

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 293**

51 Int. Cl.:

C07C 2/08 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2010 E 10771818 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2488473**

54 Título: **Separación de los componentes de una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye etileno**

30 Prioridad:

16.10.2009 ZA 200907265

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

11.03.2014

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED
(100.0%)**

**1 Sturdee Avenue
Rosebank 2196 Johannesburg, ZA**

72 Inventor/es:

**GILDENHUYS, JOHANNES, JOCHEMUS;
STONE, ANDREW, KENNETH y
REVELT, WILLIAM, FRANCIS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 447 293 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

Separación de los componentes de una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye etileno

Esta invención se refiere a la separación de componentes de una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye etileno. En particular, la invención se refiere a un método para separar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye componentes en una pluralidad de fases y etileno, y a un procedimiento de oligomerización de etileno que incluye dicho método de separación.

La destilación es el método seleccionado en muchos métodos para separar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples en diferentes fracciones. Cuando la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples incluye sólidos, tanto fundidos, como disueltos o no disueltos, tal como polímeros y ceras, no es deseable alimentar la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples a bandejas de destilación, ya que los sólidos pueden bloquear las bandejas. Un ejemplo de dicha corriente hidrocarbonada de componentes múltiples es la corriente de producto oligomérico obtenida en la oligomerización de una corriente olefínica. Por tanto, sería deseable disponer de un método eficiente y económico para separar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples, que pueda incluir sólidos.

La patente GB 1019411 describe un método para preparar alfa-olefinas a partir de etileno usando un catalizador de triálquil aluminio o de dialquil aluminio hidruro. Para separar etileno y otras olefinas volátiles de las olefinas más pesadas se usa una cámara de evaporación súbita a baja presión seguida de columnas de fraccionamiento. No se indica la temperatura a la que opera la cámara de evaporación súbita a baja presión. El etileno separado es recirculado sin ninguna separación adicional.

La solicitud de patente US 3.789.081 también describe un método para preparar catalíticamente olefinas a partir de etileno. Este método emplea tandems de evaporación súbita que operan a presiones y temperaturas relativamente bajas para separar las olefinas más ligeras, que incluyen etileno, de las olefinas más pesadas, seguido de una etapa de trans-alkilación. El etileno separado es recirculado sin ninguna separación adicional.

Según un aspecto de la invención, se proporciona un método para separar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye etileno y otros componentes, estando presentes al menos parte de los componentes en una pluralidad de fases, dicho método incluye:

en una primera etapa de evaporación súbita, someter a evaporación súbita una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples, desde una presión elevada (es decir, una presión superior a 18 bar(a)) y a una temperatura de más de 180°C, hasta una presión en el intervalo de 10 – 18 bar(a), lo que produce una primera corriente de vapor que contiene etileno a una presión en el intervalo de 10 – 18 bar(a) y una corriente multi-fase que incluye algo de etileno;

en una segunda etapa de evaporación súbita, someter a evaporación súbita a la corriente multi-fase hasta una presión inferior a 6 bar(a), produciendo una segunda corriente de vapor a una presión inferior a 6 bar(a) y una corriente de fondo;

retirar la primera corriente de vapor que contiene etileno de la primera etapa de evaporación súbita y la segunda corriente de vapor de la segunda etapa de evaporación súbita;

separar al menos una porción del etileno procedente de la primera corriente de vapor que contiene etileno sometiendo a la primera corriente de vapor que contiene etileno a al menos una etapa de recuperación de etileno que produzca una corriente rica en etileno y una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno; y

En al menos una realización de la invención, el método incluye recalentar la corriente multi-fase procedente de la primera etapa de evaporación súbita antes de someter a evaporación súbita la corriente multi-fase de la segunda etapa de evaporación súbita.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método de oligomerización de etileno, método que incluye:

en una etapa de oligomerización, oligomerizar etileno y retirar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples de diferentes fases que incluye producto oligomérico, producto polimérico y etileno sin reaccionar;

calentar la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples hasta una temperatura en exceso de 180°C;

separar la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples según un método de separación como el descrito anteriormente en la presente memoria, produciendo dicha corriente de vapor que contiene etileno; y

alimentar la primera corriente de vapor que contiene etileno a una etapa de recuperación de etileno que produzca una corriente rica en etileno y una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno, que incluya el producto oligomérico y/o polimérico.

5 El método puede incluir la etapa de recuperar energía de la primera corriente de vapor que contiene etileno mediante intercambio de calor, una corriente adicional del método una corriente de servicio. Típicamente, la primera corriente de vapor que contiene etileno se condensa al menos parcialmente durante dicha etapa de intercambio de calor.

La corriente multi-fase puede ser predominantemente una corriente líquida que incluya sólidos, y opcionalmente gas atrapado.

10 En esta especificación, el término “sólidos” pretende incluir materiales tales como polietileno, ceras, catalizadores y productos de desactivación de los catalizadores, tanto fundidos, como parcialmente fundidos o disueltos en las condiciones del método de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples. Además, en esta especificación el término “condensar” incluye un cambio de fase de gas a líquido, y el término “comprimir” no incluye un cambio de fase.

15 La corriente multi-fase preferiblemente es sometida a destilación súbita en la segunda etapa de evaporación súbita hasta una presión de entre aproximadamente 1 bar(a) y aproximadamente 6 bar(a), más preferiblemente entre aproximadamente 2 bar(a) y aproximadamente 5 bar(a), p. ej. entre aproximadamente 2 bar(a) y aproximadamente 4 bar(a). Sin embargo, en algunas realizaciones de la invención, se puede usar una presión manométrica negativa, es decir una presión subatmosférica, para la segunda etapa de evaporación súbita.

20 Preferiblemente, en la primera etapa de evaporación súbita, la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples es sometida a destilación súbita desde una temperatura elevada de al menos 185°C, preferiblemente una temperatura elevada de al menos 190°C, más preferiblemente una temperatura elevada de al menos 195°C, y una presión elevada de más de 30 bar(a). Por tanto, la primera corriente de vapor que contiene etileno típicamente está definiendo un mayor caudal másico de etileno y se encuentra a una presión mayor que la segunda corriente de vapor.

25 Típicamente, en la primera etapa de evaporación súbita la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples es sometida a destilación súbita hasta una temperatura de al menos 120°C, preferiblemente de al menos 150°C, más preferiblemente de al menos 170°C, p. ej., entre 175°C y 190°C.

30 La presión elevada puede estar entre 30 bar(a) y 50 bar(a), preferiblemente entre 40 bar(a) y 50 bar(a), más preferiblemente entre 46 bar(a) y 50 bar(a).

35 Típicamente, la etapa de recuperación de etileno emplea al menos una columna de destilación. La etapa de recuperación de etileno, y en particular dicha columna de destilación, puede operarse a la misma presión que la primera etapa de evaporación súbita, restando cualquier pérdida de carga provocada por el equipamiento que participe en el método. Por lo tanto, la etapa de recuperación de etileno, y en particular dicha columna de destilación, puede operar a una presión en el intervalo de 10 – 18 bar(a), preferiblemente 10 – 15 bar(a).

La primera corriente de vapor que contiene etileno típicamente no se recomprime antes de ser alimentada a la etapa de recuperación de etileno, si no que preferiblemente es condensada, al menos parcialmente, antes de ser alimentada a la etapa de recuperación de etileno.

40 El método según el segundo aspecto de la invención puede incluir la etapa adicional de recircular la corriente enriquecida en etileno a la etapa de oligomerización.

La corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno puede incluir un disolvente para un catalizador de oligomerización de etileno.

45 El método puede incluir combinar la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno procedente de la etapa de recuperación de etileno y la segunda corriente de vapor procedente de la segunda etapa de evaporación súbita. Típicamente, la presión de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno se lleva de esta manera a la presión de la segunda corriente de vapor.

El método puede incluir la recuperación del disolvente de las corrientes combinadas de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno procedentes de la etapa de recuperación de etileno y de la segunda corriente de vapor procedente de la segunda etapa de evaporación súbita, p. ej. mediante destilación.

