

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 135**

51 Int. Cl.:

**B01D 1/00** (2006.01)

**B01D 3/06** (2006.01)

**C07C 2/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2013 PCT/IB2013/053686**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13168098**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2013 E 13729099 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2846888**

54 Título: **Separación de componentes de una corriente de hidrocarburo multi-componente**

30 Prioridad:

**09.05.2012 ZA 201203386**

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

**29.03.2017**

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**VENTER, DENISE, LOUISETTE;  
BRIGMAN, NATASHA;  
MCKNIGHT, TYRONE;  
BLANN, KEVIN y  
EVANS, STEPHEN, JOHN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 607 135 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 componentes de una corriente de hidrocarburo multi-componente

5 La presente invención se refiere a la separación de componentes de una corriente de hidrocarburo multi-componente que incluye etileno y al menos un polímero. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para separar una corriente de hidrocarburo multi-componente que incluye etileno, al menos un polímero y otros componentes, y a un procedimiento de oligomerización de etileno que incluye este procedimiento de separación.

10 La destilación es el procedimiento elegido para muchos procedimientos para separar una corriente de hidrocarburo multi-componente en diferentes fracciones. Cuando la corriente de hidrocarburo multi-componente incluye sólidos, ya sean fundidos, disueltos o no disueltos, tales como polímeros y ceras, es indeseable alimentar la corriente de hidrocarburo multi-componente sobre bandejas de destilación, puesto que los sólidos pueden bloquear las bandejas. Un ejemplo de tal corriente de hidrocarburo multi-componente es la corriente de producto oligomérico obtenida de la oligomerización de una materia prima olefínica. De esta manera, los procedimientos de polimerización u oligomerización de un hidrocarburo para formar un monómero o comonómero alfa se complican por el hecho de que se forma un subproducto polimérico que reviste las superficies de los equipos de procedimiento, impidiendo el uso de un equipo de transferencia de calor convencional, tal como intercambiadores de calor de carcasa y tubos, e impidiendo el uso de separadores sólido-líquido convencionales para retirar el subproducto polimérico del conjunto de producto líquido que típicamente incluye un producto polimérico u oligómero de monómero o comonómero alfa, un reactante de hidrocarburo no reaccionado y disolvente diluyente.

20 En lugar de implementar un procedimiento de separación por destilación o sólido-líquido, tal como filtración, la corriente de producto oligomérico puede llevarse a evaporación instantánea para separar los componentes más volátiles de la corriente del producto de los componentes menos volátiles de la corriente de producto. Sin embargo, la evaporación instantánea tiene una serie de complicaciones potenciales. Por ejemplo, el potencial de ensuciar cualquier equipo de intercambio de calor usado para calentar la corriente de producto oligomérico antes de la evaporación instantánea en una etapa de evaporación instantánea para asegurar que cualquier polímero está fundido y en solución. Además, puede formarse una solución de polímero no newtoniana altamente viscosa como la corriente pesada de la etapa de evaporación como resultado de la concentración de polímero en la corriente pesada. Para tales soluciones no newtonianas de alta viscosidad con bajos coeficientes de transferencia de calor, se requieren bombas y equipos de intercambio de calor especializados. Tales bombas y equipos de intercambio de calor especializados son caros y, por lo tanto, indeseables. La evaporación instantánea también tiene el potencial de conducir a altas pérdidas de etileno en la corriente pesada.

30 A menudo se usa un disolvente de reacción o disolvente diluyente, es decir, un componente líquido inerte que no toma parte en una reacción de polimerización u oligomerización y que no es necesario para asegurar que tiene lugar la reacción de polimerización u oligomerización, en un procedimiento de polimerización u oligomerización, por ejemplo tetramerización de un hidrocarburo, tal como etileno, para reducir la incorporación secundaria de productos de monómero o comonómero alfa, por ejemplo 1-hexeno o 1-octeno, productos de cadena larga indeseables de menor valor, diluyendo la concentración del producto o productos de reacción primarios. Este disolvente diluyente puede distinguirse de un disolvente catalítico que típicamente se requiere para disolver componentes de un sistema catalítico requerido para el procedimiento de polimerización u oligomerización, aunque es posible que pueda usarse el mismo disolvente como un disolvente catalítico y un disolvente diluyente. La recuperación del disolvente diluyente para su reciclado es energéticamente intensiva, y cualquier procedimiento de oligomerización de etileno debe diseñarse teniendo esto en cuenta.

40 Un disolvente catalítico en un procedimiento para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo para formar un monómero o comonómero alfa es un componente líquido en el que se disuelven uno o más componentes precursores catalíticos (por ejemplo, un precursor de metal activo, ligando o activador catalítico) de manera que facilitan el transporte del catalizador desde un suministro de alimentación de catalizador hasta una fase líquida a granel, en la cual tiene lugar la polimerización u oligomerización.

Sería por tanto deseable un procedimiento eficaz y económico para separar una corriente de hidrocarburo multi-componente, que incluye etileno y al menos un polímero, que puede estar presente como un sólido.

50 De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para separar una corriente de hidrocarburo multi-componente que incluye etileno, al menos un polímero y otros componentes, incluyendo el procedimiento

55 en un primera etapa de evaporación instantánea, evaporar instantáneamente la corriente de hidrocarburo multi-componente desde una presión elevada de más de 30 bar(a) y una temperatura elevada en el intervalo de 150 °C a 185 °C a una presión de evaporación instantánea en un intervalo de 10 bar(a) a 30 bar(a), produciendo un primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno a una presión en el intervalo de 10 bar(a) a 30 bar(a) y un producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea que incluye algo de etileno, dicho al menos un polímero y algo de dichos otros componentes, seleccionándose la presión de evaporación instantánea y la temperatura elevada de la corriente de hidrocarburo multi-componente de manera que el producto de fondo de la

primera etapa de evaporación instantánea tenga una concentración de dicho al menos un polímero de menos del 5 % en masa, para hacer que la viscosidad del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea a la temperatura del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea en la primera etapa de evaporación instantánea sea de al menos 1000 cP a una cizalladura de 1 por segundo;

5 calentar al menos una porción del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea a una temperatura por encima de 150 °C para formar un producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea calentado;

10 combinar una porción de reciclado de dicho producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea calentado con la corriente de hidrocarburo multi-componente, que está a una temperatura menor de 150 °C antes de la combinación con dicha porción de reciclado, de manera que calienta la corriente de hidrocarburo multi-componente a dicha temperatura elevada en el intervalo de 150 °C a 185 °C;

15 extraer al menos una porción del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea que incluye algo de etileno, dicho al menos un polímero y algo de dichos otros componentes, de la primera etapa de evaporación instantánea; y

retirar el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno de la primera etapa de evaporación instantánea.

20 La primera etapa de evaporación instantánea puede ser la única etapa de evaporación instantánea usada para separar dicho al menos un polímero del etileno y dichos otros componentes. Típicamente, sin embargo, el procedimiento incluye alimentar al menos una porción del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea a una segunda etapa de evaporación instantánea como una alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea.

25 El procedimiento puede incluir, en la segunda etapa de evaporación instantánea, evaporar instantáneamente la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea para producir un segundo producto de cabeza en fase vapor, que incluye la mayor parte del etileno en la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea y un producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea que incluye la mayor parte de dicho al menos un polímero en la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea.

El procedimiento típicamente incluye retirar el segundo producto de cabeza en fase vapor de la segunda etapa de evaporación instantánea y retirar el producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea de la segunda etapa de evaporación instantánea.

30 El procedimiento puede incluir separar, al menos, una porción del etileno del primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno retirado de la primera etapa de evaporación instantánea. De esta manera, el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno retirado de la primera etapa de evaporación instantánea puede someterse a al menos una operación unitaria de recuperación de etileno que produce una corriente rica en etileno y una corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno.

35 El procedimiento puede incluir la etapa adicional de condensar o condensar parcialmente el segundo producto de cabeza en fase vapor de la segunda etapa de evaporación instantánea para producir un condensado y alimentar el condensado a la operación unitaria de recuperación de etileno.

40 De esta manera, la corriente de hidrocarburo multi-componente se calienta por calentamiento por contacto directo o mezcla con una corriente de procedimiento caliente, es decir, la porción de reciclado del producto de fondo calentado de la primera etapa de evaporación instantánea, produciendo una corriente combinada que después se evapora instantáneamente en la primera etapa de evaporación instantánea. Cualquier polímero presente en la corriente de hidrocarburo multi-componente, si está presente como un sólido, se funde y disuelve a una temperatura elevada de más de 150 °C sin que se requiera un intercambiador de calor, que podría ensuciarse. El producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, sin embargo, se calienta a una temperatura por debajo de la temperatura crítica inferior de la solución de la corriente de producto de fondo de la primera etapa, de manera que cualquier porción líquida de dicha corriente de producto de fondo de la primera etapa permanece como una fase líquida individual y no forma ninguna cantidad significativa de una segunda fase líquida rica en polímero.

45 Dichos otros componentes de la corriente de hidrocarburo multi-componente pueden incluir oligómeros u olefinas, en particular uno o más monómeros alfa (por ejemplo, 1-buteno y/o etileno) o comonómeros (por ejemplo, 1-hexeno y/o 1-octeno), y/o un disolvente diluyente (por ejemplo, iso-octano, ciclohexano, metilciclohexano, propano, isobutano, isopentano, neopentano, 2-metilpentano o 3-metilpentano) y/o un disolvente catalítico y/o un catalizador disuelto y/o un activador catalítico disuelto.

55 Típicamente, el al menos un polímero en la corriente de hidrocarburo multi-componente es un subproducto polimérico, por ejemplo, un subproducto polimérico de la tetramerización o trimerización de etileno para formar un monómero o comonómero alfa. En la presente memoria descriptiva, el término "polímero" pretende distinguir, por tanto, el subproducto polimérico, que puede ser sólido o estar fundido en las condiciones de procedimiento típicas, del producto oligomérico deseable, que puede estar presente en la corriente de hidrocarburo multi-componente y que nunca es sólido en las condiciones de procedimiento típicas.

La concentración de polímeros en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea preferentemente es menor del 3 % en masa. Incluso más preferentemente, la concentración de los polímeros en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea es menor del 2,8 % en masa.

5 En esencia, manipulando la temperatura y la presión de la primera etapa de evaporación instantánea de acuerdo con el procedimiento de la invención, la concentración de polímeros en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea está limitada a un valor que proporciona una viscosidad de solución de menos de 1000 cP a una cizalladura de 1 por segundo a la temperatura del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea. Las condiciones operativas de la primera etapa de evaporación instantánea requeridas para conseguir la concentración de polímero deseada y, por tanto, la viscosidad de la solución de polímero en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea dependerá de la composición de la corriente de hidrocarburo multi-componente y, en particular, de cualquier disolvente presente en la corriente de hidrocarburo multi-componente. Como puede apreciarse, cuanto menor es la concentración de polímero en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, menor es la viscosidad de la solución del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea.

15 La operación de la primera etapa de evaporación instantánea en condiciones adecuadas para diluir la concentración de polímero en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea es contra-intuitiva, puesto que el enfoque convencional es el de que las condiciones en una primera etapa de evaporación instantánea de este tipo deberían manipularse para recuperar tanto monómero, es decir, etileno, como sea posible en el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno de la primera etapa de evaporación instantánea, lo que implica conseguir una concentración de polímero tan concentrada como sea posible en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea. Según entienden los inventores, nunca antes se había sugerido que el polímero pudiera diluirse a expensas de perder monómero valioso en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea.

25 Ventajosamente, diluyendo la concentración de polímero en el producto de fondo de la etapa de evaporación instantánea se pueden aprovechar intervalos de viscosidad que pueden gestionarse mediante ciertos tipos menos caros de intercambiadores de calor y bomba. A viscosidades de solución por encima de 1000 cP a una cizalladura de 1 por segundo, las bombas centrífugas comparativamente baratas e intercambiadores de calor de carcasa y tubos convencionales no pueden usarse eficazmente. Sin embargo, limitando las viscosidades de la solución por debajo de 1000 cP a una cizalladura de 1 por segundo, pueden usarse bombas centrífugas comparativamente baratas e intercambiadores de calor de carcasa y tubos convencionales, y los costes de capital y operativos para la primera etapa de evaporación instantánea pueden reducirse sustancialmente haciendo viable reducir la recuperación de monómero caro en el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno desde la primera etapa de evaporación instantánea.

