

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 janvier 2019 (17.01.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/011806 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B01J 19/18 (2006.01) C07C 2/08 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/068375
- (22) Date de dépôt international :
06 juillet 2018 (06.07.2018)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1756517 10 juillet 2017 (10.07.2017) FR
- (71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
(FR).
- (72) Inventeurs : AUGIER, Frederic ; 0029 AV 8 MAI 1945,
69360 SAINT SYMPHORIEN D OZON (FR). VONNER,
Alexandre ; 0009 ALL DES VERCHERE, 69780 MIONS
(FR). RAYNAL, Ludovic ; 0039 RUE BERTHELOT,
69600 OULLINS (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: OLIGOMERISATION METHOD USING A REACTION DEVICE COMPRISING A DISPERSION MEANS

(54) Titre : PROCÉDE D'OLIGOMERISATION METTANT EN ŒUVRE UN DISPOSITIF RÉACTIONNEL COMPRENANT UN MOYEN DE DISPERSION

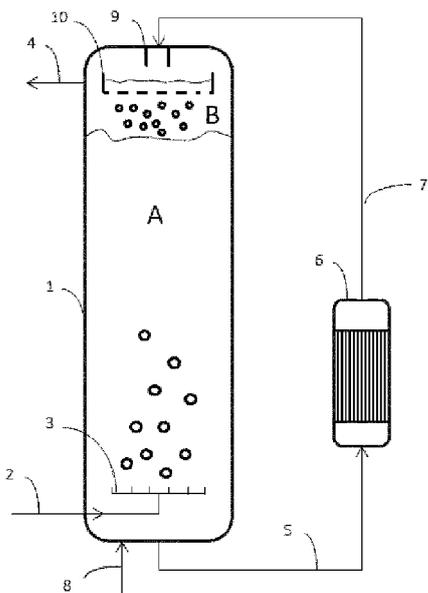


Figure 2

(57) Abstract: The present invention relates to an oligomerisation method using a reaction device comprising a dispersion means. In particular, the method relates to the oligomerisation of ethylene into linear alpha olefins such as 1-butene, 1-hexene, 1-octene or a mixture of linear alpha olefins.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation mettant en œuvre un dispositif réactionnel comprenant un moyen de dispersion. En particulier le procédé concerne l'oligomérisation de l'éthylène en alpha-oléfines linéaires tel que le 1-butène, le 1-héxène, le 1-octène ou un mélange d'alpha-oléfines linéaires.



WO 2019/011806 A1

PROCEDE D'OLIGOMERISATION METTANT EN ŒUVRE UN DISPOSITIF REACTIONNEL COMPRENANT UN MOYEN DE DISPERSION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation mettant en œuvre un dispositif
5 réactionnel, en particulier le procédé concerne l'oligomérisation de l'éthylène en alpha-
oléfines linéaires tel que le 1-butène, le 1-héxène, le 1-octène ou un mélange d'alpha-
oléfines linéaires.

ART ANTERIEUR

L'invention concerne le domaine des procédés d'oligomérisation mettant en œuvre des
10 réacteurs gaz/liquide encore appelés réacteurs au point de bulle car ils fonctionnent dans
des conditions permettant la coexistence de deux phases liquide et gaz. Du fait du caractère
exothermique des réactions d'oligomérisation, les réacteurs au point de bulle comprennent
également une boucle de recirculation consistant à soutirer une fraction liquide, la refroidir et
15 la réintroduire dans l'enceinte réactionnelle. Ladite boucle de recirculation permet d'obtenir
une bonne homogénéité des concentrations et de contrôler la température dans l'ensemble
du volume réactionnel, du fait de la bonne capacité de transfert thermique liée à la boucle de
recirculation.

Un inconvénient rencontré dans les procédés d'oligomérisation lors de la mise en œuvre de
ce type de réacteurs est la gestion de la phase gazeuse encore appelée ciel gazeux. En
20 effet, ledit ciel gazeux comprend les composés gazeux peu solubles dans la phase liquide,
ainsi que de l'éthylène n'ayant pas réagi dans le procédé. Or le ciel gazeux est purgé afin
d'éliminer lesdits composés gazeux. Lorsque la quantité d'éthylène présente dans le ciel
gazeux est importante la purge du ciel gazeux entraîne une perte d'éthylène non réagi non
négligeable, ce qui nuit au rendement du procédé et donc au coût du procédé
25 d'oligomérisation.

Afin d'améliorer l'efficacité du procédé d'oligomérisation, notamment en terme de coût, il est
donc indispensable de limiter la perte en éthylène n'ayant pas réagi contenu dans le ciel
gazeux afin d'améliorer sa conversion dans ledit procédé.

Les procédés de l'art antérieur mettant en œuvre une boucle de recirculation, telle que illustrée à la figure 1, ne permettent pas de limiter la perte en éthylène et la purge du ciel gazeux entraîne une sortie d'éthylène du réacteur néfaste pour le rendement du procédé.

5 La demande WO 2013/116922 divulgue un procédé dans lequel le ciel gazeux est directement introduit dans la boucle de recirculation par l'intermédiaire d'un système dépressionnaire. Cette technologie permet de limiter l'accumulation de l'éthylène dans le ciel gazeux mais s'accompagne d'une perte de l'homogénéité de la concentration en éthylène dissous en phase liquide au sein de l'enceinte réactionnelle.

10 La demande WO 2009/060343 divulgue l'utilisation de dispositifs de type Venturi ou buse gaz/liquide afin de générer des jets diphasiques à l'interphase gaz/liquide permettant de dissoudre l'éthylène contenu dans le ciel gazeux. Ces types de dispositifs sont consommateurs d'énergie, notamment sous forme de perte de charge dans la boucle de recirculation et ont également l'inconvénient d'entraîner des remous à l'interphase gaz/liquide, ce qui est défavorable pour le contrôle de niveau dans le réacteur.

15 De manière surprenante, la demanderesse a découvert un procédé mettant un œuvre une étape de dispersion de l'éthylène contenu dans le ciel gazeux dans la fraction liquide issu de la boucle de recirculation. Le procédé d'oligomérisation selon l'invention permet avantageusement d'optimiser la conversion de l'éthylène engagé dans le procédé, ainsi que de limiter le coût de sa mise en œuvre. En particulier, le procédé permet l'obtention
20 d'oléfines linaires et de préférence d'alpha-oléfines.