50 El método según el primer aspecto de la invención puede incluir calentar la mezcla de hidrocarburos de componentes múltiples hasta una temperatura deseada antes de someter a evaporación súbita a la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples en la primera etapa de evaporación súbita.

El calentamiento de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples puede efectuarse en un cambiador de calor, por ejemplo usando vapor de alta presión o aceite caliente. Alternativamente, o adicionalmente, la calefacción de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples puede efectuarse por calentamiento o mezcla de contacto directo con una corriente de método caliente, produciendo una corriente combinada que a continuación es sometida a destilación súbita en la primera etapa de evaporación súbita.

En al menos una realización de la invención, al menos parte del calor de la calefacción de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples es proporcionado por la primera corriente de vapor que contiene etileno.

La corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno procedente de la etapa de recuperación de etileno puede incluir 1-hexeno, 1-octeno y 1-buteno. La corriente hidrocarbonada de componentes múltiples también puede incluir sub-productos cíclicos, disolvente alifático o aromático, etano, cantidades muy pequeñas, o nulas, de metano, y polímero(s). La mayor parte del metano y del etano en realidad se encuentra en la primera corriente de vapor que contiene etileno.

En la etapa de oligomerización, preferiblemente el etileno es oligomerizado a una presión elevada de al menos 30 bar(a) y a una temperatura elevada, típicamente de al menos 40°C. La presión elevada puede estar entre aproximadamente 30 bar(a) y aproximadamente 50 bar(a), preferiblemente entre aproximadamente 40 bar(a) y aproximadamente 50 bar(a). La temperatura elevada de la etapa de oligomerización se encuentra típicamente entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 80°C, p. ej. aproximadamente 60°C.

En una realización de la invención, el método según el segundo aspecto de la invención es un método de oligomerización de etileno de intervalo amplio, que emplea un sistema catalítico y que produce una distribución de olefinas tipo Schulz Flory ó Poisson. Las olefinas procedentes de dicho método tienen aplicación como materia prima para detergentes, alcoholes plastificantes, alquilbencenos lineales y como monómeros para la producción de polietileno. Los ejemplos no limitativos de dichos sistemas catalíticos son sistemas basados en níquel que portan ligandos de α -diimina y que están activados por un co-catalizador de haluro de dialquil aluminio (p.ej. como se describe en la solicitud de patente WO 0010945), o sistemas basados en níquel que tienen ligandos quelantes tales como ácido 2-difenil fosfinbenzoico en combinación con un agente reductor de borohidruro (p.ej. como se describe en la solicitud de patente US 3676523). También es posible usar catalizadores de trialkil aluminio para la producción de un amplio abanico de alfa olefinas.

En una realización adicional de la invención, el método según el segundo aspecto de la invención es predominantemente un método de trimerización de etileno. La trimerización de etileno a 1-hexeno es una operación comercial significativa. Además de su uso como producto químico específico, el 1-hexeno se usa ampliamente en métodos de polimerización tanto como monómero como co-monómero. Los ejemplos no limitativos de sistemas catalíticos de trimerización de etileno se proporcionan en una revisión de Dixon, J.T., Green, M.J., Hess, F.M. y Morgan, D.H., *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, 689, 3641-3668. Unos pocos ejemplos incluyen el sistema de Phillips Cr/pirolide/TEA, el sistema del Dutch Polymer Institute Ti/Cp sustituido con bencilo/MAO, el sistema de BP Cr/o-metoxifenilPNP/MAO y el sistema de Sasol Cr/SNS/MAO y los sistemas Cr/o-alkilfenilPNP/MAO. También se han publicado ejemplos de sistemas catalíticos sin ligandos basados en tántalo, Arteaga-Muller, R., Tsurugi, H., Saito, T., Yanagawa, M., Oda, S. y Mashima, K., *J.A.C.S Communications*, 2009, 131, 5370-5371.

En otra realización de la invención, el método según el segundo aspecto de la invención predominantemente es un método de tetramerización de etileno. Como en el caso del 1-hexeno descrito anteriormente, también se usa el 1-octeno como co-monómero en la producción de polietileno lineal de baja densidad. Los ejemplos no limitativos de sistemas catalíticos de tetramerización de etileno selectivos incluyen los ubicuos sistemas Cr/PNP/MAO, comenzando por ligandos PNP sin sustituyentes sobre los anillos fenilo unidos a los átomos de P (p.ej. como se describe en la solicitud de patente WO 2004/056479) y aquellos con grupos *p*-metoxi sobre los anillos fenilo (p.ej. como se describe en la solicitud de patente WO 2004/056480). Además de esto, los sistemas PNP que contienen grupos *o*-fluoro en los anillos fenilo se describen en el documento US2008/0242811, y los sistemas PNP que portan átomos donantes colgantes en el ligando de nitrógeno se describen en la solicitud de patente WO2007/088329. En la solicitud de patente US2008/0027188 se discuten los ligandos PNP multi-sitio.

Además de los sistemas Cr/PNP, se pueden usar sistemas de cromo que portan ligandos N,N-bidentados (p.ej. como se describe en la solicitud de patente US 2006/0247399), así como los sistemas que contienen ligandos PPN (p.ej. como se describe en los documentos WO2008/077911 y WO2008/077908). En la solicitud de patente WO2009/006979 se describen ligandos PPNH y PPNP. Finalmente, en los documentos WO2008/088178 y WO2009/022770 se describen sistemas de cromo/PCCP/MAO.

En una realización adicional, el método según el segundo aspecto de la invención es predominantemente un método de trimerización y un método de tetramerización. En otra realización adicional, el método según el segundo aspecto de la invención es un método de tetramerización de etileno combinado con un método de trimerización etileno, o un método de oligomerización de etileno de intervalo amplio, tal como se describe en la solicitud de patente WO 2005/123884. El método puede ser una combinación de un método de tetramerización de etileno y trimerización de etileno como se describe en los documentos WO 2005/123884, WO 2007/057455 y WO 2006/108803. El método

también puede ser un método de oligomerización/polimerización en tándem, tal como se discute en la solicitud de patente WO 2004/056480.

5 En una realización del método según el segundo aspecto de la invención, el catalizador es un catalizador de compuesto metálico de transición disuelto, p.ej. un catalizador de cromo, con un ligando heteroatómico u homoatómico, típicamente usado como activante. Se ha desarrollado una serie de catalizadores de compuestos metálicos de transición para uso en la trimerización o tetramerización de olefinas, p.ej. como se describe en los documentos US 4.668.838; EP 0668105; US 5.750.817; US 6.031.145; US 5.811.618; WO 03/053890; WO 2004/056478; WO 2004/056477; WO 2004/056479; WO 2004/056480; WO 2005/123633 y WO 2007/007272.

10 Algunos de estos catalizadores son selectivos para productos oligoméricos C₆ y C₈, p.ej. 1-hexeno y 1-octeno, y el Solicitante cree que dichos catalizadores serán particularmente ventajosos para ser utilizados con el método según el segundo aspecto de la invención, ya que la producción selectiva de 1-hexeno y 1-octeno a partir de etileno es importante desde el punto de vista comercial.

15 En una realización preferida del método según el segundo aspecto de la invención, el catalizador también incluye uno o más activantes. Dicho activante puede ser un compuesto que genera un catalizador activo cuando el activante se combina con una fuente de metal de transición y un compuesto ligando.

Los activantes adecuados incluyen compuestos de aluminio, compuestos de organoboro, sales orgánicas, tales como bromuro de metil litio y metil magnesio, ácidos y sales inorgánicas, tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio.

20 Los compuestos de aluminio adecuados incluyen compuestos de fórmula Al(R¹)₃ (siendo los tres R¹ iguales o diferentes), en los que cada R¹ es de forma independiente un alquilo C₁-C₁₂, un resto que contenga oxígeno o un haluro, aluminóxanos y compuestos preparados mediante la adición controlada de agua un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Dichos compuestos pueden ser lineales, cíclicos, estructuras o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de aluminio adecuados en forma de activantes de organoaluminio incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tri-*n*-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, isopropóxido de aluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, [Ph₃C][Al{OC(CF₃)₃}], metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxano (iBuAO), alquilaluminóxanos modificados, tales como metilaluminóxano modificado (MMAO) y mezclas de los compuestos mencionados anteriormente.