35 Por lo tanto, el procedimiento puede incluir el uso de una o más bombas centrífugas convencionales para bombear el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, desde la primera etapa de evaporación instantánea, para formar la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea y para combinar la porción de reciclado del producto de fondo calentado de la primera etapa de evaporación instantánea con la corriente de hidrocarburo multi-componente. Típicamente, la presión de descarga de la bomba o bombas centrífugas es sustancialmente lo suficientemente alta como para evitar la vaporización de cualquier parte del producto de fondo calentado desde la primera etapa de evaporación instantánea.

40 La porción del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, es decir, una porción no reciclada del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, alimentado a la segunda etapa de evaporación instantánea como la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea, puede dividirse desde el producto de fondo calentado de la primera etapa de evaporación instantánea. Típicamente, todo el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea se extrae de la primera etapa de evaporación instantánea y se calienta, antes de dividirlo en la porción de reciclado del producto de fondo calentado de la primera etapa de evaporación instantánea y la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea.

45 Típicamente, la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea se calienta adicionalmente antes de alimentarla a la segunda etapa de evaporación instantánea, es decir, antes de evaporar instantáneamente la evaporación de la segunda etapa de evaporación instantánea en la segunda etapa de evaporación instantánea. Típicamente, la presión de descarga de dicha una o más bombas centrífugas es lo suficientemente sustancialmente alta para evitar la vaporización de cualquier parte de la alimentación calentada de la segunda etapa de evaporación instantánea antes de que esta experimente evaporación instantánea en la segunda etapa de evaporación instantánea. Alternativamente, la porción del producto de fondo calentado de la primera etapa de evaporación instantánea que forma la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea puede bombearse adicionalmente con al menos una segunda bomba centrífuga, a una presión suficientemente alta para evitar sustancialmente la vaporización de cualquier parte de la alimentación calentada de la segunda etapa de evaporación instantánea, antes de que esta experimente evaporación instantánea en la segunda etapa de evaporación instantánea.

60

El procedimiento puede incluir alimentar el producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea, es decir, un producto líquido rico en polímero, a un desvolatilizador para producir un producto sólido polimérico. Típicamente, el desvolatilizador produce también una corriente de vapor, que puede quemarse en antorcha, procesarse adicionalmente o unirse con otra corriente del procedimiento para tratamiento o procesamiento adicional.

5 El producto sólido polimérico puede someterse a una operación de tratamiento de sólidos, que puede emplear, por ejemplo, un granulador subacuático para granular los sólidos poliméricos.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de oligomerización de etileno, incluyendo el procedimiento

10 en una etapa de oligomerización, oligomerizar etileno y extraer una corriente de hidrocarburo multi-componente que incluye etileno no reaccionado, al menos un polímero y otros componentes;

separar la corriente de hidrocarburo multi-componente de acuerdo con un procedimiento como se ha descrito anteriormente en el presente documento, produciendo dicho primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno y dicho segundo producto de cabeza en fase vapor;

15 alimentar el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno a una operación unitaria de recuperación de etileno que produce una corriente rica en etileno y una corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno, que incluye producto oligomérico;

reciclar la corriente rica en etileno a la etapa de oligomerización;

recuperar etileno del segundo producto de cabeza en fase vapor; y reciclar dicho etileno recuperador del segundo producto de cabeza en fase vapor a la etapa de oligomerización.

20 La corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno puede incluir un disolvente para un catalizador de oligomerización de etileno.

La corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno puede incluir un disolvente diluyente.

En procedimientos convencionales que conocen los inventores, debido al hecho de que se manipula la presión y temperatura de la primera etapa de evaporación instantánea para recuperar tanto etileno como sea posible en el primer producto en fase vapor que contiene etileno desde la primera etapa de evaporación instantánea, la cantidad de etileno en el segundo producto de cabeza en fase vapor desde la segunda etapa de evaporación instantánea es mínima y, por tanto, no es económicamente viable recuperar el etileno para reciclarlo al reactor de oligomerización. Como se apreciará, como resultado de la operación deliberada de la primera etapa de evaporación instantánea para obtener una concentración de polímero diluida y, por tanto, una baja viscosidad en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, aumentan las pérdidas de etileno (y pérdidas de otros componentes valiosos en la corriente de hidrocarburo multi-componente, tal como un disolvente de diluyente) al producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea y finalmente a la segunda etapa de evaporación instantánea. La recuperación de etileno desde el segundo producto de cabeza en fase vapor para reciclado a la etapa de oligomerización es, por tanto, una etapa de procedimiento importante en el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención. El desafío inherente en esta etapa de recuperación es que el etileno debe recuperarse desde una corriente en fase vapor que está a una presión sustancialmente menor que la presión de la operación unitaria de recuperación de etileno y la etapa de oligomerización.

Para abordar ese desafío, el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención puede incluir condensar, al menos parcialmente, un segundo producto de cabeza en fase vapor desde la segunda etapa de evaporación instantánea para proporcionar un producto condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea. Como este producto condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea es un líquido, puede bombearse fácilmente hasta la presión de la operación unitaria de recuperación de etileno, eliminando la necesidad de un compresor, lo que reduce sustancialmente los costes de capital y operativos. Si cualquier parte del segundo producto de cabeza en fase vapor no se condensa, el procedimiento puede incluir separar el producto condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea y la porción no condensada del segundo producto de cabeza en fase vapor, proporcionando un producto en fase vapor no condensado en la segunda etapa de evaporación instantánea.

En una realización del procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, dicho procedimiento incluye, por tanto, condensar al menos parcialmente el segundo producto de cabeza en fase vapor desde la segunda etapa de evaporación instantánea para proporcionar un producto condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea;

bombear el producto condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea a dicha operación unitaria de recuperación de etileno, recuperando etileno desde el segundo producto de cabeza en fase vapor, efectuándose de esta manera en dicha operación unitaria de recuperación de etileno.

55 Sorprendentemente, las simulaciones muestran que las combinaciones de temperatura/presión requeridas para condensar todo el etileno presente en el segundo producto de cabeza en fase vapor y, por tanto, para recuperar sustancialmente de forma completa todo el etileno y cualquier disolvente diluyente que puede estar presente, son razonables y comparativamente intensivas tanto para el disolvente diluyente usado como para la concentración de polímero y, por lo tanto, la viscosidad o el grado de dilución/viscosidad del producto de fondo de la primera etapa de evaporación.

- En una realización de la invención, se usa el agua de enfriamiento de la planta, es decir, el agua de enfriamiento de la planta no refrigerada, como medio de enfriamiento parcialmente para condensar el segundo producto de cabeza en fase vapor. Esto es importante puesto que el agua de enfriamiento es mucho más barata y es un servicio mucho más fácilmente disponible que un refrigerante o el agua de enfriamiento enfriada. Sorprendentemente, las simulaciones muestran que puede recuperarse una porción significativa de etileno en el segundo producto de cabeza en fase vapor a presiones que varían entre 4 bar(a) y 10 bar(a), usando únicamente agua de enfriamiento de la planta.
- El etileno puede oligomerizarse en presencia de un disolvente diluyente, seleccionándose el disolvente diluyente del grupo que consiste en iso-octano, iso-pentano, neopentano, isobutano y mezclas de dos o más de estos.
- El disolvente diluyente presente en el segundo producto de cabeza en fase vapor no tiene efecto sobre la posible recuperación de etileno usando agua de enfriamiento de la planta únicamente. Desde esta perspectiva, se prefieren iso-octano, iso-pentano, neopentano e isobutano, en ese orden.
- El procedimiento puede incluir recuperar etileno del producto en fase vapor no condensado de la segunda etapa por absorción del producto de vapor no condensado de la segunda etapa en una corriente de procedimiento líquida, y empleando la corriente de procedimiento líquida donde el etileno sea útil o deseable.
- El procedimiento puede incluir alimentar el condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea a la misma operación unitaria de recuperación de etileno en la cual se recupera el etileno del primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno, y recuperar etileno y posiblemente el disolvente diluyente (dependiendo del punto de ebullición normal del disolvente diluyente) de dicho condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea en la operación unitaria de recuperación de etileno para formar parte de la corriente rica en etileno para reciclar a la etapa de oligomerización. Preferentemente, el condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea que se alimenta a la operación unitaria de recuperación de etileno está a una temperatura no mayor que la del primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno que se alimenta a la operación unitaria de recuperación de etileno, de tal manera que no suponga una carga adicional sobre cualquier condensador usado en la operación unitaria de recuperación de etileno.
- La alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea preferentemente se evapora instantáneamente en la segunda etapa de evaporación instantánea a una presión entre aproximadamente 1 bar(a) y aproximadamente 6 bar(a), más preferentemente entre aproximadamente 2 bar(a) y aproximadamente 5 bar(a), por ejemplo entre aproximadamente 2 bar(a) y aproximadamente 4 bar(a). En algunas realizaciones de la invención, sin embargo, puede usarse una presión manométrica negativa, es decir, una presión sub-atmosférica en la segunda etapa de evaporación instantánea.
- Típicamente, la operación unitaria de recuperación de etileno emplea al menos una columna de destilación. La operación unitaria de recuperación de etileno y, en particular, dicha columna de destilación, puede hacerse funcionar a la misma presión que la primera etapa de evaporación instantánea menos cualquier pérdida de presión causada por el equipo de procedimiento intermedio. La operación unitaria de recuperación de etileno y, en particular, dicha columna de destilación, puede funcionar por tanto a una presión en el intervalo de aproximadamente 10-28 bar(a), preferentemente aproximadamente 10-15 bar(a).
- El primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno que se alimenta a la operación unitaria de recuperación de etileno típicamente no se vuelve a comprimir antes de alimentarlo a la operación unitaria de recuperación de etileno, sino que preferentemente se condensa, al menos parcialmente, antes de alimentarlo a la operación unitaria de recuperación de etileno.
- Preferentemente, desde un punto de vista termodinámico, el condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea que se alimenta a la operación unitaria de recuperación de etileno y, en particular, a dicha columna de destilación, se alimenta en un punto de alimentación diferente en la columna de destilación que el primer producto de cabeza en fase vapor que se alimenta a la columna de destilación. La localización preferida del punto de alimentación de condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea depende del disolvente diluyente usado en el procedimiento de oligomerización de etileno.
- La corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno de la operación unitaria de recuperación de etileno puede incluir monómeros o comonómeros alfa, por ejemplo, 1-hexeno, 1-octeno y/o 1-buteno. La corriente de hidrocarburo multi-componente puede incluir también subproductos cíclicos de la oligomerización de etileno, hidrocarburos C<sub>10</sub>+, disolvente alifático o aromático, etano, cantidades muy pequeñas si acaso alguna de metano y polímero(s). La mayor parte del metano y del etano, de hecho, se reporta a la corriente rica en etileno desde la operación unitaria de recuperación de etileno.
- En la etapa de oligomerización, el etileno preferentemente se oligomeriza a una presión elevada de al menos 30 bar(a) y a una temperatura elevada, típicamente al menos 40 °C. La presión elevada puede ser entre aproximadamente 30 bar(a) y aproximadamente 50 bar(a), preferentemente entre aproximadamente 40 bar(a) y aproximadamente 50 bar(a), más preferentemente entre aproximadamente 46 bar(a) y aproximadamente 50 bar(a). La elevada temperatura de la etapa de oligomerización típicamente es entre aproximadamente 40 °C y

aproximadamente 80 °C, por ejemplo aproximadamente 60 °C.

En una realización de la invención, el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención es un procedimiento de oligomerización de etileno de amplia gama que emplea un sistema catalítico y que produce una distribución de olefinas de Schulz Flory o Poisson. Las olefinas de este procedimiento encuentran aplicación como materia prima para detergentes, alcoholes plastificantes, alquil bencenos lineales y comonómeros para la producción de polietileno. Los ejemplos no limitantes de tales sistemas catalíticos son sistemas basados en níquel que llevan ligandos de  $\alpha$ -diimina y se activan mediante un cocatalizador de haluro de dialquil-aluminio (como se describe, por ejemplo, en el documento WO 0010945), o sistemas basados en níquel que tienen ligandos quelantes tales como ácido 2-difenil fosfina benzoico en combinación con un agente reductor de borohidruro (por ejemplo, como se describe en el documento US 3676523). También es posible el uso de catalizadores de trialkilaluminio para la producción de un amplio intervalo de alfa olefinas.

