

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 354**

51 Int. Cl.:

B01J 31/14 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2015 PCT/IB2015/055532**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16012948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015 E 15770967 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3171974**

54 Título: **Composición de catalizador y proceso para la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno y/o 1-octeno**

30 Prioridad:

24.07.2014 US 201462028558 P

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

18.07.2018

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (50.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL y
LINDE AKTIENGESELLSCHAFT (50.0%)**

72 Inventor/es:

**AL-HAZMI, MOHAMMED H.;
ALQAHTANI, ABDULLAH;
ROSENTHAL, UWE;
MULLER, BERND H.;
PEULECKE, NORMEN N.;
HARFF, MARCO;
WOHL, ANINA;
MEISWINKLE, ANDREAS;
BOLT, HEINZ y
MULLER, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

STEPHANN, Valérie

ES 2 676 354 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de catalizador y proceso para la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno y/o 1-octeno

5 Antecedentes

La presente divulgación se refiere a una composición de catalizador y a un proceso para la oligomerización y, en particular, la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno o 1-octeno.

10 Los procesos existentes para la producción de alfa olefinas lineales (LAO), incluyendo comonomeros de tipo 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, dependen de la oligomerización de etileno y conducen a una mezcla de oligómeros de etileno que tienen una longitud de cadena de 4, 6, 8 y así sucesivamente. Sin desear quedar ligado a teoría específica alguna, esto se debe a un mecanismo químico regido principalmente por un crecimiento competitivo de la cadena y por las etapas de la reacción de desplazamiento, que conducen a una distribución de producto de Schulz-Flory o Poisson. Desde un punto de vista comercial, esta distribución de producto supone un desafío formidable para el productor de alfa olefinas lineales a gran escala. La razón es que cada segmento del mercado al que se sirve presenta un comportamiento muy diferente en términos de tamaño y crecimiento de mercado, geografía, fragmentación etc. Es, por lo tanto, muy difícil para el productor de LAO adaptarse a los requisitos del mercado, puesto que parte del espectro del producto podría tener una alta demanda en un contexto económico dado, mientras que, al mismo tiempo, otras fracciones del producto podrían no ser comercializables en absoluto o solo en un nicho marginal.

25 Las LAO, tales como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, son adecuadas para la producción de polietileno, incluyendo polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). Actualmente, la LAO principal usada en la producción de polietileno es 1-buteno, seguido de 1-hexeno. La demanda de este último ha aumentado, lo que puede atribuirse a las propiedades mucho mejores del polietileno preparado a partir de 1-hexeno. Al mismo tiempo, determinadas calidades de materiales de polietileno requieren unas propiedades físicas mejoradas, tales como resistencia a la tracción y resistencia al agrietamiento mucho mejores, lo que requiere la presencia de 1-octeno.

30 La oligomerización de etileno normalmente transcurre en presencia de catalizadores adecuados. Varios de los catalizadores de oligomerización de etileno existentes, es decir, dimerización, trimerización o tetramerización, tienen una o más desventajas. Estos inconvenientes, que pueden afectar a los procesos correspondientes en los que se usan estos catalizadores, incluyen uno o más de baja selectividad para los productos deseados, es decir, 1-hexeno o 1-octeno (debido a la formación de subproductos no deseados a partir de reacciones secundarias); baja pureza de los propios productos, es decir, bajas selectividades para el isómero de LAO dentro de un corte específico C6 o C8 (isomerización, formación de olefina ramificada, etc.); formación de cera, es decir, formación de productos pesados de cadena larga (alto número de carbonos); formación de polímero (polietileno, incluyendo PE ramificado y/o reticulado), lo que puede conducir a una reducción considerable en el rendimiento del producto de LAO, así como un ensuciamiento del equipo; malas tasas de renovación/actividad del catalizador, lo que da como resultado un aumento del coste por kg de producto; un alto coste del catalizador o ligando; una síntesis del ligando compleja y multietapa, lo que da como resultado una escasa disponibilidad del catalizador y un alto coste del catalizador; susceptibilidad del comportamiento del catalizador, tanto en términos de actividad como de selectividad, a las impurezas traza (que conducen a, por ejemplo, pérdidas/envenenamiento del catalizador); difícil manipulación de los componentes del catalizador en un entorno técnico/comercial (por ejemplo, durante la síntesis compleja del catalizador, premezcla, inertización, recuperación de catalizador o recuperación de ligando); condiciones de reacción severas, es decir, alta temperatura y presión, lo que da como resultado la necesidad de un equipo especial (aumento de las inversiones y los costes de mantenimiento y energéticos); un alto coste o consumo de co-catalizador/activador; susceptibilidad a calidades variables del co-catalizador, que a menudo es el caso cuando se usan mayores cantidades de compuestos relativamente mal definidos como activadores (por ejemplo, determinadas variedades de MAO).

55 En consecuencia, sigue habiendo una necesidad en la técnica de sistemas de catalizador para la oligomerización de etileno que puedan producir 1-octeno o 1-hexeno con alta selectividad. Sigue habiendo una necesidad adicional en la técnica de sistemas de catalizador que puedan facilitar combinaciones de 1-octeno y 1-hexeno. Al mismo tiempo, sigue habiendo una necesidad en la técnica de sistemas de catalizador que puedan proporcionar combinaciones de 1-octeno y 1-hexeno a una relación predeterminada, en los que la relación predeterminada ha sido un intervalo de relaciones disponibles también proporcionadas por el sistema de catalizador. Sigue habiendo una necesidad de procesos para la oligomerización de etileno para producir 1-octeno y 1-hexeno con alta pureza y a relaciones variables.