RESUME DE L'INVENTION

Un objet de la présente invention est de fournir un procédé d'oligomérisation mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C comprenant les étapes suivantes :

- 25 a) Une étape d'introduction du système catalytique d'oligomérisation comprenant un catalyseur métallique et un agent activateur, dans une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse,
- b) Une étape de mise en contact dudit système catalytique avec de l'éthylène par l'introduction dudit éthylène dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,

- c) Une étape de soutirage d'une fraction de liquide à un débit compris entre 500 et 10000 t/h dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,
 - d) Une étape de refroidissement de la fraction liquide soutirée à l'étape c) par le passage de ladite fraction liquide dans un échangeur thermique,
 - 5 e) Une étape d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape d) au sommet de l'enceinte réactionnelle,
 - f) Une étape de dispersion de la fraction liquide introduite à l'étape e) dans la phase gazeuse dans la partie supérieure de l'enceinte réactionnelle,
- dans lequel les étapes c) à e) constituent une boucle de recirculation.

- 10 Un avantage de la présente invention est d'augmenter la surface de contact entre la fraction liquide dispersée introduite au sommet de l'enceinte réactionnelle et l'éthylène contenu dans le ciel gazeux, et de permettre ainsi d'augmenter la quantité d'éthylène dissous dans la fraction liquide dispersée. L'éthylène ainsi dissous est entraîné dans la phase liquide de l'enceinte réactionnelle afin de le mettre à nouveau en contact avec le système catalytique.
- 15 Cette étape permet avantageusement de dissoudre l'éthylène non réagi contenu dans le ciel gazeux vers la phase liquide et donc d'optimiser sa conversion dans le procédé d'oligomérisation.

Un autre avantage de la présente invention est d'améliorer la productivité du dispositif mis en œuvre dans le procédé.

20 DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C comprenant les étapes suivantes :

- 25 a) Une étape d'introduction du système catalytique d'oligomérisation comprenant un catalyseur métallique et un agent activateur, dans une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse,
- b) Une étape de mise en contact dudit système catalytique avec de l'éthylène par l'introduction dudit éthylène dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,

- c) Une étape de soutirage d'une fraction de liquide à un débit compris entre 500 et 10000 t/h dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,
- d) Une étape de refroidissement de la fraction liquide soutirée à l'étape c) par le passage de ladite fraction liquide dans un échangeur thermique,
- 5 e) Une étape d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape d) au sommet de l'enceinte réactionnelle,
- f) Une étape de dispersion de la fraction liquide introduite à l'étape e) dans la phase gazeuse dans la partie supérieure de l'enceinte réactionnelle,
- dans lequel les étapes c) à e) constituent une boucle de recirculation.
- 10 De préférence, le procédé est mis en œuvre dans un dispositif comprenant une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse, une boucle de recirculation d'une fraction liquide vers un échangeur thermique et un moyen apte à disperser la fraction liquide au sein de la phase gazeuse de ladite enceinte réactionnelle.
- De préférence, les systèmes catalytiques introduit à l'étape a) comprennent au moins un catalyseur métallique à base de nickel, de titane, ou de chrome, au moins un agent activateur, en présence optionnellement d'au moins un additif et optionnellement en présence d'au moins un solvant.
- 15 De préférence, l'éthylène est introduit à l'étape b) à un débit compris entre 1 et 250 t/h.
- De préférence, un flux d'hydrogène gazeux est introduit à l'étape b) dans l'enceinte réactionnelle, avec un débit représentant 0,2 à 1 % en masse du débit d'éthylène entrant
- 20 De préférence, l'étape d) permet de diminuer la température de la fraction liquide de 2 à 10 °C.
- De préférence, la fraction liquide refroidie est introduite à l'étape e) à un débit compris entre 500 et 10000 t/h
- 25 De préférence, la surface d'échange avec le ciel gazeux de la fraction liquide à l'étape f) est augmentée entre 1,1 et 500 par rapport à la surface libre du volume liquide introduit sans dispersion.

De préférence, l'étape f) de dispersion est mise en œuvre par un moyen de dispersion perforé et de préférence est choisi parmi un plateau perforé ou un distributeur perforé.

De préférence, la fraction liquide dispersée à l'étape f) est dispersée sous forme de gouttelettes de diamètre compris entre 1 et 5 mm.

- 5 De préférence, l'étape f) de dispersion est dispersée sous forme de film de faible épaisseur, de préférence inférieure à 8 mm.

La présente invention concerne également un dispositif réactionnel gaz/liquide d'oligomérisation comprenant :

- 10 • Une enceinte réactionnelle i), de forme allongée le long de l'axe vertical comprenant une phase liquide comprenant et de préférence constituée des produits de la réaction, de l'éthylène dissous, du système catalytique et d'un éventuel solvant, et d'une phase gazeuse située au-dessus de ladite phase liquide comprenant de l'éthylène non réagi, ainsi que les gaz incondensables (méthane notamment) et,
- 15 • un moyen d'introduction de l'éthylène ii), situé dans la partie inférieure latérale de ladite enceinte réactionnelle mettant en œuvre un moyen de distribution de l'éthylène au sein de ladite phase liquide de l'enceinte réactionnelle,
- un moyen d'introduction du système catalytique iii), comprenant un catalyseur métallique, d'au moins un activateur et au moins un additif, ledit moyen est situé dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,
- 20 • une boucle de recirculation iv) comprenant un moyen de soutirage à la base (de préférence au fond) de l'enceinte réactionnelle pour le soutirage d'une fraction liquide vers un échangeur thermique permettant le refroidissement dudit liquide, et un moyen d'introduction dudit liquide refroidi, ladite introduction étant réalisée dans la phase gazeuse en tête de l'enceinte réactionnelle,
- 25 caractérisé en ce que
- ladite introduction dans le ciel gazeux v) est réalisée par l'intermédiaire d'un moyen apte à disperser le liquide refroidi dans la boucle de recirculation iv) dans le ciel gazeux de l'enceinte réactionnelle.

De préférence, le moyen de dispersion de la fraction liquide refroidie est choisi parmi un réseau distributeur, un plateau perforé ou un distributeur perforé, ayant une fraction ouverte comprise entre 0,5 et 40 %.

- 5 De préférence, le moyen de dispersion de la fraction liquide refroidie est choisi parmi un garnissage présentant une grande surface par rapport à son volume ainsi qu'une faible perte de charge, de préférence le ratio de la surface par rapport au volume est compris entre 40 et 2500 m²/m³.

DEFINITIONS & ABBREVIATIONS

Dans l'ensemble de la description les termes ou abréviations ci-après ont le sens suivant.

- 10 On entend par oligomérisation toute réaction d'addition d'une première oléfine sur une seconde oléfine, identique ou différente de la première. L'oléfine ainsi obtenue a pour formule brute C_nH_{2n} où n est égal ou supérieur à 4.