30 Los ejemplos de compuestos de organoboro adecuados son boroxinas, NaBH₄, trietilborano, tris(pentafluorofenil) borano, trietil tetrakis(pentafluorofenil) borato, dimetilaniilinio tetrakis(pentafluorofenil) borato, tributil borato, dialquilmetilamonio tetrakis(pentafluorofenil) borato, donde alquilo = de C₂ a C₂₂, trialquilamonio tetrakis(pentafluorofenil) borato, donde alquilo = de C₂ a C₂₂, y otros similares. Estos compuestos que contienen boro pueden usarse junto a los compuestos de Al(R¹)₃ discutidos antes.

35 El activante también puede ser, o contener, un compuesto que actúe como agente reductor u oxidante, tal como metal sodio o cinc, o hidrógeno u oxígeno.

40 En esta especificación, el término "aluminóxanos" se usa para indicar un compuesto representado por las fórmulas generales (R^a-Al-O)_n y R^b(R^c-Al-O)_n-AlR^d₂ donde R^a, R^b, R^c y R^d son de forma independiente un radical alquilo o haloalquilo C₁-C₃₀, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, 2-metil-propilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, hexilo, isohexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, iso-octilo, 2-etil-hexilo, decilo, 2-fenil-propilo, 2-(4-fluorofenil)-propilo, 2,3-dimetil-butilo, 2,4,4-trimetil-pentilo y dodecilo; y n tiene un valor entre 2 y 50. Preferiblemente, n es al menos 4.

El activante puede seleccionarse de alquilaluminóxanos tales como metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano de elevada estabilidad (MAO HS), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxano (iBuAO), así como alquilaluminóxanos modificados tales como metilaluminóxano modificado (MMAO).

45 La fuente de metal de transición y el aluminóxano pueden combinarse en proporciones para proporcionar relaciones molares de Al/metal de transición de aproximadamente 1:1 a 10.000:1, preferiblemente de aproximadamente 1:1 a 1.000:1, y más preferiblemente de 1:1 A 500:1.

El método según el segundo aspecto de la invención puede incluir la etapa de añadir al sistema catalítico un compuesto de trialquilaluminio en cantidades entre 0,01 y 1000 moles por mol de alquilaluminóxano.

50

En una realización del método según el segundo aspecto de la invención, el catalizador de oligomerización incluye una combinación de

- i) una fuente de Cr; y
- ii) un compuesto ligando de la fórmula



donde: X^1 y X^2 se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en N, P, As, Sb, Bi, O, S y Se;

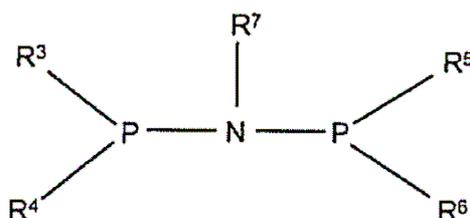
Y es un grupo de unión entre X^1 y X^2 ;

m y n son de forma independiente 0, 1 o un número entero mayor; y

R^1 y R^2 son de forma independiente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 igual o diferente cuando $m > 1$, y siendo R^2 igual o diferente cuando $n > 1$.

En esta especificación un grupo heterohidrocarbilo es un grupo hidrocarbilo que incluye al menos un heteroátomo (que no es H ó C), y un compuesto orgánico que se une a uno o más restos adicionales a través de uno o más átomos de carbono del compuesto orgánico y/o uno o más heteroátomos del compuesto orgánico. Los grupos organoheterilo y los grupos organilo (que incluyen al menos un heteroátomo) son ejemplos de grupos heterohidrocarbonilo.

Preferiblemente el compuesto ligando tiene la siguiente fórmula



siendo R^3 y R^7 como se ha definido anteriormente.

Preferiblemente, cada uno de R^3 a R^6 es un alquilo (preferiblemente metilo, etilo o isopropilo) o aromático (preferiblemente fenilo o fenilo sustituido).

Los ejemplos no limitantes del compuesto ligando son:

(fenil)₂PN(metil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(etil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(propil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(butil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(pentil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(hexil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(heptil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(octil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(nonil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(decil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(ciclopropil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ciclobutil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(ciclopentil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ciclohexil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(cicloheptil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ciclooctil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(ciclododecil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ciclododecil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(isobutil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(secbutil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(tercbutil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(neopentil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1,2-dimetil-propil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(alil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(metilheptil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1,5-dimetil-heptil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(2-etilhexil)P(fenil)₂;

- (fenil)₂PN(adamantil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(adamantimetil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(3-trimetoxisilano-propil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(indanil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(ciclohexiletil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(ciclohexanometil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(bencil)P(fenil)₂;
5 (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((4-metoxi)-fenil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((3-metoxi)-fenil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((2-metoxi)-fenil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((4-t-butil)-fenil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((4-nitro)-fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1-naftil)P(fenil)₂;
10 (fenil)₂PN(2-naftil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(4-piridil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(3-(N-morfolin)-propil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(2-naftil-etil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1-naftilmetil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(difenilmetil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(1,2-difenil-etil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(feniletil)P(fenil)₂;
15 (fenil)₂PN((2-metil)fenil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((3-metil)fenil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((4-metil)fenil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((2,6-dimetil)fenil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((2-etil)-fenil)P(fenil)₂;
20 (fenil)₂PN(1,2,3,4-tetrahidronaftil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((2-metil)ciclohexil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((3-metil)ciclohexil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((4-metil)ciclohexil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((2-etil)ciclohexil)P(fenil)₂;
25 (fenil)₂PN((2-isopropil)ciclohexil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((2,6-dimetil)ciclohexil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(exo-2-norbornanil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopinocanfeil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(dimetilamino)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ftalimido)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(pirrolil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(trimetilsilil)P(fenil)₂;
30 (fenil)₂PN(dimetilerc-butilsilil)P(fenil)₂;
[(fenil)₂P]₂N(1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metilen)N[P(fenil)₂]₂;
[(fenil)₂P]₂N(1,6-hexilen)N[P(fenil)₂]₂;
(2,2',2''-trietilamino)[N[P(fenil)₂]₃; (4-bifenil)PN(metil)P(4-bifenil)₂;
(2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftil)₂;
35 (4-metilfenil)₂PN(metil)P(4-metilfenil)₂;
(3-metilfenil)₂PN(metil)P(3-metilfenil)₂;