60 Sumario

En el presente documento se divulgan composiciones de catalizador para la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno o 1-octeno, comprendiendo la composición de catalizador:

65 un compuesto de cromo;

un ligando NPNPN de la fórmula



5 en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno, amino, trimetilsililo o hidrocarbilo C_1-C_{20} , preferentemente alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, fenilo, arilo C_6-C_{20} o fenilo sustituido con alquilo C_6-C_{20} , opcionalmente, en la que el ligando es un derivado cíclico, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando es un miembro de un sistema de anillo, o cualquier derivado cíclico del mismo, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando NPNPN es un miembro de un sistema de anillo, formándose el sistema de anillo a partir de uno o más compuestos constituyentes del ligando por sustitución; y
10 un activador o co-catalizador.

En el presente documento también se divulgan procesos para la oligomerización de etileno, que comprenden poner en contacto etileno con las composiciones de catalizador descritas anteriormente en condiciones de oligomerización de etileno eficaces para producir 1-hexeno o 1-octeno.

Además, en el presente documento se divulgan composiciones de catalizador obtenidas combinando al menos:

20 un compuesto de cromo;
un ligando NPNPN de la fórmula



25 en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno, amino, trimetilsililo o hidrocarbilo C_1-C_{20} , preferentemente alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, fenilo, arilo C_6-C_{20} o fenilo sustituido con alquilo C_6-C_{20} , opcionalmente, en la que el ligando es un derivado cíclico, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando es un miembro de un sistema de anillo, o cualquier derivado cíclico del mismo, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando NPNPN es un miembro de un sistema de anillo, formándose el sistema de anillo a partir de uno o más compuestos constituyentes del ligando por sustitución; y
30 un activador o co-catalizador.

Adicionalmente, se divulga en el presente documento una reacción de oligomerización de etileno que produce 1-hexeno y 1-octeno, en la que la selectividad para 1-hexeno o 1-octeno es de al menos aproximadamente el 90 %.

35 En el presente documento también se divulga una composición de alfa olefina lineal resultante de un proceso de oligomerización de etileno, en la que una relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno es al menos de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 8.

Descripción detallada

40 Los inventores del presente documento han descubierto composiciones de catalizador para la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno o 1-octeno, es decir, hexeno, 1-octeno o una combinación que comprende, al menos, uno o ambos de los anteriores. Las composiciones de catalizador incluyen (i) un compuesto de cromo; (ii) un ligando NPNPN de la fórmula $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$ y (iii) un activador o co-catalizador. Las composiciones de catalizador son útiles en un proceso para la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno o 1-octeno. Los inventores del presente documento han descubierto, además, que cuando las composiciones de catalizador se usan en el proceso, el 1-hexeno o 1-octeno pueden producirse con una selectividad, productividad y pureza mucho mejores. Además, pueden producirse combinaciones que comprenden 1-hexeno y 1-octeno, en las que una relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno puede predeterminarse en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 8, más preferentemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 7.

El compuesto de cromo es una sal orgánica, una sal inorgánica, un complejo de coordinación o un complejo organometálico de Cr(II) o Cr(III). En una realización, el compuesto de cromo es un complejo organometálico, preferentemente de Cr(II) o Cr(III). Algunos ejemplos de compuestos de cromo incluyen acetilacetonato de Cr(III), octanoato de Cr(III), $CrCl_3$ (tetrahidrofurano)₃, 2-etilhexanoato de Cr(III), hexacarbonilo de cromo, cloruro de Cr(III), benceno(tricarbonil)-cromo. Puede usarse una combinación que comprende, al menos, uno de los compuestos de cromo anteriores.

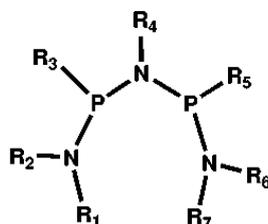
60 En el ligando NPNPN, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 pueden ser, independientemente, hidrógeno, halógeno, amino, trimetilsililo o hidrocarbilo C_1-C_{20} . Preferentemente, el hidrocarbilo C_1-C_{20} es alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, fenilo, arilo C_6-C_{20} o fenilo sustituido con alquilo C_6-C_{20} . Más preferentemente, cada R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 es, independientemente, hidrógeno (H), cloro (Cl), metilo (Me), etilo (Et), isopropilo (ⁱPr), terc-butilo (^tBu), n-hexilo (C_6H_{11}) o fenilo (Ph).

65

Opcionalmente, el ligando puede ser un derivado cíclico, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando es un miembro de un sistema de anillo, o cualquier derivado cíclico del mismo, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando NPNPN es un miembro de un sistema de anillo. El sistema de anillo puede formarse a partir de uno o más de los compuestos constituyentes del ligando NPNPN por sustitución, es decir, eliminando formalmente, por cada compuesto constituyente, dos grupos completos cualesquiera R₁-R₇ (como se han definido), un átomo de cada uno de dos de los grupos R₁-R₇ (como se han definido) o un grupo completo R₁-R₇ (como se han definido) y un átomo de otro grupo R₁-R₇ (como se han definido) y uniendo los sitios de valencia insaturada creados así formalmente mediante un enlace covalente por cada compuesto constituyente para proporcionar la misma valencia que la presente inicialmente en un sitio dado.

Son ligandos NPNPN adecuados específicos Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et, C₆H₁₁(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)C₆H₁₁, ⁱPr(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)ⁱPr, H(^tBu)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(^tBu)H, (C₆H₁₁)₂N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(C₆H₁₁)₂, ⁱPr(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)ⁱPr, H(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)H, H(ⁱPr)N-P(Ph)-N(ⁱPr)-P(Ph)-N(ⁱPr)H, Et(Me)N-P(Ph)-N(C₆H₁₁)-P(Ph)-N(Me)Et y Et(Me)N-P(Me)-N(Me)-P(Me)-N(Me)Et. Puede usarse una combinación que comprende, al menos, uno de los ligandos NPNPN anteriores.