En una realización adicional de la invención, el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención es predominantemente un procedimiento de trimerización de etileno. La trimerización de etileno a 1-hexeno es una operación comercial significativa. Además de su uso como un producto químico específico, el 1-hexeno se usa exhaustivamente en procedimientos de polimerización, ya sea como monómero o como comonómero. Los ejemplos no limitantes 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/pirolida/TEA, el sistema del Dutch Polymer Institute Ti/bencilo sustituido Cp/MAO, el sistema de BP Cr/o-metoxifenilPNP/MAO y los sistemas Sasol Cr/SNS/MAO y Cr/o-alkilfenilPNP/MAO. Los ejemplos de sistemas catalíticos basados en tantalio libres de ligando se han presentado también por 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 procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención predominantemente es un procedimiento de tetramerización de etileno. Como en el caso del 1-hexeno descrito anteriormente, se usa también 1-octeno como un comonómero en la producción de polietileno de baja densidad lineal. Los ejemplos no limitantes de sistemas catalíticos de tetramerización de etileno selectivos incluyen sistemas de Cr/PNP/MAO omnipresentes que comienzan con ligandos de PNP que no contienen sustituyentes en los anillos de fenilo fijados de los átomos de P (por ejemplo, como se describe en el documento WO 2004/056479) y aquellos con grupos p-metoxi en los anillos de fenilo (por ejemplo, como se describe en el documento WO 2004/056480). Además de esto, los sistemas de PNP que contienen grupos o-fluoro en los anillos de fenilo se describen en el documento US2008/0242811, y los sistemas de PNP que llevan átomos dadores colgantes en el engarce de nitrógeno se describen en el documento WO2007/088329. Los ligandos de PNP de múltiples sitios se analizan en el documento US2008/0027188.

Además de los sistemas de Cr/PNP, pueden usarse sistemas de cromo que llevan ligandos N,N-bidentados (por ejemplo, como se describe en el documento US 2006/0247399) así como sistemas que contienen ligandos de PPN, por ejemplo como se describe en los documentos WO2008/077911 y WO2008/077908). Los ligandos de PNPNH así como PNPNP se describen en el documento WO2009/006979. Finalmente, los sistemas de cromo/PCCP/MAO se describen en los documentos WO2008/088178 y WO2009/022770.

En una realización adicional, el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención es predominantemente tanto un procedimiento de trimerización como un procedimiento de tetramerización. En una realización adicional más, el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención es un procedimiento de tetramerización en combinación con un procedimiento de trimerización de etileno, o un procedimiento de oligomerización de etileno de amplia gama como se describe en el documento WO 2005/123884. El procedimiento puede ser una combinación de un procedimiento de tetramerización de etileno y de trimerización de etileno como se describe en los documentos WO 2005/123884, WO 2007/057455 y WO 2006/108803. El procedimiento puede ser también un procedimiento de oligomerización/polimerización en tándem, como se analiza en el documento WO 2004/056480.

En una realización de la invención, el catalizador es un catalizador de compuesto de metal de transición disuelto, por ejemplo un catalizador de cromo, con un ligando heteroatómico u homoatómico, típicamente usado con un activador. Se ha desarrollado un número de catalizadores de compuesto de metal de transición disuelto para su uso para trimerizar o tetramerizar olefinas, por ejemplo como se desvela 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.

Algunos de estos catalizadores son selectivos para productos oligoméricos  $C_6$  y  $C_8$ , por ejemplo 1-hexeno y 1-octeno y el solicitante cree que tales catalizadores serían particularmente ventajosos para su uso con el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, puesto que la producción selectiva de 1-hexeno y 1-octeno a partir de etileno es comercialmente importante. En una realización de la invención, el catalizador es preferentemente un catalizador de tetramerización que produce al menos un 30 % de 1-octeno.

En una realización preferida del procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, el catalizador

incluye también uno o más activadores. Cada activador puede ser un compuesto que genera un catalizador activo cuando el activador se combina con una fuente de metal de transición y un compuesto de ligado.

5 Los activadores adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de boro incluyendo aquellos desvelados en los documentos WO2010/092554 y WO2011/048527, activadores de aluminato incluyendo aquellos desvelados en los documentos WO 2008/038173 y WO2007/039851, por ejemplo tritil perfluoro-tributil aluminato y similares. Tales activadores pueden usarse opcionalmente en combinación con compuestos de alquilaluminio o alquilocinc.

10 Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de la fórmula  $Al(R^1)_3$  (siendo los  $R^1$  iguales o diferentes), donde cada  $R^1$  es independientemente un alquilo  $C_1-C_{12}$ , un resto que contiene oxígeno o un haluro, aluminóxanos y compuestos tales como  $LiAlH_4$  y similares. Los aluminóxanos se conocen bien en la técnica como compuestos típicamente oligoméricos que pueden prepararse por la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. En tal procedimiento, los compuestos de alquilaluminio se hidrolizan solo parcialmente para evitar, o al menos reducir, la formación de hidróxido de aluminio durante la preparación de aluminóxanos. En consecuencia, los aluminóxanos disponibles en el mercado incluyen alquilaluminio no reaccionado. El resultado es que los aluminóxanos disponibles en el mercado normalmente son mezclas de un aluminóxano y un alquilaluminio. Tales componentes pueden ser lineales, cíclicos, en forma de jaula, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de aluminio adecuados en forma de activadores 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,  $[Ph_3C][Al\{OC(CF_3)_3\}]$ , metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxano (iBuAO), alquilaluminóxanos modificados tales como metilaluminóxano modificado (MMAO) y mezclas de los compuestos mencionados anteriormente.

25 En la presente memoria descriptiva el término "aluminóxanos" se usa para denotar un compuesto representado por las fórmulas generales  $(R^a-Al-O)_n$  y  $R^b(R^c-Al-O)_n-AlR^d_2$  en las que  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  son, independientemente, un radical alquilo o halo-alquilo  $C_1-C_{30}$ , por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, 2-metilo-propilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, hexilo, isohexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, iso-octilo, 2-etilo-hexilo, decilo, 2-fenil-propilo, 2-(4-fluorofenil)-propilo, 2,3-dimetil-butilo, 2,4,4-timetil-pentilo y dodecilo; y *n* tiene el valor de 2 a 50. Preferentemente *n* es al menos 4.

30 Los productos de aluminóxano particularmente favorecidos son metilaluminóxano y metilaluminóxano modificado. El metilaluminóxano modificado es un producto de metilaluminóxano que contiene una proporción de modificadores de cadena de alquilo más larga.

35 Los ejemplos de organoboro adecuado son boroxinas,  $NaBH_4$ , trietilborano, tris(pentafluorofenil)borano, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetilaniinio, tributil borato, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dialquilmetilamonio, donde alquilo =  $C_2$  a  $C_{22}$ , tetraquis(pentafluorofenil)borato de trialquilamonio, donde alquilo =  $C_2$  a  $C_{22}$  y similares. Estos compuestos que contienen boro pueden usarse junto con los compuestos  $Al(R^1)_3$  analizados anteriormente.

El activador puede ser también, o contener, un compuesto que actúa como un agente reductor u oxidante, tal como un metal sodio o cinc y similares, o hidrógeno u oxígeno y similares.

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

La fuente de metal de transición y el aluminóxano pueden combinarse en proporciones para proporcionar relaciones molares Al/metal de transición de aproximadamente 1:1 a 10 000:1, preferentemente de aproximadamente 1:1 a 1000:1, y más preferentemente de 1:1 a 500:1.

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

En una realización de la invención el catalizador de oligomerización incluye una combinación de

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



en la que:

$X^1$  y  $X^2$  se seleccionan, independientemente, entre el grupo que consiste en N, P, As, Sb, Bi, O, S y Se; preferentemente P y N, más preferentemente P  
Y es un grupo de enlace entre  $X^1$  y  $X^2$ , que preferentemente consiste en -N(R)-, -N(R)-N(R')-, -C(R)(R')-N(R'')-

o un grupo hidrocarbilenlo, donde r, r' y R" son H, grupos hidrocarbilo o heterohidrocarbilo, preferentemente hidrocarbilo o heterohidrocarbilo;  
 m y n son, independientemente, 0, 1 o un número entero mayor, preferentemente ambos m y n son 2; y  
 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son, independientemente, hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo y R<sup>1</sup> es  
 5 igual o diferente cuando m>1 y R<sup>2</sup> es igual o diferente cuando n>1.

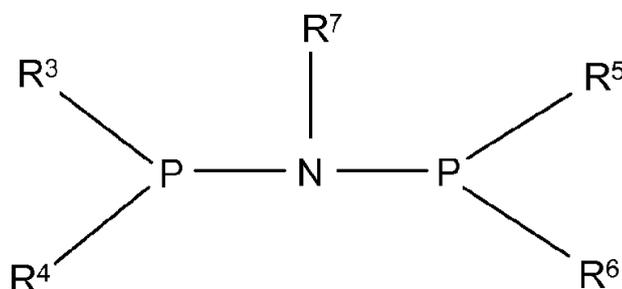
En esta memoria descriptiva, se aplican las siguientes definiciones:

Un "grupo hidrocarbilo" según la IUPAC es un grupo univalente formado por la retirada de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo.

10 Un "grupo hidrocarbilenlo" según a IUPAC que es un grupo divalente por retirada de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, cuyas valencias libres no se acoplan en un doble enlace.

Un "grupo heterohidrocarbilo" es un grupo univalente formado retirando un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de un heterohidrocarburo, que es un compuesto de hidrocarburo que incluye al menos un heteroátomo (que no es H o C), grupo que se une covalentemente con otro resto a través de la valencia libre resultante en el átomo de carbono.

15 Más preferentemente, el compuesto de ligado es de la fórmula



con R<sup>3</sup> a R<sup>7</sup> como se ha definido anteriormente.

Preferentemente cada uno de R<sup>3</sup> a R<sup>6</sup> es un alquilo (preferentemente metilo, etilo o isopropilo) o aromático (preferentemente fenilo o fenilo sustituido).

20 Más preferentemente cada uno de R<sup>3</sup> a R<sup>6</sup> es un fenilo sustituido.

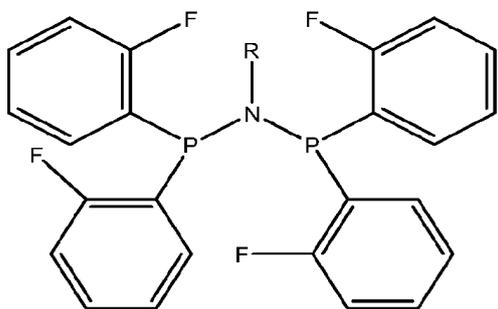
Los ejemplos no limitantes del compuesto de ligado son:

- (fenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(etil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(propil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(pentil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 25 (fenil)<sub>2</sub>PN(heptil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(octil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(nonil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(decil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclopropil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclobutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclopentil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(cicloheptil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclooctil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 30 (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclodecil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclododecil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(isobutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(secbutil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(terc-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(neopentil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(1,2-dimetil-propil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(alil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(metilheptil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(1,5-dimetil-heptil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 35 (fenil)<sub>2</sub>PN(2-etilhexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(adamantil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(adamantilmetil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(3-trimetoxisilane-propil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(indanil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclohexiletil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(2-metilciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclohexanometil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(bencil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 40 (fenil)<sub>2</sub>PN(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN((4-metoxi)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN((3-metoxi)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN((2-metoxi)fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN((4-t-butil)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN((4-nitro)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(1-naftil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 45 (fenil)<sub>2</sub>PN(2-naftil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(4-piridil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(3-(N-morfolin)-propil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(2-naftil-etil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(1-naftilmetil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(difenilmetil)P(fenil)<sub>2</sub>;