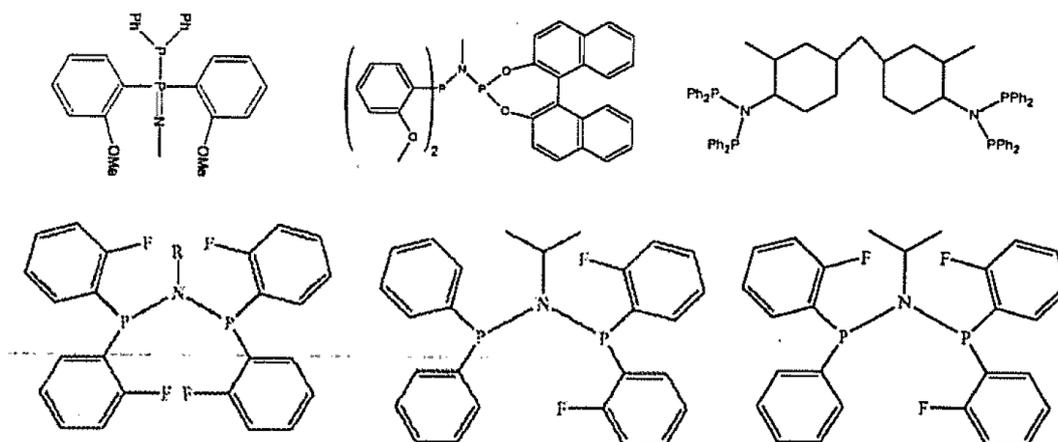
- (2-naftil)₂PN(metil)P(fenil)₂;
- (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(2-naftil)(fenil);
- (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftil)(fenil);
- (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(fenil)₂;
- 5 (2-metilfenil)₂PN(metil)P(2-metilfenil)₂;
- (2-etilfenil)₂PN(metil)P(2-etilfenil)₂;
- (2-isopropilfenil)₂PN(metil)P(2-isopropilfenil)₂;
- (2-metilfenil)₂PN(etil)P(2-metilfenil)₂;
- (2-metilfenil)₂PN(metil)P(2-metilfenil)(fenil);
- 10 (2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metilfenil)(fenil);
- (2-metilfenil)₂PN(metil)P(fenil)₂;
- (2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂;
- (etil)₂PN(metil)P(etil)₂; (etil)₂PN(isopropil)P(etil)₂;
- (etil)₂PN(tercbutil)P(etil)₂; (metil)₂PN(isopropil)P(metil)₂;
- 15 (isopropil)₂PN(metil)P(isopropil)₂; (etil)₂PN(isopropil)P(etil)(fenil);
- (etil)(fenil)PN(isopropil)P(etil)(fenil); (etil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂;
- (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂;
- (2-tiofenoil)₂PN(isopropil)P(2-tiofenoil)₂;
- (difenilfosfonite)N(isopropil)(difenilfosfonite);
- 20 (dibenzotiafosfonina)N(isopropil)(dibenzotiafosfonina);
- (dibenzooxafosfonina)N(isopropil)(dibenzooxafosfonina);
- (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(etil)N(etil)P(fenil)₂;
- (fenil)₂PN(fenil)N(fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopropil)N(isopropil)P(fenil)₂;
- (fenil)₂PN(isopropil)N(metil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopropil)N(metil)P(fenil)₂;
- 25 (4-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metilfenil)₂;
- (3-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(3-metilfenil)₂;
- (2-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-metilfenil)₂;
- (2-etilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-etilfenil)₂;
- (2-isopropilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-isopropilfenil)₂;
- 30 (2-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-metilfenil)(fenil);
- (2-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂; (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(etil)₂;
- (metil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(metil)₂; (isopropil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(isopropil)₂;
- (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(etil)(fenil);
- (etil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(etil)(fenil);
- 35 (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂; (etil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂;
- (2-tiofenoil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-tiofenoil)₂;

- (2-naftil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-naftil)₂;
 (4-bifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-bifenil)₂; (fenil)₂P-1,8-naftil-P(fenil)₂; (fenil)₂P-9,10-fenantreno-P(fenil)₂;
 (fenil)₂P-4,5-fenantreno-P(fenil)₂; (fenil)₂P-C(CH₃)-P(fenil)₂; (fenil)₂P-C(CH₂)₂-P(fenil)₂; (fenil)₂P-1,2-benceno-
 P(fenil)₂;
- 5 (4-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metilfenil)₂;
 (3-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(3-metilfenil)₂;
 (2-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(2-metilfenil)₂;
 (2-etilfenil)₂P-1,2-benceno-P(2-etilfenil)₂;
 (2-isopropilfenil)₂P-1,2-benceno-P(2-isopropilfenil)₂;
- 10 (2-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(2-metilfenil)(fenil);
 (2-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(fenil)₂; (etil)₂P-1,2-benceno-P(etil)₂;
 (metil)₂P-1,2-benceno-P(metil)₂; (isopropil)₂P-1,2-benceno-P(isopropil)₂;
 (etil)₂P-1,2-benceno-P(etil)(fenil);
 (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(etil)(fenil);
- 15 (etil)₂P-1,2-benceno-P(fenil)₂; (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(fenil)₂;
 (2-tiofenil)₂P-1,2-benceno-P(2-tiofenil)₂;
 (2-naftil)₂P-1,2-benceno-P(2-naftil)₂;
 (4-bifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-bifenil)₂; (fenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂;
 (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)₂;
- 20 (3-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(3-metilfenil)₂;
 (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)(fenil);
 (4-metilfenil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)(fenil);
 (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂;
 (4-metilfenil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(fenil)₂;
- 25 (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-metilfenil)₂;
 (2-etilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-etilfenil)₂;
 (2-isopropilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-isopropilfenil)₂;
 (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-metilfenil)(fenil);
 (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (etil)₂P-CH₂CH₂-P(etil)₂;
- 30 (metil)₂P-CH₂CH₂-P(metil)₂; (isopropil)₂P-CH₂CH₂-P(isopropil)₂;
 (etil)₂P-CH₂CH₂-P(etil)(fenil); (etil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(etil)(fenil);
 (etil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (etil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(fenil)₂;
 (2-tiofenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-tiofenil)₂; (fenil)₂PB(fenil)-P(fenil)₂;
 (fenil)₂PP(fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PSi(fenil)P(fenil)₂;
- 35 (fenil)₂AsN(isopropil)As(fenil)₂; (fenil)₂SN(isopropil)S(fenil);
 (fenil)₂PN(isopropil)S(fenil); (fenil)₂PN(isopropil)As(fenil)₂;
 (fenil)₂PN(isopropil)P(=O)(fenil)₂; (fenil)₂P(=O)N(isopropil)P(=O)(fenil)₂;

- (fenil)₂PN(isopropil)P(=S)(fenil)₂; (fenil)₂P(=S)N(isopropil)P(=S)(fenil)₂;
(fenil)₂P(=O)N(isopropil)P(=S)(fenil)₂;
(4-trifluorometilfenil)₂PN(isopropil)P(4-trifluorometilfenil)₂;
(4-clorofenil)₂PN(isopropil)P(4-clorofenil)₂;
5 (4-metoxifenil)₂PN(metil)P(4-metoxifenil)₂;
(4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(4-metoxifenil)₂;
(3-metoxifenil)₂PN(metil)P(3-metoxifenil)₂;
(4-metoxifenil)₂PN(metil)P(4-metoxifenil)(fenil);
(4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenil);
10 (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂;
(4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(4-fenil)₂;
(4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)₂;
(3-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(3-metoxifenil)₂;
(4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)(fenil);
15 (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)(fenil);
(4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂;
(4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂;
(4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)₂;
(3-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(3-metoxifenil)₂;
20 (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenil);
(4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenil);
(4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(fenil)₂;
(4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benceno-P(fenil)₂;
(3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)₂;
25 (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil);
(3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil);
(3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil);
(3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil);
(3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
30 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
(4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)₂;
(4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil);
(4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil);
(4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil);
35 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil);
(4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;

- (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂PN(etil)P(2-metoxifenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂PN(fenil)P(2-metoxifenil)₂;
- 5 (2-metoxifenil)₂PN(metil)N(metil)P(2-metoxifenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂P(CH₂)P(2-metoxifenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)₂;
- tri(2-metoxifenil)fosfano; tri(2-metoximetoxifenil)fosfano;
- (2-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- 10 (2-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- (2-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂;
- (2-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- 15 (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(fenil)₂;
- (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)₂;
- (2-etoxifenil)₂PN(metil)P(2-etoxifenil)₂;
- (2-isopropoxifenil)₂PN(metil)P(2-isopropoxifenil)₂;
- (2-hidroxifenil)₂PN(metil)P(2-hidroxifenil)₂;
- 20 (2-nitrofenil)₂PN(metil)P(2-nitrofenil)₂;
- (2-(dimetilamino)fenil)₂PN(metil)P(2-(dimetilamino)fenil)₂;
- (2,3-dimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,3-dimetoxifenil)₂;
- (2,4-dimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,4-dimetoxifenil)₂;
- (2,6-dimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,6-dimetoxifenil)₂;
- 25 (2,4,6-trimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,4,6-trimetoxifenil)₂;
- (2-metoxifenil)(2-metilfenil)PN(metil)P(2-metilfenil)₂;
- (2-metoximetoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoximetoxifenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- 30 (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(fenil)₂;
- (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-metoxifenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(2-metoxifenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)₂;
- 35 (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil);
- (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil);