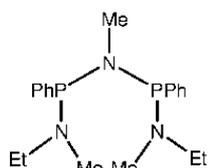
La estructura del ligando NPNPN puede ilustrarse también mediante la siguiente fórmula estructural (A):



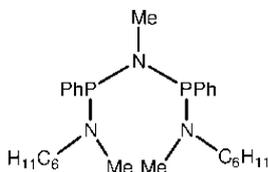
(A)

en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son como se han definido anteriormente.

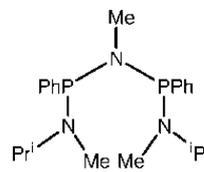
Se muestran estructuras de ejemplos específicos del ligando NPNPN en las siguientes fórmulas estructurales (A1) a (A10).



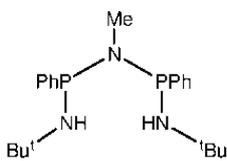
(A1)



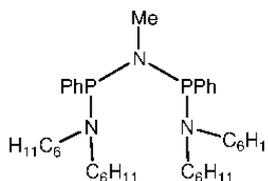
(A2)



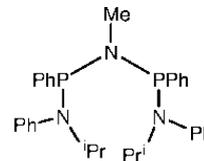
(A3)



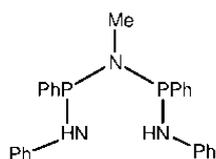
(A4)



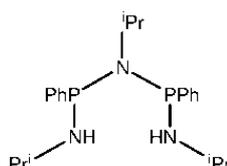
(A5)



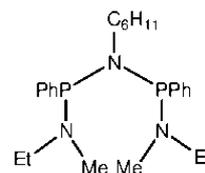
(A6)



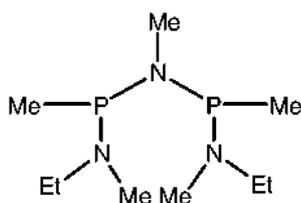
(A7)



(A8)



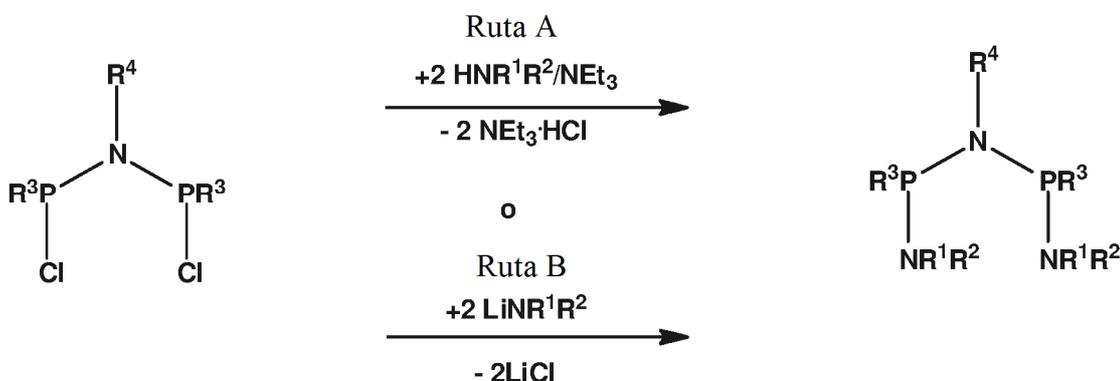
(A9)



(A10)

Puede usarse una combinación que comprende, al menos, una de las fórmulas (A1) a (A10).

- 5 El ligando NPNPN puede prepararse mediante enfoques sintéticos conocidos por los expertos en la materia. En algunas realizaciones, un ligando $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$ es accesible mediante rutas de reacción como las mostradas en el Esquema 1.



10 Esquema 1

En el Esquema 1, R^1 a R^4 tienen los significados descritos anteriormente.

- 15 El activador (conocido también en la técnica como co-catalizador) es un compuesto de aluminio, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metilaluminoxano. Puede usarse una combinación de diferentes compuestos de aluminio. Puede usarse una combinación que comprende, al menos, uno de los compuestos de aluminio anteriores. En algunas realizaciones, el activador es preferentemente un metilaluminoxano modificado, más preferentemente MMAO-3A(n.º CAS 146905-79-5), que es un metilaluminoxano modificado, de tipo 3A, disponible
20 en Akzo Nobel, en una solución de tolueno que contiene el 7 % de aluminio, que corresponde a una concentración de MMAO-3A de aproximadamente el 18 %.

- 25 La composición de catalizador puede contener, además, un disolvente. Son disolventes ejemplares hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos lineales y cíclicos, olefinas lineales, éteres y similares. Puede usarse una combinación que comprende, al menos, uno de los disolventes anteriores. Preferentemente, el disolvente es tolueno, clorobenceno, o-diclorobenceno, bromobenceno, clorociclohexano, clorohexano, múltiples mezclas aromáticas halogenadas o una combinación que comprende, al menos, uno de los anteriores. El disolvente tolueno es el más preferido.

- 30 La concentración del compuesto de cromo puede variar dependiendo del compuesto particular usado y de la velocidad de reacción deseada. En algunas realizaciones, la concentración del compuesto de cromo es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 milimoles por litro (mmol/l), de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 mmol/l, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 mmol/l, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 mmol/l, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 mmol/l, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 mmol/l, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mmol/l y de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 mmol/l. Preferentemente, la concentración del compuesto de cromo es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 mmol/l.

- 40 La relación molar ligando/Cr puede ser de aproximadamente 0,5 a 50, de aproximadamente 0,5 a 5, de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2,0, de aproximadamente 1,0 a 5,0 o preferentemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,5.

La relación molar Al/Cr puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000, de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, de aproximadamente 1 a 500, de aproximadamente 10 a 500, de aproximadamente 10 a aproximadamente 300, de aproximadamente 20 a aproximadamente 300 o preferentemente de 50 a aproximadamente 300.