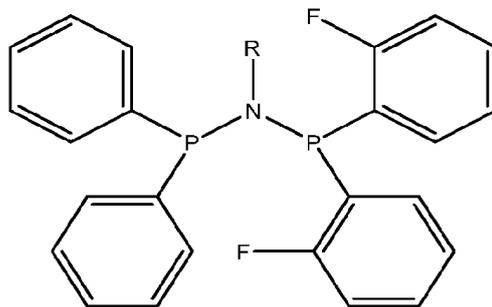
- (fenil)<sub>2</sub>PN(1,2-difenil-etil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(feniletil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2-metil)fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((3-metil)fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((4-metil)fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
5 (fenil)<sub>2</sub>PN((2,6-dimetil)fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2-etil)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(1,2,3,4-Tetrahidronaftil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2-metil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((3-metil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
10 (fenil)<sub>2</sub>PN((4-metil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2-etil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2-isopropil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2,6-dimetil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(exo-2-norbornanil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(isopinocamfenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
15 (fenil)<sub>2</sub>PN(dimetilamino)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ftalimido)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(pirrolil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(trimetilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(dimetilterc-butilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
[(fenil)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>N(1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metilene)N[P(fenil)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>;  
20 [(fenil)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>N(1,6-hexilene-)N[P(fenil)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>;  
(2,2',2"-trietilamino)[N[P(fenil)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sub>3</sub>; (4-bifenil)PN(metil)P(4-bifenil)<sub>2</sub>;  
(2-naftil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-naftil)<sub>2</sub>;  
(4-metilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(4-metilfenil)<sub>2</sub>;  
(3-metilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(3-metilfenil)<sub>2</sub>;  
(2-naftil)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
25 (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(2-naftil)(fenilo);  
(2-naftil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-naftil)(fenilo);  
(2-naftil)(fenil)PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
(2-etilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-etilfenil)<sub>2</sub>;  
30 (2-isopropilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-isopropilfenil)<sub>2</sub>;  
(2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(etil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
(2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-metilfenil)(fenilo);  
(2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metilfenil)(fenilo);  
(2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
35 (etil)<sub>2</sub>PN(metil)P(etil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(etil)<sub>2</sub>;  
(etil)<sub>2</sub>PN(terc-butil)P(etil)<sub>2</sub>; (metil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(metil)<sub>2</sub>;  
(isopropil)<sub>2</sub>PN(metil)P(isopropil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(etil)(fenilo);  
(etil)(fenil)PN(isopropil)P(etil)(fenilo); (etil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
40 (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(2-tiofenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(2-tiofeneil)<sub>2</sub>;  
(difenilfosfonito)N(isopropil)(difenilfosfonito);  
(dibenzotiafosfonin)N(isopropil)(dibenzotiafosfonina);  
(dibenzooxafosfonin)N(isopropil)(dibenzooxafosfonina);  
45 (fenil)<sub>2</sub>PN(metil)N(metil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(etil)N(etil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(fenil)N(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)N(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)N(metil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)N(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(4-metilfenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-metilfenil)<sub>2</sub>;  
(3-metilfenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(3-metilfenil)<sub>2</sub>;  
50 (2-metilfenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
(2-etilfenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(2-etilfenil)<sub>2</sub>;  
(2-isopropilfenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(2-isopropilfenil)<sub>2</sub>;  
(2-metilfenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(2-metilfenil)(fenilo);  
(2-metilfenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(fenil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(etil)<sub>2</sub>;  
55 (metil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(metil)<sub>2</sub>; (isopropil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(isopropil)<sub>2</sub>;  
(etil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(etil)(fenilo);  
(etil)(fenil)P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(etil)(fenilo);  
(etil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(fenil)<sub>2</sub>; (etil)(fenil)P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(fenil)<sub>2</sub>;  
(2-tiofeneil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(2-tiofeneil)<sub>2</sub>;  
60 (2-naftil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(2-naftil)<sub>2</sub>;  
(4-bifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-bifenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P-1,8-naftil-P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>P-9,10-fenantreno-P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>P-4,5-fenantreno-P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P-C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-  
P(fenil)<sub>2</sub>;  
65 (4-metilfenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(4-metilfenil)<sub>2</sub>;  
(3-metilfenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(3-metilfenil)<sub>2</sub>;

- (2-metilfenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (2-etilfenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(2-etilfenil)<sub>2</sub>;  
 (2-isopropilfenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(2-isopropilfenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metilfenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(2-metilfenil)(fenilo);  
 5 (2-metilfenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(etil)<sub>2</sub>;  
 (metil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(metil)<sub>2</sub>; (isopropil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(isopropil)<sub>2</sub>;  
 (etil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(etil)(fenilo);  
 (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(etil)(fenilo);  
 10 (etil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>; (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-tiofeneil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(2-tiofeneil)<sub>2</sub>;  
 (2-naftil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(2-naftil)<sub>2</sub>;  
 (4-bifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(4-bifenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(4-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(3-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 15 (4-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(4-metilfenil)(fenilo);  
 (4-metilfenil)(fenil)P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(4-metilfenil)(fenilo);  
 (4-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metilfenil)(fenil)P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 20 (2-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (2-etilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(2-etilfenil)<sub>2</sub>;  
 (2-isopropilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(2-isopropilfenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(2-metilfenil)(fenilo);  
 (2-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(etil)<sub>2</sub>;  
 25 (metil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(metil)<sub>2</sub>; (isopropil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(isopropil)<sub>2</sub>;  
 (etil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(etil)(fenilo); (etil)(fenil)P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(etil)(fenilo);  
 (etil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>; (etil)(fenil)P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-tiofeneil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(2-tiofeneil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PB(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PP(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PSi(metil)<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub>;  
 30 (fenil)<sub>2</sub>AsN(isopropil)As(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)SN(isopropil)S(fenilo);  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)S(fenilo); (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)As(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(=O)(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P(=O)N(isopropil)P(=O)(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(=S)(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P(=S)N(isopropil)P(=S)(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>P(=O)N(isopropil)P(=S)(fenil)<sub>2</sub>;  
 35 (4-trifluorometilfenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(4-trifluorometilfenil)<sub>2</sub>;  
 (4-clorofenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(4-clorofenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(3-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 40 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenilo);  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(3-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 45 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-metoxifenil)(fenilo);  
 (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-metoxifenil)(fenilo);  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 50 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(3-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenilo);  
 (4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenilo);  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 55 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)(fenilo);  
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)(fenilo);  
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)(fenilo);  
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)(fenilo);  
 60 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)(fenilo);  
 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)(fenilo);  
 65 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)(fenilo);  
 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)(fenilo);

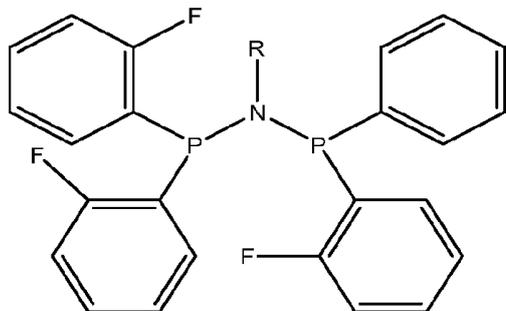
- (4-metloksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>PN(etil)P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>;  
 5 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>PN(fenil)P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)N(metil)P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>;  
 tri(2-metoksifenil)fosfano; tri(2-metoksimetoksifenil)fosfano;  
 10 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 (2-metoksifenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 (2-metloksifenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 15 (2-metoksifenil)(fenil)PN(metil)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 (2-metloksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-etoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-etoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-isopropoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-isopropoksifenil)<sub>2</sub>;  
 20 (2-hidroksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-hidroksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-nitrofenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-nitrofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-(dimetilamino)fenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-(dimetilamino)fenil)<sub>2</sub>;  
 (2,3-dimetoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2,3-dimetoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2,4-dimetoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2,4-dimetoksifenil)<sub>2</sub>;  
 25 (2,6-dimetoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2,6-dimetoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2,4,6-trimetoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2,4,6-trimetoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)(2-metilfenil)PN(metil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksimetoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-metoksimetoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 30 (2-metoksifenil)(fenil)PN(metil)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 (2-metloksifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>;  
 35 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 (2-metoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 (2-metoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 (2-metoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>)P(2-metoksifenil)(fenilo);  
 40 (2-metloksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-etoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-etoksifenil)<sub>2</sub>;  
 (2-etoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-etoksifenil)(fenilo);  
 (2-etoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-etoksifenil)(fenilo);  
 45 (2-etoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-etoksifenil)(fenilo);  
 (2-etoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>)P(2-etoksifenil)(fenilo);  
 (2-etoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-etoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-isopropoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-isopropoksifenil)<sub>2</sub>;  
 50 (2-isopropoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-isopropoksifenil)(fenilo);  
 (2-isopropoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-isopropoksifenil)(fenilo);  
 (2-isopropoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(2-isopropoksifenil)(fenilo);  
 (2-isopropoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>)P(2-isopropoksifenil)(fenilo);  
 (2-isopropoksifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 55 (2-isopropoksifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(etil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(etil)<sub>2</sub>; (etil)(etil)PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(fenilo); (etil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(etil)<sub>2</sub>;  
 (decil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(decil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(etilo);  
 60 (fenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(fenil)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub> y  
 (fenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>, PH<sub>2</sub>PN(Me)P(2-metoksifenil)<sub>2</sub>,  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)NH(isopropil), (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)N(fenil)H, (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)N(t-  
 butil)H, (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)N(CH(CH<sub>3</sub>)(fenil))H, (fenil)<sub>2</sub>PN(CH<sub>2</sub>)(2-metoksifenil)P(fenil)<sub>2</sub>, (fenil)<sub>2</sub>PN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2-  
 metoksifenil)P(fenil)<sub>2</sub>, (fenil)<sub>2</sub>PN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(2-metoksifenil)P(fenil)<sub>2</sub>,



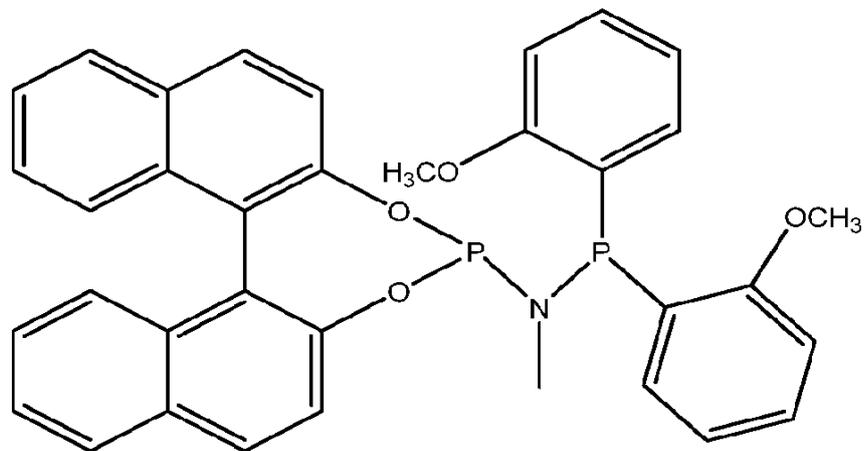
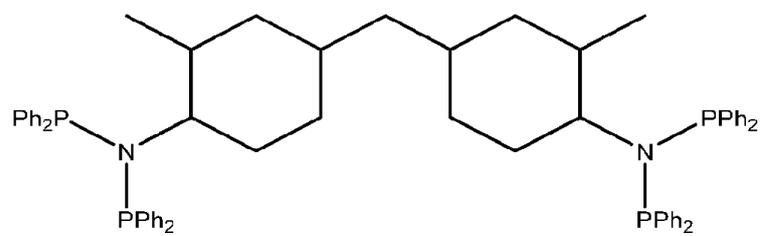
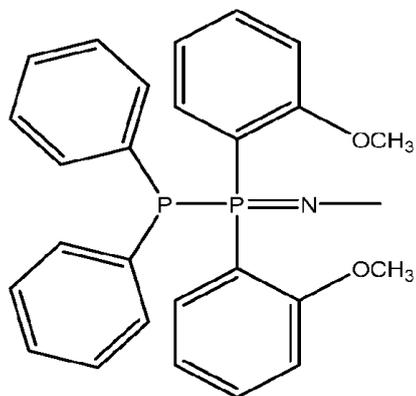
R = iPr



R = iPr



R = iPr



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

El compuesto de ligado puede incluir un resto polimérico para hacer soluble el producto de reacción de la fuente de metal de transición y dicho compuesto de ligado a mayores temperaturas, e insoluble a menores temperaturas, por ejemplo 25 °C. Este enfoque puede posibilitar la recuperación del complejo de la mezcla de reacción para su reutilización, y se ha usado para otro catalizador como se describe en D. E. Bergbreiter y col., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 177-179. De una manera similar estos catalizadores de metal de transición pueden inmovilizarse también por unión del compuesto de ligado a sílice, gel de sílice, polisiloxano o una estructura básica de alúmina.

El compuesto de ligado puede incluir unidades de ligado múltiples o derivados de las mismas. Los ejemplos no limitantes de tales ligandos incluyen ligandos dendriméricos así como ligandos donde las unidades de ligado individuales se acoplan ya sea a través de uno o más de los grupos R o a través del grupo de ligado Y. Más específico, aunque no limitante, los ejemplos de tales ligandos pueden incluir 1,2-di-(N(P(fenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-benceno, 1,4-di-(N(P(fenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-benceno, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(P(fenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 1,4-di-(P(fenil)N(metil)P(fenil)<sub>2</sub>)-benceno, 1,2-di-(N(P(*p*-metoxifenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-benceno, 1,4-di-(N(P(*p*-metoxifenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-benceno, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(P(*p*-metoxifenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y 1,4-di-(P(*p*-metoxifenil)N(metil)P(*p*-metoxifenil)<sub>2</sub>)-benceno.