- (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil);
 (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil);
 (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
 (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- 5 (2-etoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)₂;
 (2-etoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil);
 (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil);
 (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil);
 (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil);
- 10 (2-etoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
 (2-etoxifenil)(fenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
 (2-isopropoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)₂;
 (2-isopropoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil);
 (2-isopropoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil);
- 15 (2-isopropoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil);
 (2-isopropoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil);
 (2-isopropoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
 (2-isopropoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
 (fenil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(fenil)₂; (etil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(etil)₂;
- 20 (fenil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(etil)₂; (fenil)(etil)PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(fenil)₂;
 (fenil)SCH₂CH₂NHCH₂CH₂S(fenil); (etil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(etil)₂;
 (decil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(decil)₂; (fenil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂S(etil);
 (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenil)CH₂CH₂P(fenil)₂; y
 (fenil)₂PCH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂P(fenil)₂.
- 25 (2-fluorofenil)₂PN(isopropil)P(2-fluorofenil)₂; Ph₂PN(Me)P(2-metoxifenil)₂;
 (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)NH(isopropil);
 (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)N(fenil)H; (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)N(*t*-butil)H;
 (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)N(CH(CH₃)(fenil))H; (fenil)₂PN(CH₂)(2-metoxifenil)P(fenil)₂;
 (fenil)₂PN(CH₂)₂(2-metoxifenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(CH₂)₃(2-metoxifenil)P(fenil)₂.



Los sistemas de ligando adecuados también pueden incluir mezclas de los ligandos mencionados anteriormente.

El compuesto ligando puede incluir un resto polimérico para hacer que el producto de la reacción de la fuente de metal de transición y dicho compuesto ligando sea soluble a mayores temperaturas e insoluble a temperaturas más bajas, p.ej. 25°C. Esta estrategia puede facilitar la recuperación del complejo de la mezcla de reacción para su reutilización y se ha usado para otro catalizador descrito por D.E. Bergbreiter et al., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 177-179. De forma similar, estos catalizadores de metal de transición también pueden ser inmovilizados a través del compuesto ligando a una estructura de sílice, gel de sílice, polisiloxano o alúmina, tal como han demostrado, por ejemplo, C. Yuanyin et al., Chinese J. React. Pol., 1992, 1(2), 152-159 para la inmovilización de complejos de platino.

El compuesto ligando puede incluir múltiples unidades de ligando o de derivados del mismo. Los ejemplos no limitantes de dichos ligandos incluyen ligandos dendriméricos, así como ligando en los que se acoplan unidades de ligando individuales a través de uno o más de los grupos R o a través del grupo ligando Y. Más específicamente, aunque sin limitación, los ejemplos de dichos ligandos pueden incluir 1,2-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benceno, 1,4-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benceno, N(CH₂CH₂N(P(fenil)₂)₂)₃, 1,4-di-(P(fenil)N(metil)P(fenil)₂)-benceno, 1,2-di-(N(P(*p*-metoxifenil)₂)₂)-benceno, 1,4-di-(N(P(*p*-metoxifenil)₂)₂)-benceno, N(CH₂CH₂N(P(*p*-metoxifenil)₂)₂)₃ y 1,4-di-(P(*p*-metoxifenil)N(metil)P(*p*-metoxifenil)₂)-benceno.

Los compuestos ligando pueden prepararse usando procedimientos conocidos por el especialista en la técnica y procedimientos que formen parte del estado de la técnica.

La invención se describirá ahora, empleando ejemplos no limitantes, en referencia a las figuras esquemáticas acompañantes, en las que

Figura 1: muestra una realización de un método según la invención para separar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye etileno y otros componentes estando al menos parte de los componentes presentes en una pluralidad de fases; y

Figura 2: muestra otra realización de un método según la invención para separar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye etileno y otros componentes estando al menos parte de los componentes presentes en una pluralidad de fases.

Siguiendo la Figura 1 de las ilustraciones, el número de referencia 8 indica de forma general un método según la invención para separar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye etileno y otros componentes, estando al menos parte de los componentes presentes en una pluralidad de fases. Dicho método 8 puede incorporarse a un método de oligomerización de etileno (no mostrado), que incluiría una etapa de oligomerización en la que se produce una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples, el método de separación 8 en el que los componentes de la corriente de componentes múltiples son separados y en la que se recupera etileno, y otras etapas de método adicionales, que pueden ser completamente convencionales y conocidas para los especialistas en la técnica.

El método de separación 8 incluye un primer tambor flash 16, un segundo tambor flash 20 y un sistema desvolatilizador 22. El método de separación 8 incluye además una sección de recuperación de etileno 26.

En la etapa de oligomerización del método de oligomerización de etileno se usa, con etileno, un sistema catalítico disuelto que incluye una fuente de metal de transición, opcionalmente un compuesto ligando, un disolvente y opcionalmente un activante del catalizador. En particular, el sistema catalítico incluye un catalizador de trimerización o de tetramerización como el descrito en la presente memoria, un disolvente alifático y un activante de aluminóxano como el descrito en la presente memoria.

La etapa de oligomerización del método de oligomerización de etileno con el sistema catalítico particular produce principalmente 1-hexeno y 1-octeno a partir de etileno. En otras palabras, en el reactor se produce principalmente trimerización y tetramerización de etileno. De la etapa de oligomerización de etileno se extrae una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples y multifásica que incluye 1-octeno, etano, metano, 1-buteno, 1-hexeno, hidrógeno, sólidos y disolvente, así como etileno sin reaccionar, y es conducida a través de una línea de flujo 10.1 hasta el método de separación 8. La corriente hidrocarbonada de componentes múltiples y multifásica típicamente se encuentra a una temperatura de aproximadamente 60°C y a una presión de aproximadamente 48 bar(a).

En el método de separación 8, la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples y multifásica de la línea de flujo 10.1 se calienta en un intercambiador de calor 12 y a continuación se alimenta a través de una línea de flujo 12.1 a un calentador de vapor de alta presión 14 donde la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica es calentada hasta una temperatura de aproximadamente 220°C (usando vapor de 42 bar o vapor de alta presión). La corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica se somete a destilación súbita a través de una válvula (no mostrada) hasta una presión que habitualmente oscila entre aproximadamente 10 bar(a) y aproximadamente 18 bar(a), más típicamente entre aproximadamente 10 bar(a) y aproximadamente 16 bar(a), y se alimenta a través de una línea de flujo 14.1 al primer tambor flash 16, donde es separada la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica.

El primer tambor flash 16 separa la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica en una primera corriente de vapor que contiene etileno (que incluye por tanto la mayor parte del etileno no reaccionado procedente de la etapa de oligomerización) extraída a través de una línea de flujo 16.1, y una corriente multifásica que predominantemente es líquida pero que incluye componentes sólidos y gaseosos. La corriente multifásica es extraída del primer tambor flash 16 a través de una línea de flujo 16.2.

La presión del tambor flash 16 se determina por consideraciones económicas, teniendo en cuenta las pérdidas de etileno en la corriente multifásica, los costes de recompresión del etileno recuperado, la inversión de capital y los costes de operación, y las limitaciones de temperatura relativas a la ebullición del fondo de la sección de recuperación de etileno 26. No obstante, la presión del tambor flash 16 en la realización ilustrada de la Figura 1 es de 14 bar(a).

Convencionalmente, una corriente tal como la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica es sometida a destilación súbita en una única etapa de método. Esto asegura que el producto se recupere en condiciones menos severas. Sin embargo, la introducción de los dos tambores flash 16, 20, en serie, según la invención, asegura que la primera corriente vapor que contiene etileno procedente del tambor flash 16 y que fluye a través de la línea 16.1 esté a una mayor presión, p.ej. 14 bar(a). Esto tiene el efecto ventajoso de que se requiere una relación de compresión pequeña para recircular el etileno vapor de vuelta a la etapa de oligomerización.