5 En algunas realizaciones, la composición de catalizador incluye acetilacetonato de Cr(III) como el compuesto de cromo; Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et como el ligando NPNPN; y MMAO-3A como el activador.

10 La composición de catalizador divulgada en el presente documento puede usarse en un proceso para la oligomerización de etileno. En una realización, el proceso abarca poner en contacto etileno con la composición de catalizador en condiciones de oligomerización de etileno eficaces para producir 1-hexeno o 1-octeno. Los expertos en la materia entenderán que la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno puede ser por trimerización de etileno y la oligomerización de etileno para producir 1-octeno puede ser por tetramerización de etileno.

15 La oligomerización de etileno puede llevarse a cabo a una presión de aproximadamente 0,1 MPa (1 bar) a aproximadamente 20 MPa (200 bar), de aproximadamente 1 MPa (10 bar) a aproximadamente 20 MPa (200 bar), de aproximadamente 1 MPa (10 bar) a aproximadamente 10 MPa (100 bar), de aproximadamente 2 MPa (20 bar) a aproximadamente 7 MPa (70 bar) y de aproximadamente 1 MPa (10 bar) a 5 MPa (50 bar). Preferentemente, la oligomerización es a una presión de aproximadamente 2 MPa (20 bar) a aproximadamente 7 MPa (70 bar).

20 La oligomerización de etileno puede realizarse también a una temperatura de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 °C, de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 40 a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 °C, preferentemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 °C.

25 En otra realización, el proceso se lleva a cabo de forma continua, semicontinua o discontinua.

El proceso normalmente se lleva a cabo en un reactor adecuado. El tiempo que se tarda en llevar a cabo el proceso, normalmente en el reactor, se conoce también como tiempo de residencia. El tiempo de residencia medio del proceso puede ser de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 horas, de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 20 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 16 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 8 horas, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas.

35 Como pueden entender los expertos en la materia, el compuesto de cromo, el ligando NPNPN y el activador, necesarios como componentes para la composición de catalizador, pueden considerarse también como materiales de partida. Por tanto, sin desear quedar ligado a teoría específica alguna, estos tres componentes pueden experimentar una transformación o conversión cuando se ponen en contacto, por ejemplo, por mezclado, con lo que normalmente se forma la composición de catalizador. Es, por lo tanto, una característica ventajosa que el catalizador pueda obtenerse combinando al menos: el compuesto de cromo; el ligando NPNPN de la fórmula $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$, en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ y R_7 son como se han definido anteriormente; y el activador o co-catalizador.

45 Sorprendentemente, se encontró que con la composición de catalizador y el proceso para la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno o 1-octeno, las desventajas de los catalizadores y procesos existentes pueden superarse significativamente. Fue especialmente sorprendentemente e inesperado el hallazgo de que la relación en peso de 1-hexeno y 1-octeno puede variarse en una extensión considerable. Sin desear quedar ligado a teoría específica alguna, se cree que esta variación puede regirse seleccionando ventajosamente $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ y R^7 en el ligando NPNPN. En una realización, la relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 8, más preferentemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 7. La relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 9, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 8, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 7, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 9, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 7, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 6, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 9, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 8 o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 6. La relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno puede ser también de al menos aproximadamente 0,1, aproximadamente 0,2, aproximadamente 0,3, aproximadamente 0,4, aproximadamente 0,5, aproximadamente 0,6, aproximadamente 0,7, aproximadamente 0,8, aproximadamente 0,9 o aproximadamente 1. La relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno puede ser hasta aproximadamente 10, aproximadamente 9, aproximadamente 8, aproximadamente 7, aproximadamente 6, aproximadamente 5, aproximadamente 4, aproximadamente 3, aproximadamente 2, aproximadamente 1,5 o aproximadamente 1,2.

65 Como se ha analizado anteriormente, el proceso y la composición de catalizador divulgados en el presente documento permiten la producción de fracciones C_6 y C_8 con alta selectividad. Además, dentro de la fracción C_6 o C_8 , aumenta la selectividad para la LAO correspondiente. De este modo, no se observa una amplia distribución del producto de LAO y pueden producirse selectivamente alfa olefinas lineales específicas, es decir, 1-hexeno o 1-

octeno. La alta selectividad para 1-hexeno o 1-octeno es una característica ventajosa en tanto que esta conduce a una mayor pureza del producto, evitando de este modo la necesidad de etapas de purificación adicionales en el tren de separación. Otras características ventajosas de la composición de catalizador y del proceso incluyen la supresión de la polimerización de etileno que conducía a una formación de polímero no deseable, condiciones de reacción más moderadas y, como resultado, menores costes de capital para el equipo, así como costes operacionales y energéticos. Adicionalmente, es posible un diseño de proceso relativamente sencillo y directo.

En otra realización, la selectividad para 1-hexeno o 1-octeno puede ser, al menos, aproximadamente el 75 %, aproximadamente el 80 %, aproximadamente el 85 %, aproximadamente el 90 %, aproximadamente el 95 %, aproximadamente el 96 %, aproximadamente el 97 %, aproximadamente el 98 % o aproximadamente el 99 %. Se prefiere una selectividad de al menos aproximadamente el 90 %.

Con el fin de que la invención divulgada en el presente documento pueda entenderse más eficientemente, se proporcionan los siguientes ejemplos. Estos ejemplos son únicamente con fines ilustrativos y no deben interpretarse como limitantes de la invención de ningún modo.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de los ligandos (A1)-(A10)

1.1 Ruta A, Procedimiento general (véase el Esquema 1)

Se transfirieron lentamente 3 mmol de la bis(clorofosfino)amina $RP(Cl)N(R')P(Cl)R$, disuelta en tolueno, a una mezcla de 8 mmol de amina secundaria o primaria adecuada, 6 mmol de NEt_3 y tolueno a aproximadamente $0^\circ C$. La solución se agitó durante 24 h a $40^\circ C$, tras lo cual se hizo turbia. Tras la evaporación de todos los compuestos volátiles, el residuo se recogió en n-hexano caliente y se filtró. La evaporación del disolvente condujo a aceites incoloros o sólidos. Si se desea, los productos pueden recristalizarse en etanol o n-pentano para aumentar la pureza.