On entend par alpha-oléfine une oléfine sur laquelle la double liaison est située en position terminale de la chaîne alkyle.

- 15 On entend par système catalytique le mélange d'au moins un catalyseur métallique et d'au moins un agent activateur, en présence optionnellement d'au moins un additif et optionnellement en présence d'au moins un solvant.

- 20 On entend par phase liquide, le mélange de l'ensemble des composés qui se trouvent à un état physique liquide dans les conditions de température et de pression de l'enceinte réactionnelle.

On entend par phase gazeuse ou encore ciel gazeux, le mélange de l'ensemble des composés qui se trouvent à l'état physique gaz dans les conditions de température et de pression de l'enceinte réactionnelle : sous forme de bulles présentes dans le liquide, et également dans la partie haute du réacteur (ciel du réacteur).

- 25 On entend par partie inférieure latérale de l'enceinte réactionnelle une partie de l'enveloppe du réacteur située en partie basse et sur le côté.

On entend par gaz incondensable une espèce sous forme physique gaz qui ne se dissout que partiellement dans le liquide aux conditions de température et de pression de l'enceinte

réactionnelle, et qui peut, dans certaines conditions, s'accumuler dans le ciel du réacteur (exemple ici : l'éthane).

On entend par t/h, la valeur d'un débit exprimée en tonne par heure.

5 On entend par garnissage un élément qui permet de disperser le liquide sous forme de film mince, qui présente une grande surface par rapport à son volume (de 50 à 2000 m² / m³) ainsi qu'une faible perte de charge.

On entend par surface libre du volume liquide, la surface de contact de la fraction liquide refroidie introduite dans le ciel gazeux sans moyen de dispersion.

10 On entend par dispersion de la fraction liquide, l'augmentation de la surface d'échange entre la phase gaz et ladite fraction liquide.

On désigne par les termes réacteur ou dispositif, l'ensemble des moyens permettant la mise en œuvre du procédé d'oligomérisation selon l'invention, tel que notamment l'enceinte réactionnelle et la boucle de recirculation.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

15 Il est précisé que, dans toute cette description, l'expression « compris(e) entre ... et ... » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

20 La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C comprenant les étapes suivantes :

- a) Une étape d'introduction du système catalytique d'oligomérisation comprenant un catalyseur métallique et un agent activateur, dans une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse,
- 25 b) Une étape de mise en contact dudit système catalytique avec de l'éthylène par l'introduction dudit éthylène dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,
- c) Une étape de soutirage d'une fraction de liquide à un débit compris entre 500 et 10000 t/h dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,

- d) Une étape de refroidissement de la fraction liquide soutirée à l'étape c) par le passage de ladite fraction liquide dans un échangeur thermique,
- e) Une étape d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape d) au sommet de l'enceinte réactionnelle,
- 5 f) Une étape de dispersion de la fraction liquide introduite à l'étape e) dans la phase gazeuse dans la partie supérieure de l'enceinte réactionnelle,
- dans lequel les étapes c) à e) constituent une boucle de recirculation.

PROCEDE D'OLIGOMERISATION

10 Le procédé d'oligomérisation selon l'invention permet l'obtention d'oléfines linéaires par la mise en contact d'éthylène, d'un système catalytique et éventuellement en présence d'un solvant.

En particulier, le procédé concerne l'oligomérisation de l'éthylène en oléfines linéaires tel que le butène, l'héxène, l'octène, le décène, de préférence tel que le 1-butène, le 1-héxène, le 1-octène seule ou un mélange.

15 Tous les systèmes catalytiques connus de l'Homme du métier et aptes à être mis en œuvre dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention font partie du domaine de l'invention. Lesdits systèmes catalytiques ainsi que leurs mises en œuvres sont notamment décrits dans les demandes FR2984311, FR2552079, FR3019064, FR3023183, FR3042989 ou encore dans la demande FR3045414. De préférence, les systèmes catalytiques comprennent au

20 moins un catalyseur métallique de préférence à base de nickel, de titane, ou de chrome, au moins un agent activateur, en présence optionnellement d'au moins un additif et optionnellement en présence d'au moins un solvant.

De préférence, le catalyseur à base de nickel comprend un catalyseur de nickel de degré d'oxydation (+II). De préférence, le catalyseur à base de nickel est choisi parmi les

25 carboxylates de nickel(II) tel que par exemple le 2-éthylhexanoate de nickel, les phénates de nickel(II), les naphénates de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), le chlorure de π -allylnickel(II), le bromure de π -allylnickel(II), le dimère du chlorure de methallylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -allylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -

methallylnickel(II) et le 1,5-cyclooctadiényle de nickel(II), sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

De préférence, le catalyseur à base de titane comprend un composé alcoxy ou aryloxy du titane. De préférence, le catalyseur à base de titane est choisi parmi le phénoxy du titane, le
5 2-méthylphénoxy du titane, le 2,6-diméthylphénoxy du titane, le 2,4,6-triméthylphénoxy du titane, le 4-méthylphénoxy du titane, le 2-phénylphénoxy du titane, le 2,6-diphénylphénoxy du titane, le 2,4,6-triphénylphénoxy du titane, le 4-phénylphénoxy du titane, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy du titane, le 2,4-ditertbutyl-6-phénylphénoxy du titane, le 2,6-diisopropylphénoxy du titane, le 2,6-ditert-butylphénoxy du titane, le 4-méthyl-2,6-ditert-butylphénoxy du titane, le 2,6-dichloro-4-tert-butylphénoxy du titane, le 2,6-dibromo-4-tert-butylphénoxy du titane, le biphénoxy du titane, le binaphtoxy du titane, le 1,8-naphtalène-dioxy du titane, le tétraéthoxy du titane, tétraisopropoxy du titane, le tétra-n-butoxy du titane, le tétra-2-éthyl-hexyloxy du titane.

De préférence, le composé du chrome peut être un sel de chrome(II) ou de chrome(III), mais
15 aussi un sel de degré d'oxydation différent pouvant comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents tels que par exemple des halogénures, des carboxylates, des acétylacétonates, des anions alcoxy ou aryloxy. De préférence, le catalyseur à base de chrome est choisi parmi CrCl_3 , $\text{CrCl}_3(\text{tétrahydrofurane})_3$, $\text{Cr}(\text{acétylacétonate})_3$, $\text{Cr}(\text{naphtéate})_3$, $\text{Cr}(\text{2-éthylhexanoate})_3$, $\text{Cr}(\text{acétate})_3$.