Los compuestos de ligado pueden prepararse usando procedimientos conocidos por un experto en la materia y procedimientos que forman parte del estado de la técnica.

La invención se describirá ahora, a modo de ejemplos no limitantes, con referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en los que

La Figura 1 muestra una realización de un procedimiento de acuerdo con la invención para separar una corriente de hidrocarburo multi-componente que incluye etileno, al menos un polímero y otros componentes;

La Figura 2 muestra una realización de un procedimiento de oligomerización de etileno de acuerdo con la invención, que incluye el procedimiento de la Figura 1; y

La Figura 3 muestra gráficos de pérdida de etileno para un producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea y la viscosidad de dicho producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea como una función de la concentración de polímero.

Haciendo referencia a la Figura 1 de los dibujos, el número de referencia 10 generalmente indica una realización de un procedimiento de acuerdo con la invención para separar una corriente de hidrocarburo multi-componente que incluye etileno, al menos un polímero y otros componentes. Algunos de los componentes de la corriente de hidrocarburo pueden estar presentes en una pluralidad de fases. El procedimiento 10 es adecuado, por ejemplo, para separar una corriente de producto de un reactor de oligomerización de etileno, aunque no está limitado necesariamente a la separación de la corriente de producto de un reactor de oligomerización de etileno.

El procedimiento 10 incluye una primera etapa 12 de evaporación instantánea con una bomba centrífuga 14 asociada y un intercambiador de calor 16 de carcasa y tubos convencional. El procedimiento 10 incluye también otro intercambiador de calor 18 y una segunda etapa 20 de evaporación instantánea. Además, hay un tercer intercambiador de calor 20, opcional, aunque preferentemente presente, y la operación de recuperación de etileno generalmente está indicada por el número de referencia 24.

Una línea 26 de corriente de hidrocarburo multi-componente conduce a la primera etapa 12 de evaporación instantánea. Una línea 28 del primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno sale por la parte superior de la primera etapa 12 de evaporación instantánea hasta el intercambiador de calor 22, y circula desde el intercambiador de calor 22 hasta la operación 24 de recuperación de etileno.

Una línea 30.1 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea sale del fondo de la primera etapa 12 de evaporación instantánea hacia la bomba centrífuga 14 y circula desde la bomba centrífuga 14 hasta el intercambiador de calor 16. Desde el intercambiador de calor 16, se toma una línea 30.2 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea que después se divide en una línea 30.3 del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea y una línea 32 de alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea. La línea 30.3 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea se une a la línea 26 de corriente de hidrocarburo multi-componente, de manera que las líneas 30.1, 30.2, 30.3 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea y la línea 26 de corriente de hidrocarburo multi-componente forman una disposición alrededor de la bomba.

La línea 32 de alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea se divide desde la línea 30.2 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea aguas abajo del intercambiador de calor 16 y circula hasta el intercambiador de calor 18, desde donde circula para entrar en la segunda etapa 20 de evaporación instantánea. La segunda etapa 20 de evaporación instantánea está provista de una línea 34 de segundo producto de cabeza en fase vapor y una línea 36 de producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea.

La operación 24 de recuperación de etileno está provista de una línea 38 de corriente rica en etileno y una línea 40 de corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno.

Durante el uso, una corriente de hidrocarburo multi-componente que incluye etileno, al menos un polímero y otros componentes, posiblemente con algunos de los componentes de la corriente de hidrocarburo estando presentes en una pluralidad de fases, se alimenta mediante la línea 26 de corriente de hidrocarburo multi-componente a la primera etapa 12 de evaporación instantánea. Típicamente, la corriente de hidrocarburo multi-componente incluye componentes de hidrocarburo valiosos o deseables que se tienen que separar de los otros componentes de la corriente de hidrocarburo multi-componente. Por ejemplo, la corriente de hidrocarburo multi-componente puede incluir oligómeros u olefinas tales como 1-hexeno y/o 1-octeno, que se tienen que separar de los otros componentes de la corriente de hidrocarburo multi-componente. Además, la corriente de hidrocarburo multi-componente, incluye etileno, que es valioso y que se tiene que separar y recuperar. La corriente de hidrocarburo multi-componente incluye también, al menos, un polímero que es típicamente un subproducto y que se tiene que separar de los hidrocarburos valiosos y el etileno. Cualquier polímero presente en la corriente de hidrocarburo multi-componente puede estar presente como un sólido, o puede estar fundido o disuelto. Sin embargo, típicamente, a la temperatura inicial de la corriente de hidrocarburo multi-componente, el polímero es sólido y está presente como un material en forma de partículas. Un ejemplo de tal corriente de hidrocarburo multi-componente es la corriente de producto oligomérico obtenida de la oligomerización, por ejemplo trimerización y/o tetramerización de etileno, en cuyo caso la corriente de hidrocarburo multi-componente típicamente incluye también un disolvente diluyente, por ejemplo iso-octano, ciclohexano, metilciclohexano, propano, isobutano, isopentano, neopentano, 2-metilpentano, o 3-metilpentano, y/o un disolvente catalítico y/o un catalizador disuelto y/o un activador catalítico disuelto.

La corriente de hidrocarburo multi-componente inicialmente está a una presión elevada de más de 30 bar(a), típicamente mayor de 40 bar(a), por ejemplo 46 bar(a) y una temperatura inicial de típicamente entre aproximadamente 40 °C y 80 °C, por ejemplo aproximadamente 60 °C. La corriente de hidrocarburo multi-componente se calienta después por calentamiento por contacto directo o mezclado, como resultado del contacto con un fluido caliente desde la línea 30.3 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, que se describe con más detalle posteriormente en el presente documento. Ventajosamente, cualquier polímero sólido en la corriente de hidrocarburo multi-componente puede fundirse entonces y disolverse sin usar un intercambiador de calor en una corriente de hidrocarburo que incluye sólidos poliméricos. Por tanto, se evitan los problemas potenciales de ensuciamiento del intercambiador de calor. La corriente de hidrocarburo multi-componente se calienta a una temperatura de al menos 150 °C, típicamente aproximadamente 185 °C, como resultado del contacto y mezclado con el fluido caliente desde la línea 30.3 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea.

En la primera etapa 12 de evaporación instantánea, una corriente de hidrocarburo multi-componente caliente se evapora instantáneamente desde una presión elevada, por ejemplo aproximadamente 46 bar(a), como se ha indicado anteriormente en el presente documento, y su elevada temperatura de aproximadamente 185 °C, a una presión de evaporación instantánea en el intervalo de 10-30 bar(a), por ejemplo aproximadamente 15,5 bar(a), con una caída concomitante de la temperatura. En la primera etapa 12 de evaporación instantánea, la corriente de hidrocarburo multi-componente, por tanto, se separa por evaporación instantánea en un primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno, que se retira mediante la línea 28 del primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno y un producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea que se retira mediante la línea 30.1 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea. Típicamente, el producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno en la línea 28 incluye etileno en combinación con el producto deseado, el producto oligomérico y el disolvente diluyente y/o catalítico. Cualquier componente gaseoso de la corriente de hidrocarburo multi-componente, por ejemplo etano, se reportará también a la corriente rica en etileno en la línea 38. El producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea incluye también algo de etileno y producto deseado y disolvente diluyente y/o catalítico. Es importante, sin embargo, que el polímero se reporte al producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea en la línea 30.1.

El primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno típicamente se condensa al menos parcialmente enfriándolo en el intercambiador de calor 22 y alimentándolo a la operación unitaria 24 de recuperación de etileno, que típicamente incluye una columna de destilación. En la operación unitaria 24 de recuperación de etileno, el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno se separa en una corriente ligera, rica en etileno, retirada mediante la línea 38 de la corriente rica en etileno y una cola de corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno que se retira mediante la línea 40 de la corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno.

El intercambiador de calor 22, si está presente, puede usarse para integración térmica.

Como se ha indicado anteriormente en el presente documento, la operación unitaria 24 de recuperación de etileno típicamente emplea una columna de destilación. Esta columna de destilación típicamente funciona a una presión de aproximadamente 10-28 bar(a), preferentemente aproximadamente 10-15 bar(a) (la presión operativa de la columna de destilación está restringida por la presión de evaporación instantánea de la primera etapa 12 de evaporación instantánea y la temperatura de una caldera (no mostrada) de la operación unitaria 24 de recuperación de etileno), para generar la corriente rica en etileno y la corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno. El fin principal de la operación unitaria 24 de recuperación de etileno es dar una recuperación de etileno requerida predeterminada. El disolvente diluyente y/o catalítico puede recuperarse también con el etileno. La corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno en la línea de corriente 40, de esta manera, incluye típicamente los hidrocarburos valiosos, por ejemplo producto oligomérico, que se desea recuperar y puede incluir también un

disolvente diluyente y/o un disolvente catalítico. Pueden emplearse técnicas de separación convencionales conocidas por los expertos en la materia, tales como destilación, para separar los componentes de la corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno en la línea de corriente 40, si se desea.

5 La presión y la temperatura de evaporación instantánea de la corriente de hidrocarburo multi-componente que se alimenta a la primera etapa 12 de evaporación instantánea se seleccionan de manera que el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea en la línea 30.1 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea tiene una concentración de polímero tal que la viscosidad del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea en la línea 30.1 es menor de aproximadamente 1000 cP a una cizalladura de 1 por segundo. Típicamente, cuando la corriente de hidrocarburo multi-componente es la corriente de producto de una reacción de oligomerización de etileno, esto significa que la concentración de polímero debería ser menor de aproximadamente el 2,8 % en masa, como puede verse en la Figura 3 de los dibujos. Sin embargo, como se apreciará, operando deliberadamente la primera etapa 12 de evaporación instantánea de manera que la concentración de polímero en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea esté limitada, para limitar de esta manera la viscosidad del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, la separación de etileno de la corriente de hidrocarburo multi-componente se ve afectada negativamente, conduciendo a una mayor pérdida de etileno en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea. Esto se indica claramente en la Figura 3 de los dibujos. Además, si la corriente de hidrocarburo multi-componente incluye cualquier disolvente diluyente y/o disolvente catalítico que hay que recuperar, las pérdidas de disolvente hacia el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea también aumentarán.

20 Aunque un aumento en la pérdida de etileno y disolvente, si está presente, hacia el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea es un resultado negativo por la manera en que la opera la primera etapa 12 de evaporación instantánea, la operación de la primera etapa 12 de evaporación instantánea para limitar la concentración de polímero en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea tiene la ventaja de que pueden emplearse una bomba centrífuga 14 convencional comparativamente barata y un intercambiador de calor 16 de carcasa y tubos convencional, para bombear el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea alrededor de y para calentar el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea.

30 Se usa típicamente aceite o vapor caliente en el intercambiador de calor 16 para calentar el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 190 °C a 300 °C. La presión de descarga de la bomba 14 típicamente es tal que sustancialmente no ocurre vaporización aguas abajo del intercambiador de calor 16. Una gran porción del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea calentado se devuelve a la línea 26 de la corriente de hidrocarburo multi-componente mediante las líneas de flujo 30.2 y 30.3 para calentar de esta manera la corriente de hidrocarburo multi-componente a una temperatura de más de 150 °C. Típicamente, aproximadamente el 90 % del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea calentado se bombea alrededor de y, de esta manera se devuelve, a la línea 26 de la corriente de hidrocarburo multi-componente. La primera etapa 12 de evaporación instantánea, por tanto, debe diseñarse para adaptarse a la alta velocidad de reciclado y, por tanto, la alta capacidad de producción.

40 El resto del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea calentado se alimenta mediante la línea 32 de alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea al intercambiador de calor 18, donde se calienta a una temperatura por encima de 190 °C y posteriormente se alimenta a la segunda etapa 20 de evaporación instantánea. En la segunda etapa 20 de evaporación instantánea, la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea desde la línea 32 se evapora instantáneamente a una presión menor de 10 bar(a), por ejemplo aproximadamente 4 bar(a) y, de esta manera, se separa en un segundo producto de cabeza en fase vapor retirado mediante la línea 14 del segundo producto de cabeza en fase vapor y un producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea retirado mediante la línea 36 del producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea. Como se apreciará, el segundo producto de cabeza en fase vapor incluye una cantidad significativa de etileno y posiblemente disolvente diluyente y/o disolvente catalítico, como resultado de las condiciones de operación seleccionadas para la primera etapa 12 de evaporación instantánea, que puede ser deseable recuperar.