1.2 Ruta B, Procedimiento general (véase el Esquema 1)

Se litarion 6 mmol de la amina secundaria adecuada con una cantidad equivalente de MeLi en Et_2O a aproximadamente $0^\circ C$. La solución se agitó después durante 6 h a temperatura ambiente, se enfrió de nuevo a aproximadamente $0^\circ C$ y se trató con una solución etérica de 3 mmol de la bis(clorofosfino) amina $RP(Cl)N(R)P(Cl)R$ y se agitó adicionalmente durante 24 h a temperatura ambiente. El tratamiento es equivalente al de la Ruta A.

Se preparó el precursor $PhP(Cl)N(Me)P(Cl)Ph$ modificando el procedimiento de R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat, L. Stobbs J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1414-1419.

Se usó el mismo procedimiento para $PhP(Cl)N(C_6H_{11})P(Cl)Ph$ ($Me_3SiN(C_6H_{11})SiMe_3$ en lugar de $Me_3SiN(Me)SiMe_3$), para $PhP(Cl)N(iPr)P(Cl)Ph$ ($Me_3SiN(iPr)SiMe_3$ en lugar de $Me_3SiN(Me)SiMe_3$) y para $MeP(Cl)N(Me)P(Cl)Me$ ($MePCL_2$ en lugar de $PhPCL_2$).

La preparación de $Me_3SiN(iPr)SiMe_3$ y $Me_3SiN(C_6H_{11})SiMe_3$ se realizó de acuerdo con Y. Hamada, Y. Yamamoto, H. Shimizu J. Organomet. Chem. 1996, 510, 1-6.

De esta manera, se prepararon los ligandos (A1) a (A10). Estos se caracterizaron como sigue:

Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et (A1), Ruta A, RMN de ^{31}P C_6D_6 : 101,6; 101,9 ppm, isómeros;
 $C_6H_{11}(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)C_6H_{11}$ (A2), Ruta B, RMN de ^{31}P C_6D_6 : 98,2; 99,6 ppm, isómeros;
 $iPr(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)iPr$ (A3), Ruta A, RMN de ^{31}P C_6D_6 : 99,5; 100,3 ppm, isómeros;
 $H(tBu)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(tBu)H$ (A4), Ruta A, RMN de ^{31}P C_6D_6 : 64,6 ppm, isómero principal aislado;
 $(C_6H_{11})_2N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(C_6H_{11})_2$ (A5), Ruta B, RMN de ^{31}P C_6D_6 : 87,8; 88,1 ppm, isómeros;
 $iPr(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)iPr$ (A6), Ruta B, RMN de ^{31}P C_6D_6 : 98,7; 100,2 ppm, isómeros;
 $H(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)H$ (A7), Ruta A, RMN de ^{31}P C_6D_6 : 70,0; 73,3 ppm, isómeros;
 $H(iPr)N-P(Ph)-N(iPr)-P(Ph)-N(iPr)H$ (A8); RMN de ^{31}P C_6D_6 : 60,6 ppm, isómero principal aislado;
 $Et(Me)N-P(Ph)-N(C_6H_{11})-P(Ph)-N(Me)Et$ (A9), Ruta A, RMN de ^{31}P C_6D_6 : 93,4; 85,9 ppm, isómeros;
 $Et(Me)N-P(Me)-N(Me)-P(Me)-N(Me)Et$ (A10), Ruta A, RMN de ^{31}P C_6D_6 : ancho 84,0 ppm, isómeros.

Ejemplo 2: Preparación del catalizador; Procedimiento general.

Se pesaron las cantidades adecuadas de los ligandos y acetilacetonato de Cr(III) como precursor de cromo, a una relación de ligando a Cr de 1,25 y se cargaron a un tubo de Schlenk en atmósfera inerte. Se añadió un volumen de 75 ml de disolvente anhidro (véase la Tabla 1 para detalles) y la solución se agitó mediante un agitador magnético. Después de que se disolvieran el compuesto de Cr y el ligando correspondiente, se añadieron 5 ml de una solución de MMAO-3A (7 % en peso de Al en heptano (Akzo)). La solución se transfirió inmediatamente al reactor y la

reacción se inició. La reacción se detuvo bien cuando se alcanzó la captación máxima de etileno (80 g) o bien después de un tiempo predefinido cerrando la válvula de entrada de etileno, se enfrió a temperatura ambiente, se despresurizó y se abrió el reactor.

- 5 La mezcla de producto líquido se inactivó con HCl diluido y se analizó usando cromatografía de gases con una cantidad conocida de dodecahidrotrifenileno como patrón interno. Cualquier subproducto sólido, es decir, ceras, polietileno, se retiró por filtración, se secó y se pesó.

10 Las condiciones normales de reacción son: $p_{\text{etileno}} = 3 \text{ MPa}$ (30 bar), $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, co-catalizador = 5 ml de MMAO-3A (Al al 7 % en peso en heptano), 75 ml de disolvente, $n_{\text{Cr}} = 0,034 \text{ mmol}$, $[\text{Ligando}]/[\text{Cr}] = 1,25 \text{ mol/mol}$.

Ejemplo 3: Proceso de oligomerización

15 Se llevó a cabo una reacción de oligomerización de etileno convencional del siguiente modo:

Antes de realizar cualquier experimento, se calentó un reactor a presión de 300 ml a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a presión reducida, durante varias horas para eliminar las trazas de agua, oxígeno y otras impurezas.