De préférence, un agent activateur est au moins un composé d'aluminium choisi
20 indépendamment parmi le dichlorure de méthylaluminium (MeAlCl_2), le dichloroéthylaluminium (EtAlCl_2), le sesquichlorure d'éthylaluminium ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$), le chlorodiéthylaluminium (Et_2AlCl), le chlorodiisobutylaluminium ($i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$), le triéthylaluminium (AlEt_3), le tripropylaluminium ($\text{Al}(n\text{-Pr})_3$), le triisobutylaluminium ($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$),
25 le diéthyl-éthoxyaluminium (Et_2AlOEt), le méthylaluminoxane (MAO), l'éthylaluminoxane et les méthylaluminoxanes modifiés (MMAO).

De préférence, un additif est au moins un composé de type éther choisi indépendamment
30 parmi l'éther diéthylique, le diisopropyléther, le dibutyléther, le diphényléther le 2-méthoxy-2-méthylpropane, 2-méthoxy-2-méthylbutane, le diméthoxy-2,2 propane, le di(2-éthylhexyloxy)-2,2 propane, le 2,5-dihydrofurane, le tétrahydrofurane, le 2-méthoxytétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le 3-méthyltétrahydrofurane, le 2,3-dihydropyrane, le

tétrahydropyrane, le 1,3-dioxolane, le 1,3-dioxane, le 1,4-dioxane, le diméthoxyéthane, di(2-méthoxyéthyl)éther et le benzofurane, le glyme, le diglyme, pris seuls ou en mélange.

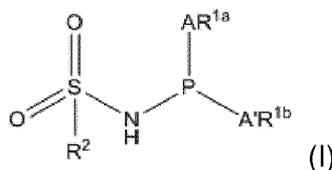
De préférence, un additif est au moins un composé de type amine choisi indépendamment parmi la triméthylamine, la triéthylamine, la pyridine, la 2-méthylpyridine, la 3-méthylpyridine, la 4-méthylpyridine, la 2-méthoxypyridine, la 3-méthoxypyridine, la 4-méthoxypyridine, la 2-fluoropyridine, la 3-fluoropyridine, la 3-trifluorométhylpyridine, la 2-phénylpyridine, la 3-phénylpyridine, la 2-benzylpyridine, la 3,5-diméthylpyridine, la 2,6-diterbutylpyridine et la 2,6-diphénylpyridine, la quinoline, la 1,10-phénanthroline, le pyrrole, le 2,5-diméthyl-pyrrole, le N-méthylpyrrole, N-butylpyrrole N-méthylimidazole, le N-butylimidazole, la 2,2'-bipyridine, la N,N'-diméthyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-butane-2,3-diimine, la N,N'-diphényl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-éthane-1,2-diimine, la N,N'-diphényl-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine.

De préférence, un additif est au moins un composé de type phosphine choisi indépendamment parmi la tributylphosphine, la triisopropylphosphine, la tricyclopentylphosphine, la tricyclohexylphosphine, la triphénylphosphine, la tris(o-tolyl)phosphine, le bis(diphénylphosphino)éthane, l'oxyde de trioctylphosphine, l'oxyde de triphénylphosphine, la triphénylphosphite.

De préférence, un additif est au moins au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, de préférence le magnésium, de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence y égale à 1 ou 2 ou 3 ou 4. Parmi les radicaux aryloxy préférés, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs : le 4-phénylphénoxy, le 2-phénylphénoxy, le 2,6-diphénylphénoxy, le 2,4,6-triphénylphénoxy, le 2,3,5,6-tétraphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,4-ditertbutyl-6-phénylphénoxy, le 2,6-diisopropylphénoxy, le 2,6-diméthylphénoxy, le 2,6-ditert-butylphénoxy, le 4-méthyl-2,6-ditert-butylphénoxy, le 2,6-dichloro-4-tert-butylphénoxy et le 2,6-dibromo-4-tert-butylphénoxy. Les deux radicaux aryloxy peuvent être portés par une même molécule, comme par exemple le radical biphénoxy, le binaphtoxy ou le 1,8-naphtalène-dioxy, substitués ou non par des radicaux alkyl, aryl, ou halogénure. De

préférence, le radical aryloxy RO est le 2,6-diphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy ou le 2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy.

De préférence, un additif est au moins un composé répondant à la formule générale (I) ou un des tautomères dudit composé.



5

dans laquelle

- A et A', identiques ou différents, sont indépendamment un oxygène ou une liaison simple entre l'atome de phosphore et un atome de carbone,
- les groupements R^{1a} et R^{1b} sont indépendamment choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, pentyle, cyclohexyle, adamantyle, substitués ou non, contenant ou non des hétéroéléments; les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 2-méthylephényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophényle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphthyle, bisnaphthyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle.
- le groupement R² est choisi indépendamment parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, pentyle, cyclohexyle, adamantyle, substitués ou non, contenant des hétéroéléments ou non ; les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophényle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphthyle, bisnaphthyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle

20

25

De préférence, les oléfines linéaires obtenues comprennent de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbones, de préférence de 4 à 10 atomes de carbones,

et de préférence de 4 à 8 atomes de carbone. De manière préférée, les oléfines sont des alpha-oléfines linéaires, choisi parmi le but-1-ène, le hex-1-ène ou l'oct-1-ène.

Dans un mode de réalisation, un solvant ou un mélange de solvants peut être utilisé dans le procédé d'oligomérisation. Ledit solvant est choisi indépendamment parmi le groupe formé
5 par les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques tels que l'hexane, le cyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane.

Le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa et préférentiellement entre 0,3 et 8 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C et préférentiellement entre 35 et 150°C, et le débit de la boucle de recirculation liquide est
10 compris entre 500 et 10000 t/h, et de préférence entre 800 et 7000 t/h.

De préférence, la concentration en catalyseur dans le système catalytique est comprise entre 0,1 et 50 ppm en masse de métal atomique par rapport à la masse réactionnelle, de préférence entre 0,5 et 20 ppm, et de préférence entre 0,8 et 10 ppm.

