerización para formar un producto de oligomerización.

12. El procedimiento de oligomerización de la reivindicación 11, en donde la olefina materia prima es etileno; el producto de oligomerización comprende 1-hexeno; el compuesto de cromo es un carboxilato de cromo(II) o de cromo(III), en donde cada carboxilato es un carboxilato (C₄-C₁₉); en donde R² y R⁵ se seleccionan independientemente de un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, o un grupo n-octilo; y el alquilo metálico comprende una mezcla de un cloruro de trietil-aluminio y un cloruro dietil-aluminio.

13. Procedimiento para preparar un sistema catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende poner en contacto:

- 5
- a) el compuesto de cromo;
 - b) el compuesto pirrólico; y
 - c) el alquilo metálico.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde el compuesto de cromo, el pirrol, y el alquilo metálico se ponen en contacto en presencia de un compuesto insaturado.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en donde el compuesto insaturado es un compuesto aromático(C₆-C₁₈).

Fig. 1

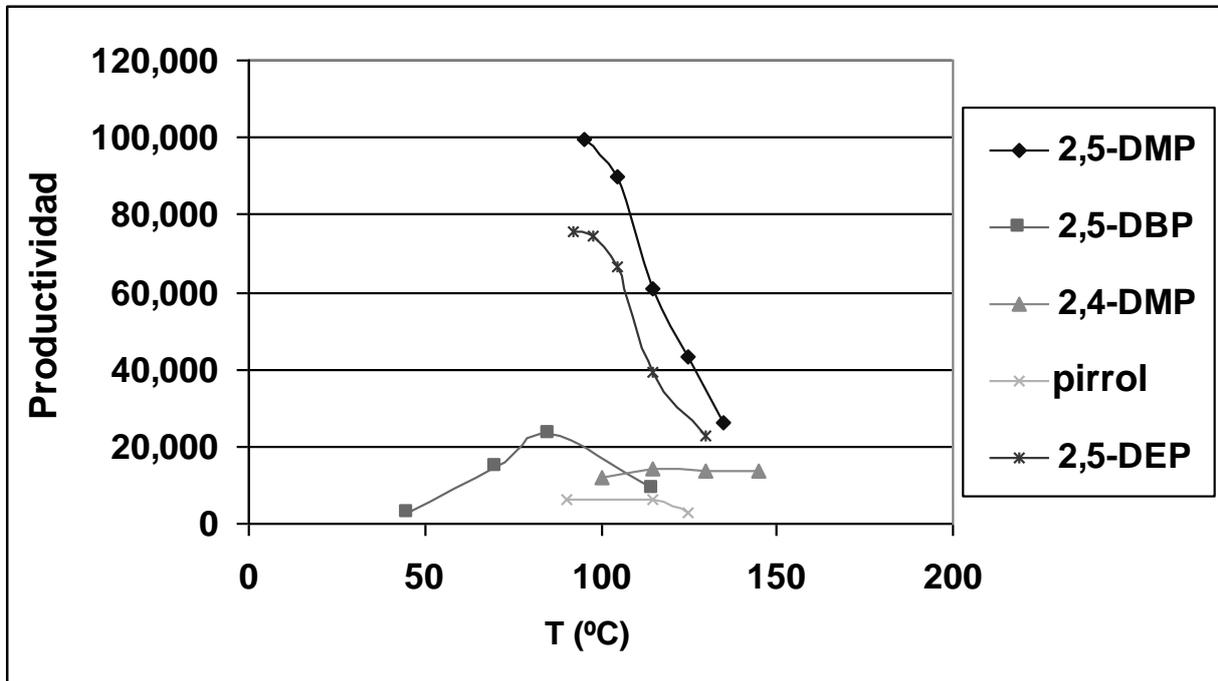


Fig. 2