20 El reactor, equipado con un tubo de inmersión, vaina, agitador de arrastre de gas, bobina de enfriamiento, unidades de control para temperatura, presión y velocidad del agitador (todas conectadas a un sistema de adquisición de datos) se inertizaron después rociando con argón seco. Se mantuvo un suministro de etileno isobárico poniendo una bombona de gas presurizada de aluminio sobre una balanza. El consumo de etileno se supervisó a través de la pérdida de peso de la bombona con el tiempo mediante un sistema de adquisición de datos computarizado.

25 Resultados de la oligomerización

30 La Tabla 1 resume los resultados de los ensayos experimentales de oligomerización de etileno realizados en estas condiciones convencionales y usando los sistemas de catalizador preparados con las estructuras de ligando NPNPN (A1) - (A10). La Tabla muestra las selectividades respectivas para las fracciones de olefina C4, C6, C8 y C10+ en % en peso en la fase líquida. Los números entre paréntesis denotan el porcentaje en peso de la alfa olefina lineal respectiva en la fracción C_6 / C_8 global. Estas purezas de LAO generalmente son ventajosamente altas, aunque la relación entre 1-hexeno y 1-octeno se determina claramente por los grupos R^1 a R^7 y puede variarse, por lo tanto, en una extensión considerable mediante la elección de sustituyentes. Además, puede conseguirse un ajuste razonablemente fino de la relación LAO 1-C6 / 1-C8 por variación del disolvente. La fracción C10+ se usa ventajosamente como un medio de lavado del reactor para limpiar el equipo de los productos secundarios, ceras y polietileno.

Tabla 1: Resultados de los ensayos catalíticos usando los ligandos NPNPN (A1) a (A10)

N.º de ligando (A _{__})	Disolvente	tiempo en min	º Productos	º Sólidos	C4, % en peso	% en peso C6 (1-C6)	% en peso C8 (1-C8)	C10+, % en peso	Relación (g 1-C6) a (g 1-C8)**
1*	C ₆ H ₅ Cl	25	80	0,3	0,6	39,2 (94,9)	37,5 (99,2)	22,7	1,00
1	tolueno	30	80	0,5	0,7	26,0 (90,3)	56,3 (99)	17,0	0,42
2	C ₆ H ₅ Cl	35	80	1,0	1,0	41,2 (90,7)	45,4 (99,3)	12,4	0,86
2	tolueno	15	80	0,8	0,8	42,1 (91,4)	43,9 (99)	13,2	0,88
3	C ₆ H ₅ Cl	30	80	0,9	0,8	39,2 (91,5)	46,6 (99,3)	13,4	0,78
3	tolueno	60	35	1,9	1,3	33,6 (89,6)	57,1 (99,3)	8,0	0,53
4	C ₆ H ₅ Cl	35	80	9,0	0,6	67,0 (98,2)	19,8 (99,4)	12,6	3,34
4	tolueno	30	80	8,0	0,4	65,6 (98,5)	23,4 (99,4)	10,6	2,78

N.º de ligando (A ₁)	Disolvente	tiempo en min	º Productos	º Sólidos	C4, % en peso	% en peso C6 (1-C6)	% en peso C8 (1-C8)	C10+, % en peso	Relación (g 1-C6) a (g 1-C8)**
5	C ₆ H ₅ Cl	30	80	3,0	0,6	69,9 (98,4)	11,7 (99,2)	10,8	5,93
6	C ₆ H ₅ Cl	20	80	3,7	1,8	58,5 (92,4)	30,7 (99,3)	9,0	1,77
7	C ₆ H ₅ Cl	60	19	9,1	0,5	53,6 (84,9)	28,2 (98,5)	17,7	1,64
8	C ₆ H ₅ Cl	60	25	2,7	1,4	61,1 (97)	24,9 (99)	12,6	2,40
9	C ₆ H ₅ Cl	45	80	2,5	0,8	46,8 (97,1)	38,5 (99)	13,9	1,19
9	tolueno	50	80	0,4	0,8	39,5 (98,1)	44,4 (99,3)	15,3	0,88
10	C ₆ H ₅ Cl	60	50	1,9	1,6	47,2 (93,9)	43,0 (99,1)	8,2	1,04

* 2 MPa (20 bar)
** Relación (g 1-C6) a (g 1-C8)**=(C6*(1-C6)/100)/(C8*(1-C8)/100)

Los resultados muestran que las purzas de LAO generalmente son ventajosamente altas, mientras que la relación entre 1-hexeno y 1-octeno varía dependiendo del grupo R¹ a R⁷. Por lo tanto, la relación puede variarse en una extensión considerable mediante la elección de los sustituyentes. La relación puede ajustarse también a un valor predeterminado seleccionando el grupo R¹ a R⁷. Además, puede conseguirse un ajuste fino razonable de la relación 1-C6 / 1-C8 -LAO seleccionando el disolvente. La fracción C10+ se usa ventajosamente como un medio de lavado del reactor para limpiar el equipo de productos secundarios, ceras y polietileno. En referencia a esto último, los resultados muestran que la cantidad de sólidos formados es ventajosamente baja.

10 La divulgación se ilustra adicionalmente mediante las siguientes realizaciones.

15 Realización 1: Una composición de catalizador para la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno o 1-octeno, comprendiendo la composición de catalizador: un compuesto de cromo; un ligando NPNPN de la fórmula (R¹)(R²)N-P(R³)-N(R⁴)-P(R⁵)-N(R⁶)(R⁷), en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno, amino, trimetilsililo o hidrocarbilo C₁-C₂₀, preferentemente alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, fenilo, arilo C₆-C₂₀ o fenilo sustituido con alquilo C₆-C₂₀, opcionalmente, en la que el ligando es un derivado cíclico, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando es un miembro de un sistema de anillo, o cualquier derivado cíclico del mismo, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando NPNPN es un miembro de un sistema de anillo, formándose el sistema de anillo a partir de uno o más compuestos constituyentes del ligando por sustitución; y un activador o co-catalizador.