Selon un mode de réalisation, le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre en discontinu.
15 On introduit le système catalytique, constitué comme décrit ci-dessus, dans un réacteur muni des dispositifs habituels d'agitation, de chauffage et de refroidissement, puis on pressurise par de l'éthylène à la pression désirée, et on ajuste la température à la valeur souhaitée. Le dispositif d'oligomérisation est maintenu à une pression constante par introduction d'éthylène jusqu'à ce que le volume total de liquide produit représente, par exemple, de 2 à 50 fois le
20 volume de la solution catalytique préalablement introduite. On détruit alors le catalyseur par tout moyen habituel connu de l'homme du métier, puis on soutire et on sépare les produits de la réaction et le solvant.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé d'oligomérisation est mise en œuvre en continu. Le système catalytique, constitué comme décrit ci-dessus, est injecté en même
25 temps que l'éthylène dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques connus de l'homme du métier ou par une recirculation extérieure, et maintenu à la température souhaitée. On peut aussi injecter séparément les composants du système catalytique dans le milieu réactionnel. L'éthylène est introduit par une vanne d'admission asservie à la pression, qui maintient celle-ci constante dans le réacteur. Le mélange réactionnel est soutiré au
30 moyen d'une vanne asservie au niveau liquide de façon à maintenir celui-ci constant. Le catalyseur est détruit en continu par tout moyen habituel connu de l'homme du métier, puis

les produits issus de la réaction ainsi que le solvant sont séparés, par exemple par distillation. L'éthylène qui n'a pas été transformé peut être recyclé dans le réacteur. Les résidus de catalyseur inclus dans une fraction lourde peuvent être incinérés.

Etape a) d'introduction du système catalytique

5 Le procédé selon l'invention comprend une étape a) d'introduction du système catalytique comprenant un catalyseur métallique et un agent activateur, et éventuellement d'un solvant ou d'un mélange de solvants, dans une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse.

De préférence, l'introduction du système catalytique est réalisée dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle et de préférence dans le fond de l'enceinte réactionnelle.

De préférence, la pression d'introduction dans l'enceinte réactionnelle est comprise entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,3 et 8 MPa.

De préférence la température d'introduction dans l'enceinte réactionnelle est comprise entre 30 et 200°C, et de préférence entre 35 et 150°C.

Etape b) de mise en contact avec l'éthylène

15 Le procédé selon l'invention comprend une étape b) de mise en contact du système catalytique introduit à l'étape a) avec l'éthylène. Ledit éthylène est introduit au niveau de la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle, de préférence sur la partie inférieure latérale de l'enceinte réactionnelle.

20 De préférence, l'éthylène est distribué par dispersion lors de son introduction dans la phase liquide inférieure de l'enceinte réactionnelle par un moyen apte à réaliser ladite dispersion de manière uniforme sur toute la section du réacteur. De préférence, le moyen de dispersion est choisi parmi un réseau distributeur avec une répartition homogène des points d'injection d'éthylène sur toute la section du réacteur.

25 De préférence, l'éthylène gazeux est introduit à un débit compris entre 1 et 250 t/h, de préférence entre 3 et 200 t/h, de préférence entre 5 et 150 t/h et de préférence entre 10 et 100 t/h.

Selon un mode particulier de mise en œuvre de l'invention, un flux d'hydrogène gazeux peut également être introduit dans l'enceinte réactionnelle, avec un débit représentant 0,2 à 1 % en masse du débit d'éthylène entrant. De préférence, le flux d'hydrogène gazeux est introduit par la conduite mise en œuvre pour l'introduction de l'éthylène gazeux.

5 **Etape c) de soutirage d'une fraction de la phase liquide**

Le procédé selon l'invention comprend une étape c) de soutirage d'une fraction de la phase liquide dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle.

Le soutirage mis en œuvre à l'étape c) est réalisé dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle, de préférence sous le niveau de l'injection d'éthylène, et de préférence dans le fond de l'enceinte. Le soutirage est mis en œuvre par tout moyen apte à réaliser le soutirage et de préférence par une pompe.

De préférence, le débit de soutirage est compris entre 500 et 10000 t/h, et de préférence entre 800 et 7000 t/h.

Selon un mode préféré de réalisation, la fraction liquide soutirée de la phase liquide est divisée en deux flux. Le premier flux dit principal est envoyé vers l'étape d) de refroidissement. Le second flux correspond à l'effluent obtenu à l'issue du procédé d'oligomérisation et peut être envoyé vers une section de séparation située en aval du dispositif mis en œuvre dans le procédé selon l'invention. Avantagement, le débit dudit effluent est régulé pour maintenir un niveau liquide constant dans le réacteur. De préférence, le débit dudit effluent est de 5 à 200 fois inférieur au débit liquide envoyé à l'étape de refroidissement. De préférence, le débit dudit effluent est de 5 à 150 fois inférieur, de préférence de 10 à 120 fois inférieur et de manière préféré de 20 à 100 fois inférieur.

Etape d) de refroidissement de la fraction liquide

Le procédé selon l'invention comprend une étape d) de refroidissement de la fraction liquide soutirée à l'étape c).

De préférence, l'étape de refroidissement est mise en œuvre par la circulation du flux principal liquide soutiré à l'étape c) à travers un ou plusieurs échangeurs thermiques situés à l'intérieur ou à l'extérieur de l'enceinte réactionnelle et de préférence à l'extérieur.

L'échangeur thermique permet de diminuer la température de la fraction liquide de 2 à 10°C, de préférence de 3 à 9°C, de préférence de 4 à 8°C. Avantageusement le refroidissement de la fraction liquide permet de maintenir la température du milieu réactionnel dans les gammes de température souhaitées.

- 5 Avantageusement, la mise en œuvre de l'étape de refroidissement du liquide, par l'intermédiaire de la boucle de recirculation permet également d'effectuer l'agitation du milieu réactionnel, et ainsi d'homogénéiser les concentrations des espèces réactives dans tout le volume liquide de l'enceinte réactionnelle.

Etape e) d'introduction de la fraction liquide refroidie

- 10 Le procédé selon l'invention comprend une étape e) d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape d).

L'introduction de la fraction liquide refroidie issue de l'étape d) est réalisée dans la partie gazeuse de l'enceinte réactionnelle, de préférence au sommet de ladite enceinte, par tout moyen connu de l'Homme du métier.

- 15 De préférence, le débit d'introduction de la fraction liquide refroidie est compris entre 500 et 10000 t/h, et de préférence entre 800 et 7000 t/h.

Etape f) de dispersion de la fraction liquide introduite à l'étape e)

En l'absence de dispositif particulier, la surface disponible pour les échanges gaz-liquide dans le ciel du réacteur est la surface libre du volume liquide.

- 20 Le procédé selon l'invention comprend une étape f) de dispersion de la fraction liquide introduite à l'étape e) dans le ciel gazeux de l'enceinte réactionnelle.