50 El producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea típicamente se alimenta a un desvolatilizador (no mostrado) mediante la línea 36 de producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea. La temperatura y presión de la operación de evaporación instantánea en la segunda etapa 18 de evaporación instantánea, por tanto, se seleccionan típicamente de manera que el producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea pueda alimentarse a un desvolatilizador. El desvolatilizador produce una corriente de sólidos que puede someterse, por ejemplo, a un granulador subacuático para granular los sólidos, que está formado principalmente por material polimérico.

Haciendo referencia a la Figura 2 de los dibujos, se muestra una realización de un procedimiento de oligomerización de etileno de acuerdo con la invención, que incluye el procedimiento 10 de separación, y se indica de forma general con el número de referencia 100.

60 El procedimiento 100 incluye un reactor 102 de oligomerización que produce la mayor parte del producto de fondo líquido que se retira mediante la línea 26 de la corriente de hidrocarburo multi-componente.

En la Figura 2, se muestra también un mayor detalle de la operación unitaria 24 de recuperación de etileno. De esta manera, en el procedimiento 100, la operación unitaria 24 de recuperación de etileno incluye una columna 110 de destilación de recuperación de etileno provista de un condensador 124 parcial, un tambor 126 de reflujo y una bomba 128. La línea 38 de la corriente rica en etileno, que de hecho es una línea de reciclado de vapor de etileno al reactor 102, deja de esta manera el condensador 124 parcial y se devuelve al reactor 102. Una línea 132 de reflujo sale del tambor 126 de reflujo y pasa a la bomba 128. Una línea 170 de reflujo de presión aumentada conduce desde la bomba 128 hasta la columna de destilación de recuperación de etileno. La línea 170 de reflujo de presión aumentada puede ramificarse en una línea 171 de flujo que vuelve al reactor 102. Como alternativa, la línea 171 de flujo puede ramificarse de la línea 132 de reflujo.

La línea 40 de corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno sale de la columna 110 de destilación de recuperación de etileno y se alimenta en una sección de tratamiento de producto generalmente indicada por el número de referencia 136. La sección 136 de tratamiento de producto típicamente opera a una menor presión que la columna 110 de destilación de recuperación de etileno y usa destilación (fraccionado) para separar la corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno en diferentes productos, por ejemplo 1-hexeno, 1-octeno, un producto C10+ y similares. Una o más líneas de producto olefínico, representadas por la línea 138, conducen por tanto desde la sección 1236 de tratamiento de producto. La sección 136 de tratamiento de producto está provista también de una línea 144 de purga de vapor. Además, la sección 136 de tratamiento de producto puede estar provista de una línea 150 de reciclado de disolvente diluyente, que finalmente se devuelve al reactor 102.

En el procedimiento 100, se proporcionan dos condensadores 152 y 154 en la línea 34 del segundo producto de cabeza en fase vapor, circulando la línea 34 del segundo producto de cabeza en fase vapor hacia un separador 156 vapor/líquido aguas abajo del condensador 154. El separador 156 está provisto de una línea 158 de vapor y una línea 160 de condensado. La línea 160 de condensado circula a través de una bomba 162 hasta la columna 110 de destilación de recuperación de etileno. Debe apreciarse que los condensadores 152 y 154 pueden reemplazarse por un único condensador, que condensa parcial o completamente el etileno en el segundo producto de cabeza en fase vapor desde la segunda etapa 20 de evaporación instantánea.

El procedimiento 100 se usa para oligomerizar un hidrocarburo, es decir, etileno, para formar al menos un producto de monómero o comonómero alfa. El procedimiento 100 como se muestra en la Figura 2 es en particular adecuado para la tetramerización de etileno para producir 1-octeno y 1-hexeno como productos deseables.

Durante el uso, en un ejemplo o realización no limitante del procedimiento de la invención que emplea un reactor de columna de burbujeo, el reactor 102 contiene una fase líquida a granel en forma de una columna de burbujeo. El reactor 102 en este ejemplo o realización no limitante es, por tanto, un reactor de columna de burbujeo. El etileno reciclado (de la línea 38 de la corriente rica en etileno y la línea 171 de flujo) como reactante de hidrocarburo, junto con la alimentación de etileno nueva (no mostrada) y el disolvente diluyente reciclado típicamente se condensan y alimentan al fondo del reactor 102. Aunque no se muestra, el etileno reciclado (de la línea 38 de la corriente rica en etileno y de la línea 171 de flujo 1) experimentarían en primer lugar una operación para aumentar la presión para equipararla con la del reactor 102. Dicha operación de aumento de presión podría incluir un compresor y/o una bomba. El reactor 102 se opera típicamente a una presión entre aproximadamente 45 bar(a) y 50 bar(a), estando la fase líquida a granel a una temperatura por debajo de su punto de ebullición a la presión operativa del reactor 102. Típicamente, esta temperatura es de aproximadamente 60 °C. La fase líquida a granel del reactor 102 incluye una mezcla de etileno, productos oligoméricos (productos poliméricos u oligoméricos de monómero o comonómero alfa, en este caso, 1-octeno y 1-hexeno), un disolvente que incluye un sistema catalítico disuelto, un disolvente de reacción o diluyente, y pequeñas cantidades de sólidos poliméricos formados por reacciones secundarias indeseables. Un disolvente de reacción o disolvente diluyente, es decir, un componente líquido inerte que no toma parte en una reacción de polimerización u oligomerización y que no se requiere para asegurar que tiene lugar la reacción de polimerización u oligomerización, se usa para la polimerización u oligomerización, por ejemplo tetramerización, de un hidrocarburo tal como etileno, para reducir la incorporación secundaria de productos de monómero o comonómero alfa, por ejemplo 1-hexeno o 1-octeno, en productos de cadena más larga indeseables de menor valor, diluyendo la concentración del producto o productos de reacción primarios. El disolvente diluyente puede tener un punto de ebullición menor o mayor que el producto oligomérico deseable de menor punto de ebullición (por ejemplo, 1-hexeno) a partir del reactor 102. La operación de un reactor de columna de burbujeo en ebullición para la oligomerización de etileno y que emplea un disolvente diluyente la conocen los expertos en la materia y no se requiere una comprensión de la operación del reactor 102 para comprender la presente invención, la operación del reactor 102 no se analiza en detalle. Es suficiente con apreciar que el reactor 102 produce una corriente efluente líquida que es la corriente de hidrocarburo multi-componente en la línea 26 de corriente de hidrocarburo multi-componente descrita anteriormente en el presente documento.

En el procedimiento 100, la corriente de hidrocarburo multi-componente se evapora instantáneamente, por tanto, en la primera etapa 12 de evaporación instantánea como se ha descrito anteriormente en el presente documento, alimentándose el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno en la columna 110 de destilación de recuperación de etileno después de haberse condensado parcialmente y habiendo alimentado la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea a la segunda etapa 20 de evaporación instantánea para producir el segundo producto de cabeza en fase vapor en la segunda línea 34 de producto de cabeza en fase vapor y el producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea en la línea 36 del producto de fondo de la

segunda etapa de evaporación instantánea.

El segundo producto de cabeza en fase vapor de la segunda etapa 20 de evaporación instantánea se alimenta mediante la línea 34 del segundo producto de cabeza en fase vapor a los condensadores 152, 154. Sorprendentemente, las simulaciones muestran que las combinaciones de temperatura y presión requeridas para que los condensadores 152, 154 condensen sustancialmente de forma completa todo el etileno presente en el segundo producto de cabeza en fase vapor (y todo el disolvente diluyente si estuviera presente algo de disolvente diluyente), son razonables y comparativamente insensibles tanto al disolvente diluyente usado en el reactor 102 como al grado de dilución o viscosidad del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea en la línea 30.1 de producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea. Los resultados para los dos casos, en los que la viscosidad del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea estaba respectivamente por encima y por debajo de 1000 cP con una cizalladura de 1 por segundo (es decir, en la cual las concentraciones de polímero eran comparativamente altas y comparativamente bajas, respectivamente) se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de la simulación para la presión requerida de la segunda etapa 20 de evaporación instantánea para completar la condensación de etileno y disolvente diluyente en el segundo producto de cabeza en fase vapor para diversos disolventes diluyentes y para diversas temperaturas de la instalación de enfriamiento

Disolvente diluyente	Temperatura de la instalación de enfriamiento del condensador [°C]	Presión de evaporación instantánea [bar(a)] de la segunda etapa 20 de evaporación instantánea. Caso de baja viscosidad (<1000 cP)	Presión de evaporación instantánea [bar(a)] de la segunda etapa 20 de evaporación instantánea. Caso de alta viscosidad (>1000 cP)
Isobutano	-2	2,2	2,1
	0	2,3	2,1
	5	2,5	2,3
Isopentano	-2	2,2	2,1
	0	2,3	2,1
	5	2,5	2,3
Iso-octano	-2	2,2	2,1
	0	2,3	2,1
	5	2,5	2,3

Puede verse que, para ambos casos, incluso a presiones tan bajas como 2,1 a 2,5 bar(a), el segundo producto de cabeza en fase vapor podía condensarse a temperaturas tan altas como 5 °C.

Las simulaciones muestran que la temperatura del segundo producto de cabeza en fase vapor típicamente estaría bastante por encima de 200 °C. Al enfriar esta corriente mientras se condensa, puede conseguirse integración térmica. El segundo producto de cabeza en fase vapor en la línea 34 del segundo producto de cabeza en fase vapor, por lo tanto, puede usarse como una instalación para calentar otra corriente de procedimiento en cualquier otro lugar en el procedimiento 100 o para generar vapor a baja presión a partir de un condensado de vapor. Esto tiene la ventaja de eliminar los requisitos para el enfriamiento con aire del segundo producto de cabeza en fase vapor. Después de la integración térmica para enfriar el segundo producto de cabeza en fase vapor, el segundo producto de cabeza en fase vapor puede enfriarse adicionalmente usando agua de enfriamiento de la planta, agua refrigerada o un refrigerante, para conseguir el grado de condensación requerido del segundo producto de cabeza en fase vapor.

Como un refrigerante en una instalación de enfriamiento es caro, se realizaron simulaciones adicionales para cuantificar la recuperación de etileno a la línea 160 de condensado desde el separador 156 de vapor/líquido que puede conseguirse con el agua de enfriamiento de planta en solitario (es decir, condensación parcial). Los resultados se muestran en la Tabla 2 para diversos disolventes diluyentes y presiones de evaporación instantánea para la segunda etapa 20 de evaporación instantánea. Estas proyecciones simultáneas muestran que puede recuperarse una cantidad considerable de etileno a presiones operativas razonables para la segunda etapa 20 de evaporación instantánea usando únicamente agua de enfriamiento de la planta.

Tabla 2: Porcentajes de etileno recuperables en fase líquida usando agua de enfriamiento de la planta a diferentes presiones de evaporación instantánea de la segunda etapa 20 de evaporación instantánea, para diversos disolventes diluyentes

Presión [bar(a)]	Iso-octano (% de etileno recuperado)	Isopentano (% de etileno recuperado)	Neopentano (% de etileno recuperado)	Isobutano (% de etileno recuperado)	Propano (% de etileno recuperado)
4	84	80	67	37	10
5	100	100	98	68	15
6	100	100	100	98	23
7	100	100	100	100	31
8	100	100	100	100	47

9	100	100	100	100	68
10	100	100	100	100	94

El condensado en la línea 160 de condensado del separador 156 de vapor/líquido contiene por tanto etileno y, potencialmente, disolvente diluyente. En el procedimiento 100, el condensado se bombea hasta la presión operativa de la columna 110 de destilación de recuperación de etileno usando la bomba 162 y se bombea a la columna 110 de destilación de recuperación de etileno. En tal caso, todo el etileno y, en el caso de un disolvente diluyente con punto de ebullición menor que el del producto oligomérico, por ejemplo, con punto de ebullición menor que el 1-hexeno, también todo el disolvente diluyente puede recuperarse en la columna 110 de destilación de recuperación de etileno y reciclarse al reactor 102 a través del condensador 124 parcial y la línea 38 de corriente rica en etileno y la línea 171 de flujo.