La introducción de la primera etapa de evaporación súbita, por tanto, es para permitir que el etileno sea recirculado de un modo económico.

La corriente multifásica de la línea de flujo 16.2 se vuelve a calentar en un cambiador de calor 18 hasta un intervalo de temperaturas de aproximadamente 220 a 300°C (normalmente usando vapor o aceite caliente) y se somete a destilación súbita a una presión de aproximadamente 2 bar(a) en el segundo tambor flash 20, lo que separa la corriente multifásica en una segunda corriente de vapor extraída a través de la línea de flujo 20.1 y una corriente de fondo que contiene predominantemente sólidos y gases que se extrae a través de la línea de flujo 20.2.

Es importante destacar que el cambiador de calor 14 puede utilizar aceite caliente en lugar de vapor. En tal caso, la temperatura de la corriente multifásica de la línea de flujo 16.2 podría ser suficientemente alta (preferiblemente de al menos 220°C e incluso de hasta 285°C) para los propósitos de la segunda etapa de evaporación súbita, de tal modo que el segundo cambiador de calor 18 no sería necesario.

La corriente de fondo de la línea de flujo 20.2 se alimenta a un sistema desvolatilizador 22 que produce una corriente de sólidos que es extraída por medio de una línea de flujo 22.2 y una corriente de vapor que es extraída por medio de una línea de flujo 22.1. La corriente de vapor de la línea de flujo 22.1 puede llevarse a antorcha, o combinarse con la segunda corriente de vapor de la línea de flujo 20.1 para seguir siendo utilizada en el método 8, o recuperarse por separado. Los sólidos se pueden enviar a una sección de procesamiento de sólidos 24, que por ejemplo puede emplear un peletizador sumergido para peletizar los sólidos.

La primera corriente de vapor que contiene etileno de la línea de flujo 16.1 procedente del primer tambor flash 16 se condensa parcialmente en el cambiador de calor 12 por intercambio de calor con la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica de la línea de flujo 10.1 y a continuación entra en la sección de recuperación de etileno 26 como una corriente parcialmente condensada a través de la línea de flujo 17. La sección de recuperación de etileno 26 emplea típicamente una columna de destilación que opera a una presión de aproximadamente 10 – 18 bar(a), preferiblemente de aproximadamente 10 – 15 bar(a), para generar un vapor rico en etileno extraído por medio de la línea de flujo 26.1 y una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno extraída por medio de la línea de flujo 26.2. El principal objetivo de la sección de recuperación de etileno 26 es

proporcionar una recuperación de etileno requerida predeterminada para ser recirculada de vuelta (a través de la línea de flujo 26.1) a la etapa de oligomerización.

5 La corriente de fondo procedente de la sección de recuperación de etileno 26 (es decir, la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno) incluye producto oligomérico, subproductos y disolvente y es necesario separar el disolvente del producto oligomérico y los subproductos. Se pueden emplear técnicas convencionales de separación conocidas por los especialistas en la técnica para efectuar dicha separación.

10 El método 8, tal cual se muestra, elimina de forma económica sólidos tales como polietileno, ceras, catalizador y productos de desactivación del catalizador, de una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica que incluye etileno y productos oligoméricos deseados. Esto permite que la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica sea sometida a destilación para recuperar el etileno no reaccionado (mejorando con ello la economía del método de oligomerización de etileno) y separar los productos oligoméricos en fracciones deseables.

15 En relación a la Figura 2 de las ilustraciones, se muestra otra realización de un método según la invención para separar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye etileno y otros componentes estando presentes al menos parte de los componentes en una pluralidad de fases, y se indica mediante la referencia numérica 108. En el método 108 de la Figura 2 se usan las mismas referencias numéricas para indicar características iguales o similares a las usadas en la Figura 1 en relación al método 8, a menos que se especifique lo contrario.

20 Al contrario que el método 8, el método 108 incluye una bomba 110 adicional en la línea de flujo 16.2 y la línea de flujo 16.2 se ramifica después de la bomba 110 para unirse a la línea de flujo 10.1. Otras diferencias son que el cambiador de calor 12 del método 108 no se encuentra en la línea de flujo 10.1, y que el cambiador de calor 14 se encuentra en la línea de flujo 16.2, después de la bomba 110.

25 El método 108 es operado de forma similar al método 8, con unos pequeños cambios. En el método 108 la corriente multifásica extraída del primer tambor flash 16 a través de la línea de flujo 16.2 es dirigida primero a la bomba 110, donde la corriente multifásica es bombeada hasta una presión suficiente para superar cualquier pérdida de presión por rozamiento en la línea de flujo 16.2 y en el cambiador de calor 14, para elevar la presión de la línea de flujo 16.2 hasta la presión de la línea de flujo 10.1 (p.ej. 48 bar(a)) de tal modo que donde se unen las líneas de flujo 10.1 y 16.2 las presiones son sustancialmente iguales.

30 En el cambiador de calor 14, la corriente multifásica de la línea de flujo 16.2 procedente del primer tambor flash 16 se calienta hasta una temperatura en exceso de 190°C (p.ej. 199°C) usando vapor de alta presión y una porción de dicha corriente calentada de la línea de flujo 16.2 es combinada con la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica de la línea de flujo 10.1 procedente de una etapa de oligomerización de etileno (no mostrada). El caudal másico de la línea de flujo 16.2 que se une a la línea de flujo 10.1 es aproximadamente diez veces el caudal másico de la línea de flujo 10.1. El caudal y la temperatura de la corriente calentada de la línea de flujo 16.2 son suficientemente elevados para que cuando la corriente calentada de la línea de flujo 16.2 se mezcla con la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples de la línea de flujo 10.1 procedente de una etapa de oligomerización de etileno, da como resultado una temperatura de la corriente combinada que se encuentra típicamente entre 180 y 220°C, p.ej. 190°C. La corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica combinada calentada a aproximadamente 190°C es sometida a destilación súbita a través de una válvula (no mostrada) hasta una presión que normalmente oscila entre aproximadamente 10 bar(a) y aproximadamente 16 bar(a), p.ej. 15.5 bar(a), y a continuación es alimentada al primer tambor flash 16, donde la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica es separada.

35 La porción restante de la corriente multifásica que sale del cambiador de calor 14 y no es recirculada al tambor flash 16 se hace pasar a través de la línea de flujo 16.2 para ser calentada adicionalmente en el cambiador de calor 18, como ocurre en el caso del método 8.

40 El caudal de recirculación de la corriente multifásica al tambor flash 16 y la temperatura de salida del cambiador de calor 14 pueden manipularse para variar la temperatura de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica combinada calentada de la línea de flujo 10.1 al primer tambor flash 16.

45 El primer tambor flash 16 separa la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica en una primera corriente de vapor rica en etileno (que por tanto incluye la mayor parte del etileno no reaccionado en la etapa de oligomerización) extraída por medio de la línea de flujo 16.1, y la corriente multifásica que predominantemente es líquida pero que incluye componentes sólidos y gaseosos. La corriente multifásica se extrae del primer tambor flash 16 por medio de la línea de flujo 16.2, tal como se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

50 Como en el caso del método 8, la presión del tambor flash 16 se determina a partir de consideraciones económicas, teniendo en cuenta la pérdidas de etileno en la corriente multifásica, los costes de recompresión del etileno recuperado, la inversión de capital y los costes de operación, y las restricciones de temperatura en lo que respecta a

los fondos de la sección de recuperación de etileno 26. No obstante, la presión del tambor flash 16 de la realización presentada en la Figura 2 es de 15,5 bar(a).

5 Convencionalmente, como se ha mencionado anteriormente en la presente memoria, una corriente como la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica se somete a destilación súbita en una única etapa de método. Esto asegura que el producto se recupere en condiciones menos severas. Sin embargo, la introducción de los dos tambores flash 16, 20, en serie, según la invención, asegura que la primera corriente de vapor que contiene etileno procedente del primer tambor flash 16, que fluye a través de la línea de flujo 16.1, de forma ventajosa tiene una presión de 15,5 bar(a), lo que significa que sólo se requiere una pequeña relación de compresión a fin de recircular el vapor de etileno de vuelta a la etapa de oligomerización.