20 Realización 2: La composición de catalizador de la realización 1, en la que el compuesto de cromo comprende una sal orgánica, una sal inorgánica, un complejo de coordinación o un complejo organometálico de Cr(II) o Cr(III).

25 Realización 3: La composición de catalizador de la realización 1 o 2, en la que el compuesto de cromo comprende acetilacetato de Cr(III), octanoato de Cr(III), CrCl₃(tetrahydrofurano)₃, 2-etilhexanoato de Cr(III), hexacarbonilo de cromo, cloruro de Cr(III), benceno(tricarbonil)-cromo o una combinación que comprende, al menos, uno de los anteriores.

30 Realización 4: La composición de catalizador de una cualquiera o más de las realizaciones 1 a 3, en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno, independientemente, hidrógeno, metilo (Me), etilo (Et), isopropilo (Pr), terc-butilo (^tBu), n-hexilo, fenilo (Ph).

35 Realización 5: La composición de catalizador de una cualquiera o más de las realizaciones 1 a 4, en la que el activador o co-catalizador comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isopropilaluminio, tri-isobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metilaluminoxano, preferentemente metilaluminoxano modificado, más preferentemente MMAO-3A, o una combinación que comprende, al menos, uno de los anteriores.

Realización 6: La composición de catalizador de una cualquiera o más de las realizaciones 1 a 5, en la que el ligando comprende Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et, C₆H₁₁(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)C₆H₁₁, ⁱPr(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)ⁱPr, H(^tBu)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(^tBu)H, (C₆H₁₁)₂N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(C₆H₁₁)₂, ⁱPr(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)ⁱPr, H(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)H, H(ⁱPr)N-P(Ph)-N(ⁱPr)-

$P(Ph)-N^i(Pr)H$, $Et(Me)N-P(Ph)-N(C_6H_{11})-P(Ph)-N(Me)Et$, $Et(Me)N-P(Me)-N(Me)-P(Me)-N(Me)Et$ o una combinación que comprende, al menos, uno de los anteriores.

Realización 7: La composición de catalizador de una cualquiera o más de las realizaciones 1 a 6, que comprende, además, un disolvente, preferentemente, en la que el disolvente es tolueno, clorobenceno, o-diclorobenceno, bromobenceno, clorociclohexano, clorohexano, múltiples mezclas aromáticas halogenadas o una combinación que comprende, al menos, uno de los anteriores.

Realización 8: La composición de catalizador de una cualquiera o más de las realizaciones 1 a 7, en la que la concentración del compuesto de cromo es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 mmol/l, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 mmol/l.

Realización 9: La composición de catalizador de una cualquiera o más de las realizaciones 1 a 8, en la que la relación molar ligando/Cr es de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0, preferentemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,5.

Realización 10: La composición de catalizador de una cualquiera o más de las realizaciones 1 a 9, en la que la relación molar Al/Cr es de aproximadamente 1 a aproximadamente 500, preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 300.

Realización 11: La composición de catalizador de una cualquiera o más de las realizaciones 1 a 10, en la que el compuesto de cromo es acetilacetonato de Cr(III); el ligando NPNPN es $Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et$; y el activador o co-catalizador es MMAO-3A.

Realización 12: Un proceso para la oligomerización de etileno, que comprende poner en contacto etileno con la composición de catalizador de una cualquiera de las realizaciones 1 a 11 en condiciones de oligomerización de etileno eficaces para producir 1-hexeno o 1-octeno.

Realización 13: El proceso de la realización 12, en el que la puesta en contacto es a una presión de aproximadamente 1 MPa (10 bar) a aproximadamente 10 MPa (100 bar), preferentemente de aproximadamente 2 MPa (20 bar) a aproximadamente 7 MPa (70 bar).

Realización 14: El proceso de la realización 12 o 13, en el que la puesta en contacto es a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C, preferentemente de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 70 °C.

Realización 15: El proceso de una cualquiera de las realizaciones 12 a 14, en el que el tiempo de residencia medio es de 10 minutos a aproximadamente 20 horas.

Realización 16: El proceso de una cualquiera de las realizaciones 12 a 15, en el que la relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 10, preferentemente aproximadamente de 0,2 a 8.

Realización 17: Una composición de catalizador, obtenida combinando al menos: un compuesto de cromo; un ligando NPNPN de la fórmula $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$, en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno, amino, trimetilsililo o hidrocarbilo C_1-C_{20} , preferentemente alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, fenilo, arilo C_6-C_{20} o fenilo sustituido con alquilo C_6-C_{20} , opcionalmente, en la que el ligando es un derivado cíclico, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando es un miembro de un sistema de anillo, o cualquier derivado cíclico del mismo, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando NPNPN es un miembro de un sistema de anillo, formándose el sistema de anillo a partir de uno o más compuestos constituyentes del ligando por sustitución; y un activador o co-catalizador.

Realización 18: Una reacción de oligomerización de etileno que produce 1-hexeno y 1-octeno, en la que la selectividad para 1-hexeno o 1-octeno es de al menos aproximadamente el 90 %.

Realización 19: La reacción de oligomerización de etileno de la reivindicación 18 que comprende un sistema catalítico basado en cromo.

Realización 20: La reacción de oligomerización de etileno de la realización 19, en la que el sistema catalítico basado en cromo comprende:

un compuesto de cromo;
un ligando NPNPN de la fórmula



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno, amino, trimetilsililo, hidrocarbilo C_1-C_{20} , preferentemente alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, fenilo, arilo C_6-C_{20} , fenilo sustituido con alquilo C_6-C_{20} , opcionalmente, en la que el ligando es un derivado cíclico, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando es un miembro de un sistema de anillo, o cualquier derivado cíclico del mismo, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando NPNPN es un miembro de un sistema de anillo, formándose el sistema de anillo a partir de uno o más compuestos constituyentes del ligando por sustitución; y un activador o co-catalizador.