Debe observarse que el condensado en la línea 160 de condensado puede introducirse en la columna 110 de destilación de recuperación de etileno ya sea como un punto de alimentación diferente, como se muestra en la Figura 2, o combinado con el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno en la línea 28 del primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno, aguas abajo del intercambiador de calor 22 (condensador parcial). Las simulaciones muestran que, una vez bombeado hasta la presión operativa de la columna 110 de destilación de recuperación de etileno, el condensado en la línea 160 de condensado no debería calentarse a temperaturas por encima de la del primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno, puesto que esto supondría una carga adicional sobre el condensador 124 parcial. Las simulaciones muestran además que el condensado en la línea 160 de condensado puede introducirse en el condensador 124 parcial, el tambor 126 de reflujo o la línea 132 de reflujo sin comprometer la especificación en la corriente rica en etileno en la línea 38 de la corriente rica en etileno.

Cualquier vapor separado en el separador 156 de vapor/líquido se purga a través de la línea 158 de vapor. En lugar de purgar en este punto, por ejemplo por quemado en antorcha, la línea 158 de vapor puede dirigirse para unirse a la línea 40 de la corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno, de manera que el vapor se dirige a la sección 136 de tratamiento de producto.

Como se ha mencionado anteriormente, el condensado en la línea 160 de condensado puede unirse también con el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno en la primera línea 28 ligera en fase vapor que contiene etileno. Sin embargo, esto requiere el mezclado de una corriente líquida y vapor parcialmente condensado. Las simulaciones muestran además que, desde un punto de vista termodinámico, es más ventajoso introducir la línea 160 de condensado en un punto de alimentación diferente en la columna 110 de destilación de recuperación de etileno. El punto de introducción más deseable del condensado en la línea 160 de condensado en la columna 110 de destilación de recuperación de etileno depende del disolvente diluyente usado en el reactor 102.

Se ha simulado un número de casos con los siguientes disolventes diluyentes para el reactor 102: propano, isobuteno, isopentano, iso-octano y metilciclohexano. En el caso del reactor 102 que produce 1-hexeno como el producto deseado de menor punto de ebullición y usando un disolvente diluyente que tiene un punto de ebullición menor que el del 1-hexeno, el procedimiento de la Figura 2 es particularmente ventajoso, puesto que tal disolvente diluyente de bajo punto de ebullición puede recuperarse y reciclarse con el etileno en la columna 110 de destilación de recuperación de etileno. En tal caso, es por tanto deseable dirigir todo el disolvente diluyente de bajo punto de ebullición a la columna 110 de destilación de recuperación de etileno. Sin embargo, cuando la primera etapa 12 de evaporación instantánea opera para limitar la concentración de polímero por debajo del 5 %, una fracción significativa del disolvente diluyente, tenga mayor o menor punto de ebullición que el 1-hexeno, se reporta al producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea en la línea 30.1 del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea. Finalmente, el disolvente diluyente se reporta por tanto al condensado en la línea 160 de condensado. En el caso de un disolvente diluyente de mayor punto de ebullición que el 1-hexeno, esto no es un problema, puesto que el disolvente diluyente puede recuperarse a la sección 136 de tratamiento de producto, simplemente alimentando el segundo producto de cabeza en fase vapor a la sección 136 de tratamiento de producto. En el caso de un disolvente diluyente de bajo punto de ebullición, la oportunidad de eliminar etapas de destilación adicionales para recuperar este disolvente diluyente recuperándolo con el etileno en la columna 110 de destilación de recuperación de etileno, sin embargo, se perdería si el segundo producto de cabeza en fase vapor se dirige a la sección 136 de tratamiento de producto. Es por tanto una ventaja condensar el segundo producto de cabeza en fase vapor en la línea 34 del segundo producto de cabeza en fase vapor para recuperar así el disolvente diluyente de bajo punto de ebullición mediante la columna 110 de destilación de recuperación de etileno.

En algunas realizaciones del procedimiento 100, que no se ilustran, el etileno en la línea 158 de vapor desde el separador 156 de vapor/líquido se recupera mediante absorción en una corriente de procedimiento de líquidos. En estas realizaciones del procedimiento de la invención, en las que los condensadores 152, 154 solo condensan parcialmente el etileno en el segundo producto de cabeza en fase vapor, el vapor de la línea 158 de vapor se combina con una corriente de procedimiento líquida apropiada de cualquier otro punto en el procedimiento 100, de manera que la corriente de vapor se absorbe parcial o completamente en la corriente de procedimiento líquida. La corriente de procedimiento líquida, que ahora contiene el etileno no condensado, o perdido de otra manera, puede ahora dirigirse a una parte del procedimiento 100 donde puede usarse el etileno. Los ejemplos de estas realizaciones son los siguientes:

**Ejemplo 1:** el vapor en la línea 158 de vapor se absorbe en la línea 150 de reciclado de disolvente diluyente de la sección 136 de tratamiento de producto. Este ejemplo es aplicable al caso donde el procedimiento 100 produce 1-hexeno y 1-octeno como productos deseables y el disolvente diluyente usado en el reactor 102 ebulle a una temperatura entre la del 1-hexeno y el 1-octeno (por ejemplo, iso-octano). El disolvente diluyente, por tanto, se recupera en la sección 136 de tratamiento de producto usando destilación convencional. El reciclado de disolvente diluyente en la línea 150 de reciclado de disolvente diluyente está a una presión menor que el vapor en la línea 158 de vapor, y una combinación de estas dos corrientes, por tanto, es particularmente favorable. Si el reciclado de disolvente diluyente en la línea 150 de reciclado de disolvente diluyente experimenta purificación adicional antes de reciclarlo al reactor 102, el vapor en la línea 158 de vapor puede combinarse con el disolvente diluyente en la línea 150 de reciclado de disolvente diluyente 150, ya sea antes o después de esta etapa de purificación adicional. Como alternativa, el vapor en la línea 158 de vapor puede combinarse con un rebufo de la línea 150 de reciclado de disolvente diluyente, de manera que la corriente de reciclado de diluyente libre de etileno también está disponible para el procedimiento 100.

**Ejemplo 2:** en este ejemplo, el vapor en la línea 158 de vapor se absorbe en un rebufo de una cualquiera de las corrientes de producto representadas por la línea 138 de la corriente de producto. Estas corrientes de producto (por ejemplo, una corriente de producto de 1-hexeno y una corriente de producto de 1-octeno y una corriente de producto de hidrocarburo C10+) están disponibles a una menor presión que la presión del vapor en la línea 158 de vapor, facilitando la combinación con un rebufo de una o más de estas corrientes de producto. En este ejemplo, la corriente combinada obtenida combinando el vapor en la línea 158 de vapor con un rebufo de producto se dirige de vuelta a la columna 110 de destilación de recuperación de etileno, para recuperar etileno.

**Ejemplo 3:** el vapor en la línea 158 de vapor en este ejemplo se absorbe en cualquier corriente de procedimiento que se usa para limpiar el equipo, tras lo cual la corriente se reprocesa mediante la primera etapa 12 de evaporación instantánea, la segunda etapa 20 de evaporación instantánea y la columna 110 de destilación de recuperación de etileno. Por ejemplo, si no se usa una corriente de 1-octeno o de hidrocarburo C10+ para limpiar el reactor 102, el vapor en la línea 158 de vapor puede combinarse con cualquiera de estas corrientes ya sea antes de la etapa de limpieza o en un efluente de lavado desde el reactor 102 después de la limpieza.

El procedimiento 10,100 de la invención, como se ilustra, tiene la ventaja de que reduce significativamente la viscosidad de la solución del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea y, de esta manera, permite el uso de un equipo de menor coste para bombear y calentar el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea. En el procedimiento 10, 100 como se ilustra, es posible usar también una menor temperatura o una mayor presión en la etapa 12 de evaporación instantánea, puesto que se dirige menos producto hacia la parte ligera. En el procedimiento 100, como se ilustra, es posible la recuperación completa de etileno desde la primera etapa 12 de evaporación instantánea y la segunda etapa 20 de evaporación instantánea, y el procedimiento 100, como se ilustra, permite también una recuperación completa de disolventes diluyentes de menor punto de ebullición que el 1-hexeno a través de la columna 110 de destilación de recuperación de etileno, eliminando la necesidad de etapas de separación de recuperación de disolvente diluyente adicionales aguas abajo de la columna 110 de destilación de recuperación de etileno.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de separación de una corriente de hidrocarburo multi-componente que incluye etileno, al menos un polímero y otros componentes, incluyendo el procedimiento:

5 en una primera etapa de evaporación instantánea, evaporar instantáneamente la corriente de hidrocarburo multi-componente, desde una presión elevada de más de 30 bar(a) y una temperatura elevada en el intervalo de 150 °C a 185 °C, a una presión de evaporación instantánea en el intervalo de 10 bar(a) a 30 bar(a), produciendo un primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno a una presión en el intervalo de 10 bar(a) a 30 bar(a) y un producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea que incluye algo de etileno, dicho al menos un polímero y algo de dichos otros componentes, seleccionándose la presión de evaporación instantánea y la elevada temperatura de la corriente de hidrocarburo multi-componente de manera que el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea tenga una concentración de dicho al menos un polímero de menos del 5 % en masa para hacer que la viscosidad del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea, a la temperatura del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea en la primera etapa de evaporación instantánea, sea de al menos 1000 cP a una cizalladura de 1 por segundo;

10 calentar al menos una porción del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea a una temperatura por encima de 150 °C para formar un producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea calentado;

15 combinar una porción de reciclado de dicho producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea calentado con la corriente de hidrocarburo multi-componente, que está a una temperatura menor de 150 °C antes de la combinación con dicha porción de reciclado, para calentar de esta manera la corriente de hidrocarburo multi-componente a dicha elevada temperatura en el intervalo de 150 °C a 185 °C;

20 extraer al menos una porción del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea que incluye algo de etileno, dicho al menos un polímero y algo de dichos otros componentes, de la primera etapa de evaporación instantánea; y

25 retirar el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno de la primera etapa de evaporación instantánea.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye

30 alimentar dicha porción extraída del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea que incluye algo de etileno, dicho al menos un polímero y algo de dichos otros componentes, a una segunda etapa de evaporación instantánea como una alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea; y

35 evaporar instantáneamente la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea en la segunda etapa de evaporación instantánea para producir un segundo producto de cabeza en fase vapor que incluye la mayor parte del etileno en la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea y un producto de fondo de la segunda etapa de evaporación instantánea que incluya la mayor parte de dicho al menos un polímero en la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que incluye someter dicho primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno retirado de la primera etapa de evaporación instantánea a al menos una operación unitaria de recuperación de etileno que produce una corriente rica en etileno y una corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno.

40

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, que incluye

someter dicho primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno retirado de la primera etapa de evaporación instantánea a al menos una operación unitaria de recuperación de etileno que produce una corriente rica en etileno y una corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno;

45 condensar o condensar parcialmente el segundo producto de cabeza en fase vapor de la segunda etapa de evaporación instantánea para producir un condensado; y

alimentar el condensado a la operación unitaria de recuperación de etileno.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha concentración de polímeros en el producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea es menor del 3 % en masa.

50 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 4, en el que dicha porción del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea alimentado a la segunda etapa de evaporación instantánea como la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea se separa del producto de fondo de la primera etapa de evaporación instantánea calentado, incluyendo el procedimiento calentar adicionalmente la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea antes de evaporar instantáneamente la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea en la segunda etapa de evaporación instantánea.

55

7. Un procedimiento de oligomerización de etileno, incluyendo el procedimiento

en una etapa de oligomerización, oligomerizar etileno y extraer una corriente de hidrocarburo multi-componente que incluye etileno no reaccionado, al menos un polímero y otros componentes;

separar la corriente de hidrocarburo multi-componente de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con la

- reivindicación 2, producir dicho primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno y dicho segundo producto de cabeza en fase vapor;  
alimentar el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno a una operación unitaria de recuperación de etileno que produce una corriente rica en etileno y una corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno que incluye producto oligomérico;  
5 reciclar la corriente rica en etileno a la etapa de oligomerización;  
recuperar el etileno del segundo producto de cabeza en fase vapor; y reciclar dicho etileno recuperado del segundo producto de cabeza en fase vapor a la etapa de oligomerización.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, que incluye  
10 condensar, al menos parcialmente, el segundo producto de cabeza en fase vapor de la segunda etapa de evaporación instantánea para proporcionar un producto condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea; y  
bombear el producto condensado de la segunda etapa de evaporación instantánea a dicha operación unitaria de recuperación de etileno, recuperación de etileno del segundo producto de cabeza en fase vapor que se efectúa en  
15 dicha operación unitaria de recuperación de etileno.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el agua de enfriamiento de la planta se usa como medio de enfriamiento para condensar parcialmente el segundo producto de cabeza en fase vapor a una presión que varía entre 4 bar(a) y 10 bar(a).
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el etileno se oligomeriza en presencia de un disolvente diluyente, seleccionándose el disolvente diluyente del grupo que consiste en iso-octano, isopentano, neopentano, isobutano y mezclas de dos o más de los mismos.
11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la alimentación de la segunda etapa de evaporación instantánea se evapora instantáneamente en la segunda etapa de evaporación instantánea a una presión entre 1 bar(a) y 6 bar(a).
12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la operación unitaria de recuperación de etileno emplea al menos una columna de destilación, operándose dicha columna de destilación a la misma presión que la primera etapa de evaporación instantánea menos cualquier caída de presión causada por el equipo de procedimiento intermedio, de manera que dicha columna de destilación opera, por tanto, a una presión en el intervalo de 10 bar(a) a 28 bar(a), alimentándose el primer producto de cabeza en fase vapor que contiene etileno a la operación unitaria de recuperación de etileno cuando está parcialmente condensado, antes de alimentarlo a la operación unitaria de recuperación de etileno.
13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, 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, incluyendo la corriente de hidrocarburo multi-componente pobre en etileno de la operación unitaria de recuperación de etileno monómeros y comonómeros alfa.
14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, que es predominantemente un procedimiento de trimerización de etileno que emplea un sistema catalítico de trimerización o que es predominantemente un procedimiento de tetramerización de etileno que emplea un sistema catalítico de tetramerización.