Avantageusement, ladite étape de dispersion de la fraction liquide refroidie lors de son introduction dans le ciel gazeux de l'enceinte réactionnelle augmente la surface de contact, encore appelée surface d'échange, entre le liquide dispersé et l'éthylène gazeux contenu dans le ciel gazeux et permet ainsi de faciliter la dissolution de l'éthylène dans le liquide dispersé. L'éthylène ainsi dissous est entraîné dans la phase liquide de l'enceinte réactionnelle afin de le mettre à nouveau en contact avec le système catalytique. Cette étape permet de recycler l'éthylène non réagi contenu dans le ciel gazeux vers la phase liquide et

25

donc d'optimiser sa conversion dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention, et ainsi d'améliorer la productivité du réacteur.

L'étape de dispersion est réalisée par un moyen apte à disperser la fraction liquide dans le ciel gazeux de l'enceinte réactionnelle. Selon un arrangement particulier, le moyen de dispersion est perforé et de préférence est choisi parmi un plateau perforé ou un distributeur perforé.

Selon un autre arrangement particulier, le moyen de dispersion est non-perforé et est choisi parmi un garnissage afin d'augmenter la surface d'échange gaz-liquide dans le ciel gazeux, cette solution étant réservée aux réactions ne produisant pas de problème d'encrassement.

10 Par garnissage, on entend un élément qui permet de disperser le liquide sous forme de film mince, qui présente une grande surface par rapport à son volume, de préférence le ratio de la surface par rapport au volume est compris entre 40 et 2500 m²/m³, de préférence entre 50 et 2000 m²/m³, et de préférence entre 80 et 1500 m²/m³.

Selon un mode de réalisation préféré, la fraction liquide peut être dispersée sous forme de gouttelettes de diamètre compris entre 0,2 et 10 millimètres (mm), de préférence entre 0,3 et 8 mm, de préférence entre 0,5 et 6 mm, et de préférence entre 1 et 5 mm.

Selon un autre mode réalisation préféré, la fraction liquide peut être dispersée sous forme de film de faible épaisseur, de préférence inférieure à 8 mm, de préférence inférieure à 5 mm, de préférence comprise entre 1 et 5 mm, et de préférence comprise entre 1 et 4 mm.

20 Selon un autre mode préféré, la fraction liquide peut être dispersée par au moins un moyen de dispersion perforé en combinaison avec au moins un moyen de dispersion non perforé.

De préférence la surface d'échange avec le ciel gazeux est augmentée entre 1,1 et 500 fois, et de préférence entre 1,5 et 200 fois par rapport à la surface libre du volume liquide introduit sans dispersion.

25 **DISPOSITIF REACTIONNEL D'OLIGOMERISATION**

De nombreux réacteurs mettant en œuvre un mélange gaz-liquide sont constitués d'une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse, une boucle de recirculation d'une fraction liquide vers un échangeur thermique permettant le refroidissement de la fraction liquide avant sa réinjection dans l'enceinte principale.

Couramment, le grand débit circulant dans la boucle de recirculation permet l'obtention d'une bonne homogénéisation des concentrations et de contrôler la température dans la fraction liquide au sein de l'enceinte réactionnelle.

5 Un autre objet selon la présente invention concerne le dispositif apte à mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

Le dispositif réactionnel mis en œuvre par le procédé selon l'invention appartient au domaine des réacteurs gaz/liquide couramment appelés réacteurs au point de bulle. En particulier, le dispositif réactionnel selon l'invention comprend les éléments suivants :

- 10 • Une enceinte réactionnelle i), de forme allongée le long de l'axe vertical comprenant une phase liquide comprenant, et de préférence constituée des produits de la réaction, de l'éthylène dissous, du système catalytique et d'un éventuel solvant, et d'une phase gazeuse située au-dessus de ladite phase liquide comprenant de l'éthylène non réagi, ainsi que les gaz incondensables (méthane notamment) et,
- 15 • un moyen d'introduction de l'éthylène ii), situé dans la partie inférieure latérale de ladite enceinte réactionnelle mettant en œuvre un moyen de distribution de l'éthylène au sein de ladite phase liquide de l'enceinte réactionnelle,
- un moyen d'introduction du système catalytique iii), comprenant un catalyseur métallique, au moins un activateur et au moins un additif, ledit moyen étant situé dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,
- 20 • une boucle de recirculation iv) comprenant un moyen de soutirage à la base (de préférence au fond) de l'enceinte réactionnelle pour le soutirage d'une fraction liquide vers un échangeur thermique permettant le refroidissement dudit liquide, et un moyen d'introduction dudit liquide refroidi, ladite introduction étant réalisée dans la phase gazeuse en tête de l'enceinte réactionnelle,
- 25 caractérisé en ce que
- ladite introduction dans le ciel gazeux v) est réalisée par l'intermédiaire d'un moyen apte à disperser ledit liquide refroidi dans le ciel gazeux de l'enceinte réactionnelle.

i) **Une enceinte réactionnelle**

30 Selon l'invention, toute enceinte réactionnelle connue de l'Homme du métier et apte à mettre en œuvre le procédé selon l'invention est envisageable. De préférence, l'enceinte

réactionnelle est de forme cylindrique et présente un rapport hauteur sur largeur (noté H/D) compris entre 1 et 8, de préférence entre 1 et 4.

De préférence, l'enceinte réactionnelle comprend un moyen de purge des gaz incondensables.

- 5 De préférence, l'enceinte réactionnelle comprend également un capteur de pression, permettant de maintenir la pression au sein de l'enceinte réactionnelle constante. De préférence ladite pression est maintenue constante par l'introduction d'éthylène additionnel dans l'enceinte réactionnelle.

10 De préférence, l'enceinte réactionnelle comprend également un capteur de niveau liquide, ledit niveau est maintenu constant en modulant le débit de l'effluent soutiré à l'étape c). De préférence, le capteur de niveau est situé à l'interphase entre la phase liquide et le ciel gazeux.

ii) un moyen d'introduction de l'éthylène

15 Selon l'invention, l'enceinte réactionnelle i) comprend un moyen d'introduction de l'éthylène gazeux situé dans la partie inférieure de ladite enceinte, plus particulièrement dans la partie inférieure latérale.

De préférence le moyen d'introduction ii) de l'éthylène est choisi parmi une conduite, un réseau de conduites, un distributeur multitubulaire, une plaque perforée ou tout autre moyen connu de l'Homme du métier.

20 Dans un mode de réalisation particulier, le moyen d'introduction de l'éthylène est situé dans la boucle de recirculation iv).