10 Como ocurre en el método 8, la introducción de la primera etapa de evaporación súbita permite por tanto que el etileno sea recirculado de un modo económico.

15 La corriente multifásica de la línea de flujo 16.2 es calentada adicionalmente en el cambiador de calor 18 hasta una temperatura de aproximadamente 285°C (típicamente usando aceite caliente) y se somete a destilación súbita hasta una presión de aproximadamente 4 bar(a) en el segundo tambor flash 20 que separa la corriente multifásica en una segunda corriente de vapor extraída por medio de la línea de flujo 20.1 y una corriente de fondo que predominantemente contiene sólidos y gases que es extraída por medio de la línea de flujo 20.2.

20 Es importante destacar que el cambiador de calor 14 también puede emplear aceite caliente en lugar de vapor como medio de transferencia de calor. En dicho caso, la temperatura de la corriente multifásica de las líneas de flujo 16.2 después del cambiador de calor 14 podría ser suficiente elevada para los propósitos de la segunda etapa de evaporación súbita, de tal modo que el cambiador de calor 18 no sería necesario.

La corriente de fondo de la línea de flujo 20.2 del método 108 es tratada del mismo modo que la corriente de fondo de la línea de flujo 20.2 del método 8.

25 La primera corriente de vapor que contiene etileno de la línea de flujo 16.1 procedente del tambor flash 16 se condensa parcialmente en el cambiador de calor 12 por intercambio de calor con condensado de vapor de baja presión, dando lugar a vapor de baja presión, y a continuación entra en la sección de recuperación de etileno 26 en forma de corriente parcialmente condensada a través de la línea de flujo 17. La sección de recuperación de etileno 26 del método 108 opera del mismo modo que la sección de recuperación de etileno 26 del método 8.

30 De forma similar al método 8, el método 108, tal como se muestra, elimina de forma económica sólidos tales como polietileno, ceras, catalizador y productos de desactivación del catalizador, de una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica que va a ser sometida a destilación para recuperar el etileno no reaccionado (mejorando con ello la economía del método de oligomerización de etileno) y para separar los productos oligoméricos en fracciones deseables.

35 El método 8, 108 de la invención, tal como se muestra, asegura la recuperación de etileno a una presión intermedia relativamente alta que es efectiva desde el punto de vista económico. La ruta óptima termodinámicamente sería tomar la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica procedente de una etapa de oligomerización de etileno y someterla a destilación súbita en una única etapa de separación aplicando un flash a la corriente hasta entre 1 y 2 bar(a). De este modo, los productos del reactor se pueden recuperar en condiciones menos severas. Sin embargo, el etileno tendría que volver a ser comprimido hasta la presión del método de oligomerización con una elevada relación de compresión, lo cual es costoso. Para solventar este problema, se introduce una destilación súbita intermedia (es decir, el tambor flash 16) en la que la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples multifásica se somete a destilación súbita a una presión media de tal modo que la mayor parte del etileno es recuperado a una presión de al menos 10 bar(a), p.ej. aproximadamente 14 bar(a) – 16 bar(a) y por lo tanto se requiere una menor relación de compresión para asegurar que el etileno recirculado es alimentado a la etapa de oligomerización a la presión requerida. Además, el método 8, 108 recupera calor que es reintegrado al método. Esto optimiza adicionalmente los costes de operación de método 8, 108.

45

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples que incluye etileno y otros componentes, estando al menos parte de los componentes presentes en una pluralidad de fases, cuyo método incluye:
- 5 en una primera etapa de evaporación súbita, someter a evaporación súbita la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples, desde una presión elevada y una temperatura de más de 180°C hasta una presión en el intervalo de 10 – 18 bar(a), lo que produce una corriente de vapor que contiene etileno a una presión en el intervalo de 10 – 18 bar(a) y una corriente multifásica que incluye algo de etileno;
- 10 en una segunda etapa de evaporación súbita, someter a evaporación súbita la corriente multifásica hasta una presión inferior a 6 bar(a), lo que produce una segunda corriente de vapor a una presión inferior a 6 bar(a) y una corriente de fondo;
- retirar la primera corriente de vapor que contiene etileno de la primera etapa de evaporación súbita y la segunda corriente de vapor de la segunda etapa de evaporación súbita;
- 15 separar al menos una porción del etileno de la primera corriente de vapor que contiene etileno sometiendo la primera corriente de vapor que contiene etileno a al menos una etapa de recuperación de etileno que produce una corriente rica en etileno y una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno; y
- extraer la corriente de fondo de la segunda etapa de evaporación súbita.
2. El método reivindicado en la reivindicación 1, en el que la corriente multifásica es sometida a destilación súbita en la segunda etapa de evaporación súbita hasta una presión de entre 1 bar(a) y 6 bar(a).
- 20 3. El método reivindicado en la reivindicación 1 ó en la reivindicación 2, en el que, en la primera etapa de evaporación súbita, la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples es sometida a destilación súbita desde una temperatura elevada de al menos 185°C y una presión elevada de más de 30 bar(a), teniendo la primera corriente de vapor que contiene etileno un mayor caudal másico de etileno y estando a mayor presión que la segunda corriente de vapor.
- 25 4. El método reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 inclusive, en el que la etapa de recuperación de etileno emplea al menos una columna de destilación que opera a una presión en el intervalo de 10 – 18 bar(a), no siendo recomprimida la primera corriente de vapor que contiene etileno antes de ser alimentada a la etapa de recuperación de etileno, pero siendo condensada al menos parcialmente antes de ser alimentada a la etapa de recuperación de etileno.
- 30 5. El método reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 inclusive, en el que la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno incluye un disolvente para un catalizador de oligomerización de etileno, incluyendo adicionalmente dicho método la combinación de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno procedente de la etapa de recuperación de etileno y la segunda corriente de vapor procedente de la segunda etapa de evaporación súbita y la recuperación del disolvente de las corrientes
- 35 combinadas por medio de destilación.
6. El método reivindicado en la reivindicación 5, en el que la presión de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno se reduce hasta la presión de la segunda corriente de vapor.
7. El método reivindicado en la reivindicación 1 ó en la reivindicación 2, que incluye calentar la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples hasta una temperatura de al menos 180°C antes de someter a evaporación súbita la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples en la primera etapa de evaporación súbita, suministrándose al menos parte del calor necesario para la calefacción de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples a través de la primera corriente de vapor que contiene etileno.
- 40 8. El método reivindicado en la reivindicación 7, en el que la calefacción de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples se realiza por medio de intercambio de calor indirecto con un medio de calefacción o una corriente de método caliente, o mediante calefacción por contacto directo o mezcla con una corriente de método caliente.
- 45 9. Un método de oligomerización de etileno, método que incluye
- en una etapa de oligomerización, oligomerizar etileno y extraer una corriente hidrocarbonada de componentes múltiples de diferentes fases que incluye producto oligomérico, producto polimérico y etileno no reaccionado;
- 50 calentar la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples hasta una temperatura de exceso de 180°C;

separar la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples según un método de separación como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 inclusive, produciendo dicha primera corriente de vapor que contiene etileno; y

5 alimentar la primera corriente de vapor que contiene etileno a dicha etapa de recuperación de etileno, produciendo dicha corriente rica en etileno y dicha corriente hidrocarbonada de componentes múltiples empobrecida en etileno, que incluye productos oligoméricos y/o poliméricos.

10 **10.** El método reivindicado en la reivindicación 9, en el que la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples se calienta hasta una temperatura de al menos 180°C antes de someter a evaporación súbita la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples de la primera etapa de evaporación súbita, proporcionándose al menos parte del calor necesario para la calefacción de la corriente hidrocarbonada de componentes múltiples a través de la primera corriente de vapor que contiene etileno.

11. El método reivindicado en la reivindicación 9 ó en la reivindicación 10, que incluye recircular la corriente rica en etileno a la etapa de oligomerización.