40

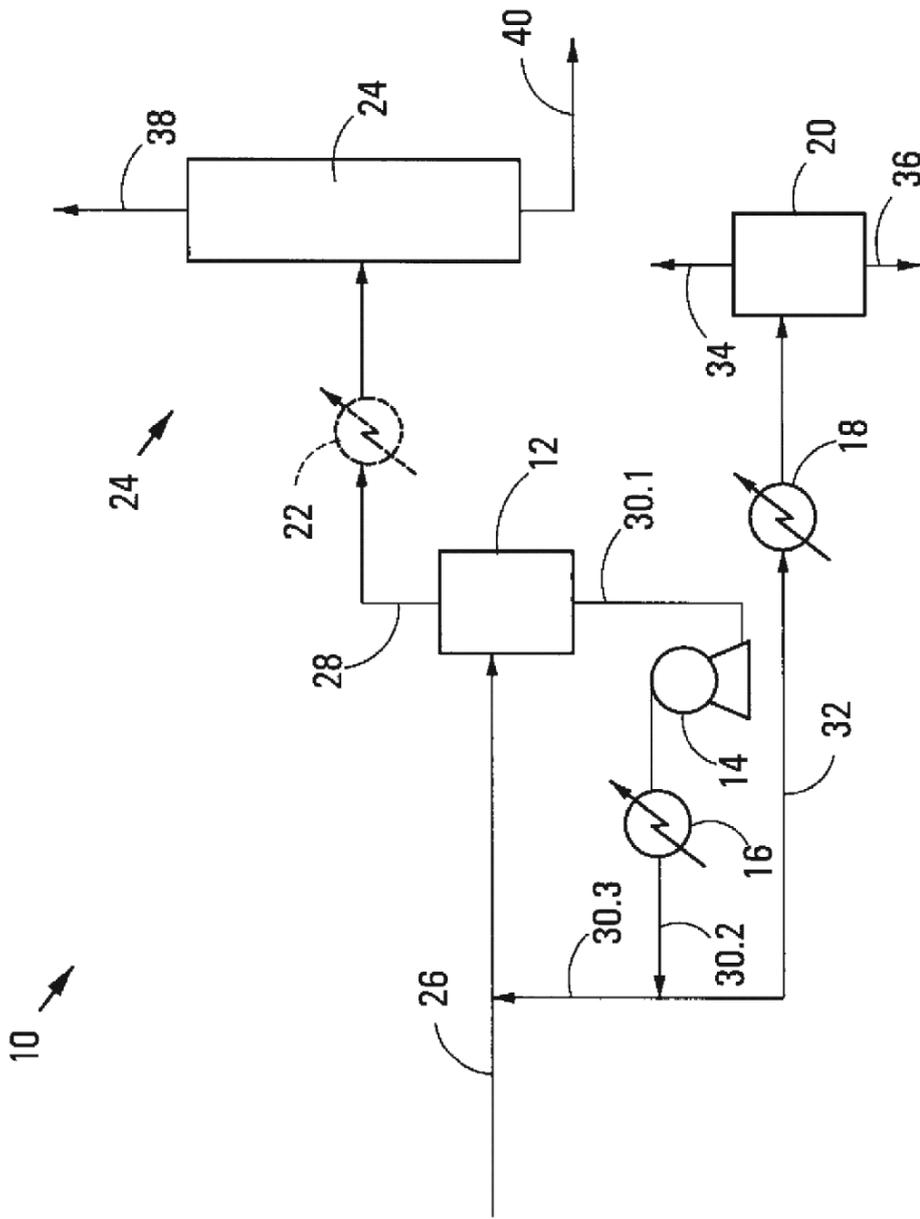


FIG 1

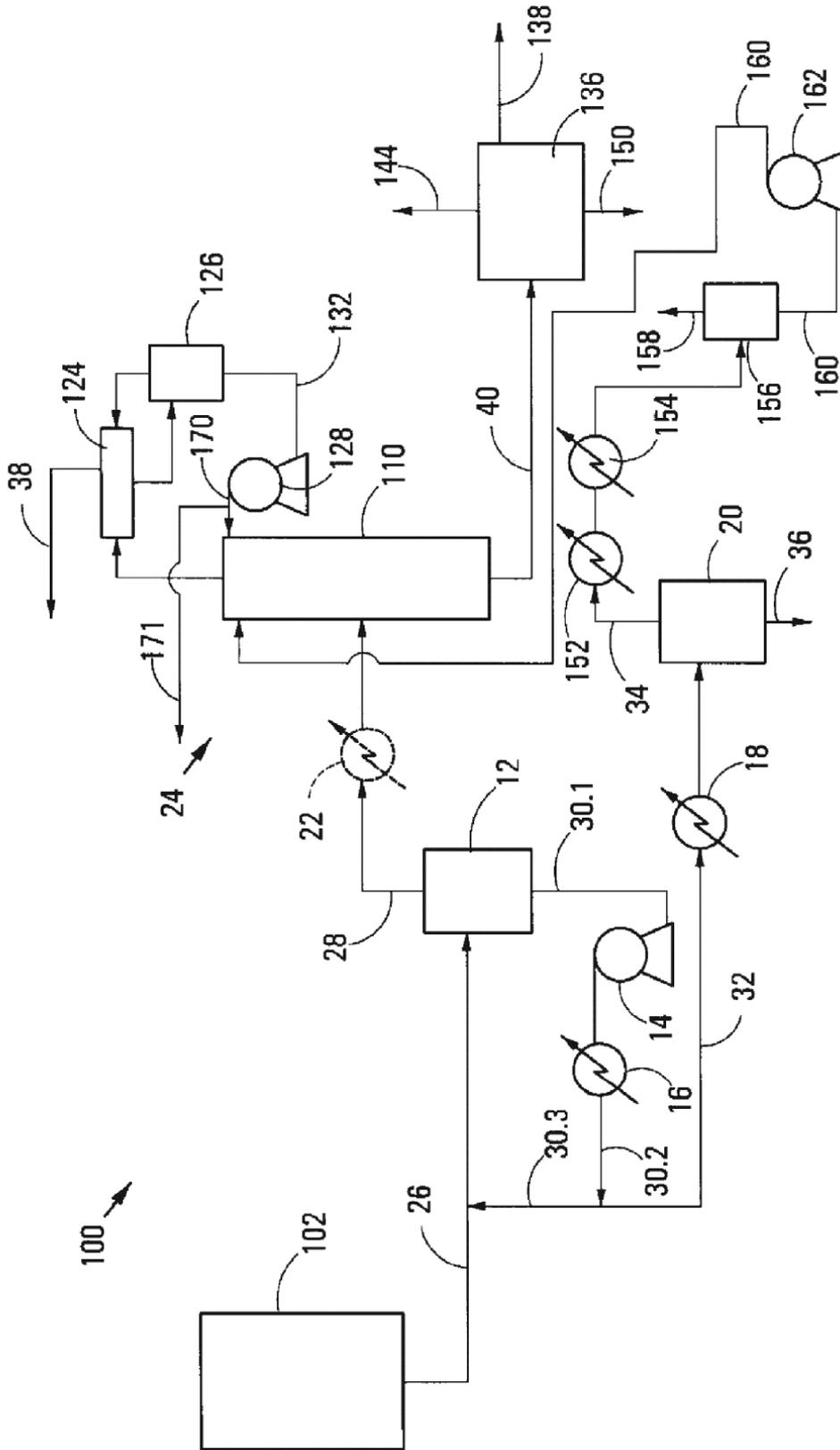


FIG 2

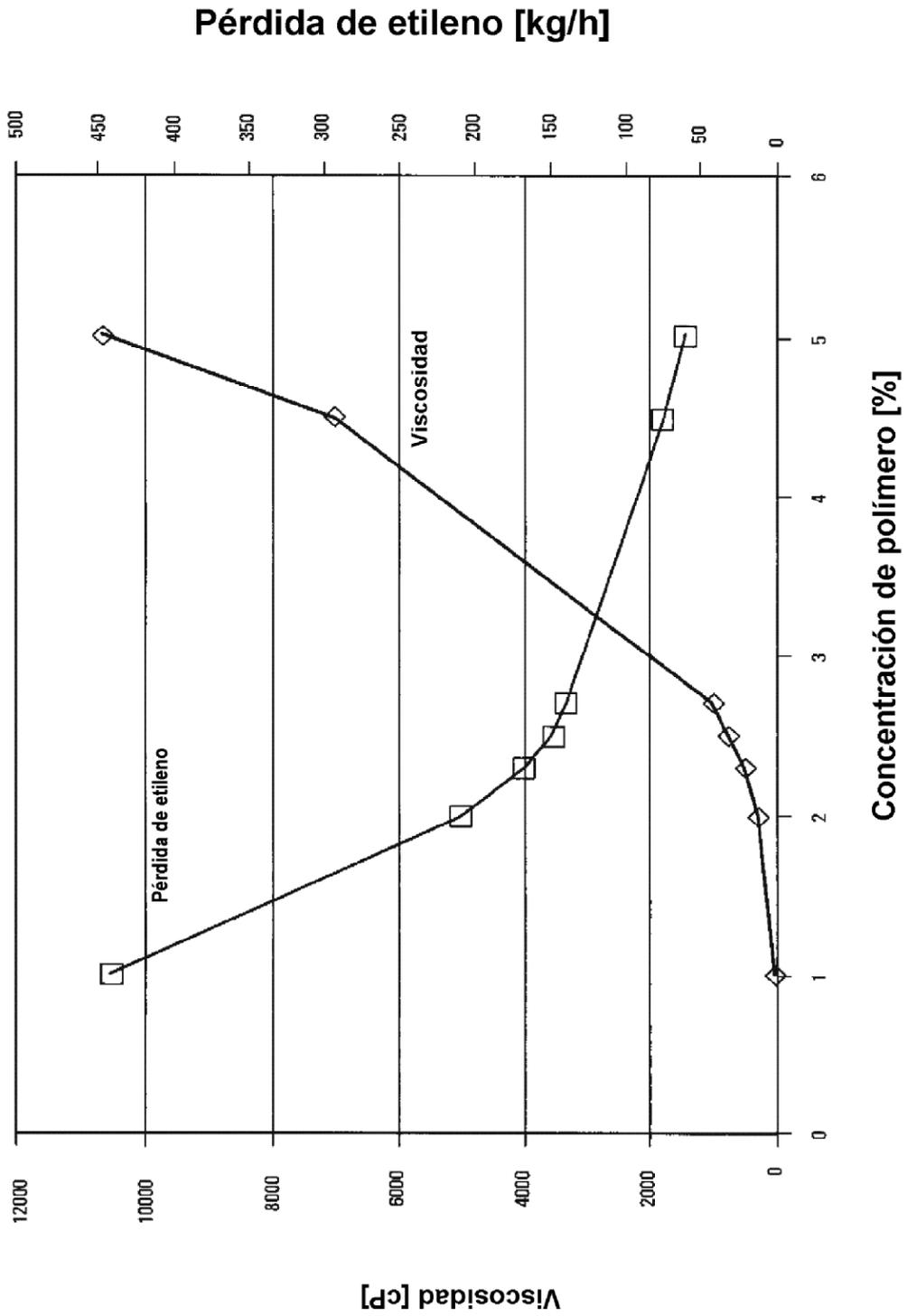


FIG 3