Realización 21: Una composición de alfa olefina lineal resultante de un proceso de oligomerización de etileno, en la que la relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno es, al menos, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 8.

Realización 22: La composición de alfa olefina lineal de la realización 21, en la que la relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno es, al menos, de aproximadamente 1,64 a aproximadamente 5,93.

Realización 23: La composición de alfa olefina lineal de la realización 22, en la que la relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno es de aproximadamente 5,93.

Las formas singulares "un", "una" y "el" o "la", incluyen referencias en plural, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. "O" significa "y/o".

5 Los puntos finales de todos los intervalos citados para el mismo componente o propiedad son inclusivos y combinables independientemente (por ejemplo, intervalos de "menos de o igual a aproximadamente el 25 % en peso o del 5 % en peso a aproximadamente el 20 %", incluyen los puntos finales y todos los valores intermedios de los intervalos del "5 % en peso a aproximadamente el 25 %", etc.). La divulgación de un intervalo más estrecho o un grupo más específico, además de un intervalo más amplio, no supone renunciar al intervalo más ancho o el grupo más grande.

10 A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que el que entendería comúnmente un experto en la materia a la que pertenece la presente invención. Una "combinación" es inclusiva de mixturas, mezclas, aleaciones, productos de reacción y similares.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador para la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno o 1-octeno, comprendiendo la composición de catalizador:

un compuesto de cromo;
un ligando NPNPN de la fórmula



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno, amino, trimetilsililo, hidrocarbilo C_1-C_{20} , preferentemente alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, fenilo, arilo C_6-C_{20} , fenilo sustituido con alquilo C_6-C_{20} , opcionalmente, en la que el ligando es un derivado cíclico, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando es un miembro de un sistema de anillo, o un derivado cíclico del mismo, en el que al menos uno de los átomos de P o N del ligando NPNPN es un miembro de un sistema de anillo, formándose el sistema de anillo a partir de uno o más compuestos constituyentes del ligando por sustitución; y un activador o co-catalizador.

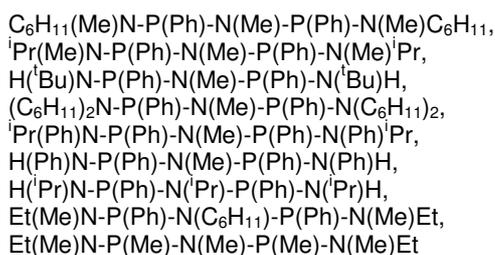
2. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en la que el compuesto de cromo comprende una sal orgánica, una sal inorgánica, un complejo de coordinación o un complejo organometálico de Cr(II) o Cr(III).

3. La composición de catalizador de la reivindicación 1 o 2, en la que el compuesto de cromo comprende acetilacetato de Cr(III), octanoato de Cr(III), $CrCl_3$ (tetrahydrofurano)₃, 2-etilhexanoato de Cr(III), hexacarbonilo de cromo, cloruro de Cr(III), benceno(tricarbonil)-cromo o una combinación que comprende, al menos, uno de los anteriores.

4. La composición de catalizador de una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son cada uno, independientemente, hidrógeno, cloro, metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, n-hexilo o fenilo.

5. La composición de catalizador de una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el activador o co-catalizador comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isopropilaluminio, tri-isobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metilaluminoxano, preferentemente metilaluminoxano modificado, más preferentemente MMAO-3A o una combinación que comprende, al menos, uno de los anteriores.

6. La composición de catalizador de una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el ligando comprende



o una combinación que comprende, al menos, uno de los anteriores.

7. La composición de catalizador de una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, además, un disolvente, preferentemente, en la que el disolvente es tolueno, clorobenceno, o-diclorobenceno, bromobenceno, clorociclohexano, clorohexano, múltiples mezclas aromáticas halogenadas o una combinación que comprende, al menos, uno de los anteriores.

8. La composición de catalizador de una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la concentración del compuesto de cromo es de 0,01 a 10 mmol/l, preferentemente de 0,1 a 1,0 mmol/l.

9. La composición de catalizador de una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la relación molar ligando/Cr es de 1,0 a 5,0, preferentemente de 1,0 a 1,5.

10. La composición de catalizador de una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la relación molar Al/Cr es de 1 a 500, preferentemente de 50 a 300.

11. La composición de catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el compuesto de cromo es acetilacetonato de Cr(III); el ligando NPNP es Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et; y el activador o co-catalizador es MMAO-3A.
- 5 12. Un proceso para la oligomerización de etileno, que comprende poner en contacto etileno con la composición de catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en condiciones de oligomerización de etileno eficaces para producir 1-hexeno o 1-octeno.
- 10 13. El proceso de la reivindicación 12, en el que la puesta en contacto es a una presión de 1 MPa (10 bar) a 10 MPa (100 bar), preferentemente de 2 MPa (20 bar) a 7 MPa (70 bar); la puesta en contacto es a una temperatura de 30 °C a 100 °C, preferentemente de 40 °C a 70 °C; y el tiempo de residencia medio es de 10 minutos a 20 horas.
- 15 14. El proceso de la reivindicación 12 o 13, en el que la relación en peso de 1-hexeno a 1-octeno está en el intervalo de 0,1 a 10, preferentemente de 0,2 a 8.
- 15 15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la selectividad para 1-hexeno es al menos de aproximadamente el 90 % dentro de una fracción de olefina C6 o la selectividad para 1-octeno es al menos de aproximadamente el 90 % dentro de una fracción de olefina C8.