15 **12.** El método reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 inclusive, en el que, en la etapa de oligomerización, el etileno se oligomeriza a una presión elevada de al menos 30 bar(a) y a una temperatura elevada de al menos 40°C.

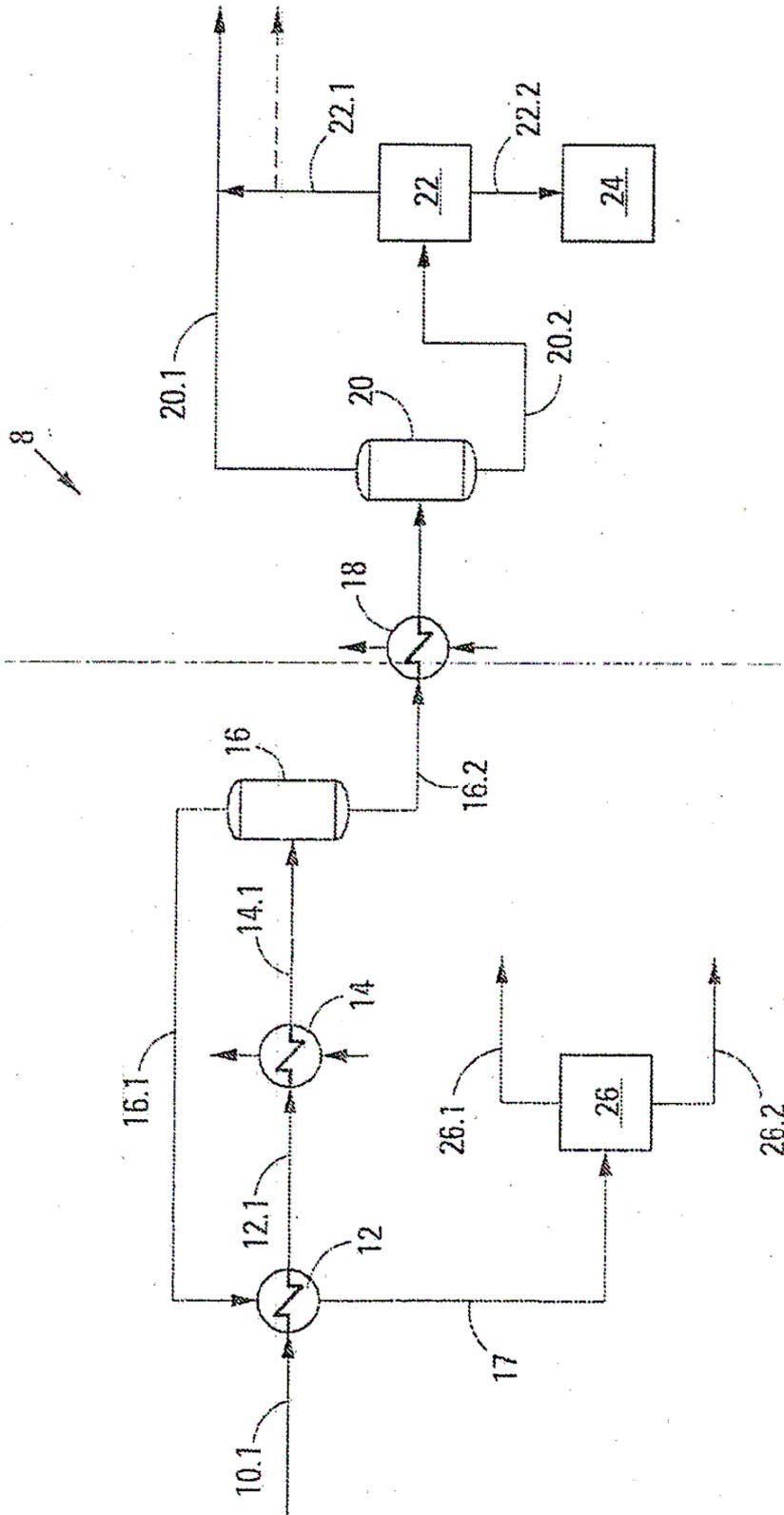


FIG 1

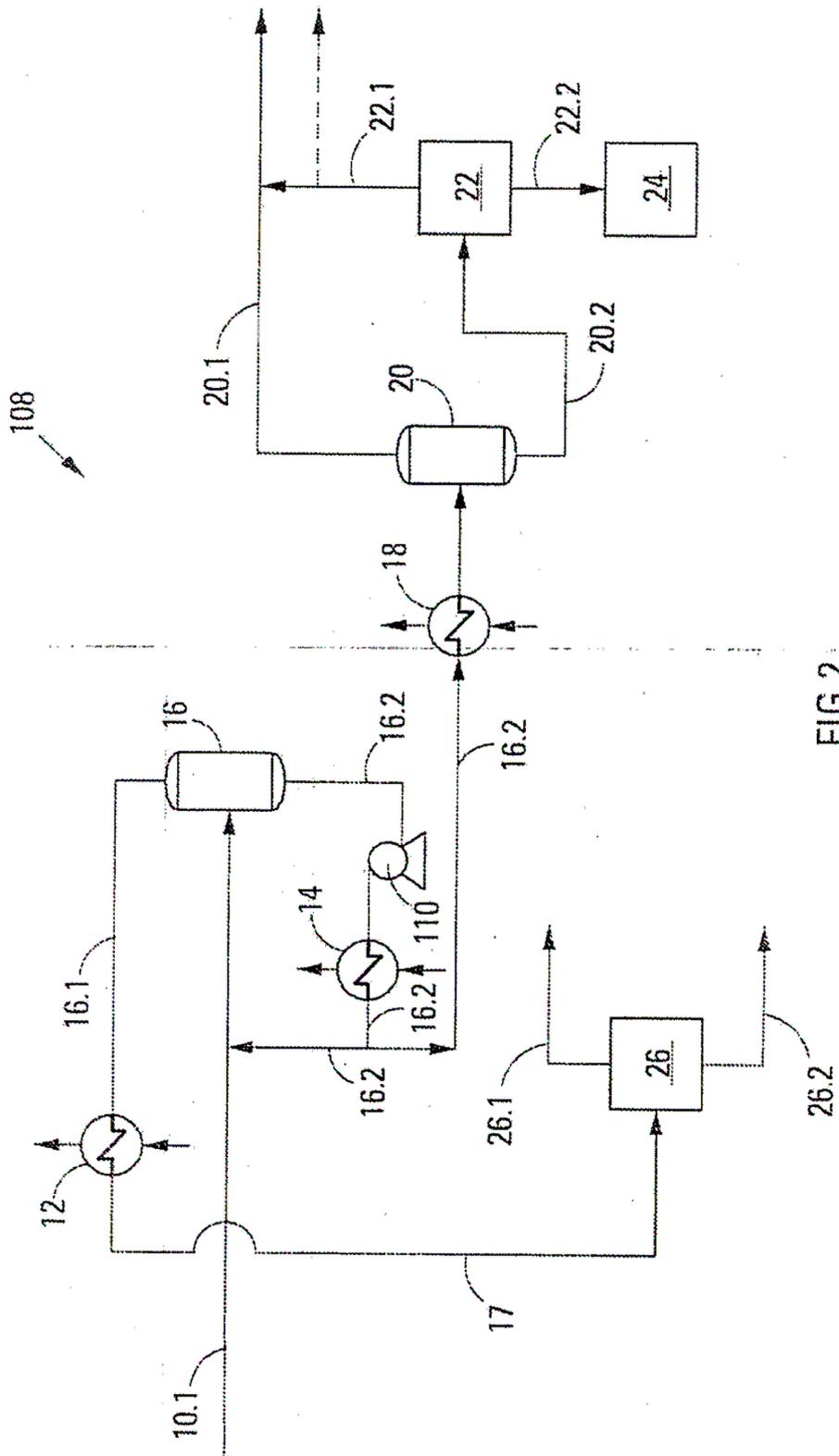


FIG 2