25 De préférence, un distributeur gazeux, qui est un dispositif permettant de disperser la phase gaz de manière uniforme sur toute la section liquide, est positionné à l'extrémité du moyen d'introduction ii) au sein de l'enceinte réactionnelle i). Ledit dispositif comprend un réseau de conduites perforées, dont le diamètre des orifices est compris entre 1 et 12 mm, de préférence entre 3 et 10 mm, pour former des bulles d'éthylène dans le liquide de dimension millimétrique.

De préférence, la vitesse de l'éthylène en sortie des orifices est comprise entre 1 et 30 m/s. Sa vitesse superficielle (vitesse volumique de gaz divisée par la section de l'enceinte réactionnelle) est comprise entre 0,5 et 10 cm/s et de préférence entre 1 et 8 cm/s.

iii) **un moyen d'introduction du système catalytique**

5 Selon l'invention, l'enceinte réactionnelle i) comprend un moyen d'introduction iii) du système catalytique.

De préférence, le moyen d'introduction iii) est situé sur la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle, et de préférence en fond de ladite enceinte.

10 Selon une variante de réalisation, l'introduction du système catalytique est réalisée dans la boucle de recirculation.

Le moyen d'introduction iii) du système catalytique est choisi parmi tout moyen connu de l'Homme du métier et de préférence est une conduite.

15 Dans le mode de réalisation où le système catalytique est mis en œuvre en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants, ledit solvant est introduit par un moyen d'introduction situé dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle, de préférence en fond de l'enceinte réactionnelle ou encore dans la boucle de recirculation.

iv) **une boucle de recirculation**

20 Selon l'invention, l'homogénéité de la phase liquide, ainsi que la régulation de la température au sein de l'enceinte réactionnelle sont réalisées par l'utilisation d'une boucle de recirculation comprenant un moyen sur la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle, de préférence au fond, pour réaliser le soutirage d'une fraction liquide vers un ou plusieurs échangeur(s) thermique(s) permettant le refroidissement dudit liquide, et un moyen d'introduction dudit liquide refroidi dans la ciel gazeux en tête de l'enceinte réactionnelle.

25 La boucle de recirculation peut avantageusement être mise en œuvre par tout moyen nécessaire et connu de l'Homme du métier, tel que, une pompe pour le soutirage de la fraction liquide, un moyen apte à réguler le débit de la fraction liquide soutirée, ou encore une conduite de purge d'au moins une partie de la fraction liquide.

De préférence le moyen de soutirage de la fraction liquide de l'enceinte réactionnelle est une conduite.

Le ou les échangeur(s) thermique(s) apte(s) à refroidir la fraction liquide est (sont) choisi(s) parmi tout moyen connu de l'Homme du métier.

- 5 La boucle de recirculation permet une bonne homogénéisation des concentrations et de contrôler la température dans la fraction liquide au sein de l'enceinte réactionnelle.

v) moyen de dispersion de la fraction liquide refroidie

10 Selon l'invention, la fraction liquide refroidie dans la boucle de recirculation iv) est introduite dans un moyen de dispersion situé au sommet de l'enceinte réactionnelle au niveau du ciel gazeux. Ledit moyen permet selon l'invention de disperser le liquide au sein du ciel gazeux. De préférence la surface d'échange avec le ciel gazeux est ainsi augmentée entre 1,1 et 500 fois par rapport à la surface libre du volume liquide introduit sans moyen de dispersion, de préférence entre 1,5 et 300 fois, de préférence entre 2,0 et 200 fois, de préférence entre 2,5 et 150 fois, de préférence entre 3,0 et 100 fois et de manière encore plus préférée entre 3,5 et 50 fois.

On entend par dispersion le fait de transformer l'écoulement liquide en une multitude de gouttelettes ou filets liquides, permettant ainsi l'augmentation conséquente de la surface de contact entre les phases liquide et gaz.

20 De préférence le moyen de dispersion de la fraction liquide refroidie est choisi parmi un réseau distributeur, un plateau perforé ou un distributeur perforé, ayant une surface perforée comprise entre 0,5 et 40 %, de préférence entre 1,0 et 30 %, de préférence entre 1,2 et 25%, de préférence entre 1,4 et 20 % et de préférence 1,6 et 15 %

25 De préférence, le moyen de dispersion est non-perforé et est choisi parmi un garnissage afin d'augmenter la surface d'échange gaz-liquide dans le ciel gazeux, cette solution étant réservée aux réactions ne produisant pas de problème d'encrassement. Par garnissage, on entend un élément qui permet de disperser le liquide sous forme de film mince, qui présente une grande surface par rapport à son volume ainsi qu'une faible perte de charge, de préférence le ratio de la surface par rapport au volume est compris entre 30 et 2000 m²/m³, de préférence entre 50 et 1500 m²/m³, de préférence entre 70 et 1200 m²/m³, de préférence entre 80 et 1000 m²/m³ et de préférence entre 100 et 800 m²/m³

Le moyen de dispersion v) permet avantageusement de dissoudre l'éthylène non réagi contenu dans le ciel gazeux pour l'introduire à nouveau dans la phase liquide de l'enceinte réactionnelle.

En effet, l'éthylène introduit à la base de l'enceinte réactionnelle est dissous dans la phase
5 liquide dans laquelle il subit la réaction d'oligomérisation au contact du système catalytique. L'éthylène n'ayant pas réagi traverse la phase liquide jusqu'à atteindre le ciel gazeux dans lequel il s'accumule. La réintroduction de l'éthylène non réagi présent dans le ciel gazeux, dans la phase liquide et donc en contact avec le système catalytique, permet ainsi d'améliorer la productivité du réacteur.

10 L'étape de dispersion est réalisée par un moyen apte à disperser la fraction liquide dans le ciel gazeux de l'enceinte réactionnelle. De préférence, le moyen de dispersion est perforé et est choisi parmi un plateau perforé ou un distributeur perforé et de préférence est situé directement au niveau du moyen d'introduction de la fraction liquide refroidie dans la boucle de recirculation. Les dimensions de la surface perforée couvrent de 5 à 100 %, de
15 préférence entre 10 à 85 %, de préférence 15 à 75 % de la section totale du réacteur sur une surface perforée de 15 à 50 % de la section du réacteur. De préférence les dimensions des perforations sont comprises entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 8 mm, et de préférence entre 1 et 5 mm.

Un avantage de la présente invention est donc de permettre de remettre en contact
20 l'éthylène non réagi avec le milieu réactionnel et ainsi d'optimiser la conversion dudit éthylène en -oléfines linéaires et de préférence en alpha-oléfines linéaires.

DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 illustre un dispositif réactionnel selon l'art antérieur. Ce dispositif est constitué d'une enceinte réactionnelle (1) comprenant une phase liquide A et une phase gazeuse B
25 encore appelée ciel gazeux, d'un moyen d'introduction de l'éthylène gazeux (2) dans un distributeur gazeux (3) dans la phase liquide A. Le ciel gazeux B comprend un moyen de purge (4). Dans le fond de l'enceinte réactionnelle (1) se situe une conduite pour le soutirage d'une fraction liquide (5), vers un échangeur à chaleur (6), la fraction liquide ainsi refroidie est envoyée par l'intermédiaire d'une conduite (7) vers la phase liquide A par l'intermédiaire
30 d'un moyen d'introduction (9). La conduite (8) dans le fond de l'enceinte réactionnelle permet l'introduction du système catalytique.

La figure 2 illustre un dispositif permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Ledit dispositif diffère du dispositif de la figure 1 en ce que la fraction liquide refroidie est introduite par un moyen d'introduction (9) dans le ciel gazeux B de l'enceinte réactionnelle (1). La fraction ainsi introduite est ensuite dispersée sous forme de gouttelettes
5 au moyen d'un plateau de dispersion perforé (10).

La figure 3 illustre un second dispositif permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Ledit dispositif diffère de celui mis en œuvre à la figure 2 en ce que la fraction liquide refroidie introduite par le moyen (9) est dispersée sous forme de film par l'intermédiaire d'un élément de garnissage.

10 Les figures 2 et 3 illustrent de manière schématique des modes de réalisation particulier de l'objet de la présente invention.

EXEMPLES

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans en limiter la portée.

15 Le procédé d'oligomérisation dans les exemples suivants sont mis en œuvre à une pression de 2,6 MPa, à une température de 45 °C. Le système catalytique introduit dans l'enceinte réactionnelle comprend comme catalyseur de nickel le $\text{Ni}(\text{2-éthylhexanoate})_2$ à une concentration de 3 ppm en poids de Nickel, de la tricyclohexylphosphine à un ratio molaire de 10 de tricyclohexylphosphine sur le catalyseur de Nickel, et 15 équivalent molaire de dichlorure d'éthylaluminium par rapport au catalyseur de Nickel en présence de n-heptane
20 comme solvant.

Le procédé d'oligomérisation dans les exemples ci-dessous est mis en œuvre dans un dispositif dont le diamètre interne de l'enceinte réactionnelle est de 2,6 m. La hauteur de la phase liquide est de 5,1 m, et le volume total de l'enceinte réactionnelle est de 37 m³. La hauteur du ciel gazeux est de 2 m. Le volume de la boucle de recirculation est de 3 m³.

25 La cinétique de réaction peut s'exprimer comme le produit d'une constante K apparente et de la concentration en éthylène dissous dans le liquide noté $[\text{C}_2]$. La constante K vaut $1,26 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Exemple 1 : comparatif correspondant à la figure 1

Le procédé d'oligomérisation de l'éthylène est mis en œuvre dans un dispositif au point de bulle, dans lequel l'introduction de la fraction liquide refroidie provenant de la boucle de recirculation est réalisée dans la phase liquide de l'enceinte réactionnelle, sous le niveau de l'interface gaz-liquide.

Le débit de la boucle de recirculation est de 625 t/h.

Dans cette mise en œuvre, la surface d'échange entre les phases gaz et liquide est limitée à la surface libre du liquide et correspond à 5,3 m².

Le temps de séjour global dans le réacteur est de 164,5 min.

La productivité volumique de ce réacteur est de 152 kg d'oligomère produit par heure et par m³ de réacteur.

Exemple 2 : selon l'invention correspondant à la figure 2

Le procédé d'oligomérisation selon l'invention est mis en œuvre dans un dispositif de dimensions identiques à celui mis en œuvre dans l'exemple 1, comprenant en plus et conformément à l'invention un moyen apte à disperser la fraction liquide refroidie provenant de la boucle de recirculation dans le ciel gazeux de l'enceinte réactionnelle. Le débit de la boucle de recirculation est de 1640 t/h. Ledit moyen de dispersion est un plateau perforé de 2,3 m de diamètre, composé d'une plaque perforée de trous de 1 mm, avec une surface perforée de 30 %. Le plateau est équipé de rebords de 35 cm de haut.

Dans ce cas, la surface d'échange gaz-liquide est multipliée par 110, ce qui permet d'améliorer d'autant le transfert de matière entre les phases gaz et liquide par rapport au cas du réacteur classique sans élément de dispersion.

Le temps de séjour global dans le réacteur est de 54,4 min.

La productivité volumique de ce réacteur est ainsi de 399 kg d'oligomère produit par heure et par m³ de réacteur, ce qui est 2,6 fois supérieur à celle du cas précédent, ce qui illustre clairement le gain de productivité réalisé par le procédé d'oligomérisation selon l'invention par l'intermédiaire de la dispersion de la fraction liquide refroidie dans le ciel gazeux de l'enceinte réactionnelle.

REVENDICATIONS

1. Dispositif réactionnel gaz/liquide d'oligomérisation comprenant :

- Une enceinte réactionnelle i), de forme allongée le long de l'axe vertical comprenant une phase liquide comprenant et de préférence constituée des produits de la réaction, de l'éthylène dissous, du système catalytique et d'un éventuel solvant , et d'une phase gazeuse située au-dessus de ladite phase liquide comprenant de l'éthylène non réagi, ainsi que les gaz incondensables (méthane notamment) et,
 - un moyen d'introduction de l'éthylène ii), situé dans la partie inférieure latérale de ladite enceinte réactionnelle mettant en œuvre un moyen de distribution de l'éthylène au sein de ladite phase liquide de l'enceinte réactionnelle,
 - un moyen d'introduction du système catalytique iii), comprenant un catalyseur métallique, d'au moins un activateur et au moins un additif, ledit moyen est situé dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,
 - une boucle de recirculation iv) comprenant un moyen de soutirage à la base (de préférence au fond) de l'enceinte réactionnelle pour le soutirage d'une fraction liquide vers un échangeur thermique permettant le refroidissement dudit liquide, et un moyen d'introduction dudit liquide refroidi, ladite introduction étant réalisée dans la phase gazeuse en tête de l'enceinte réactionnelle,
- caractérisé en ce que
- ladite introduction dans le ciel gazeux v) est réalisée par l'intermédiaire d'un moyen apte à disperser le liquide refroidi dans la boucle de recirculation iv) dans le ciel gazeux de l'enceinte réactionnelle.

2. Dispositif selon la revendication 1 dans lequel le moyen de dispersion de la fraction liquide refroidie est choisi parmi un réseau distributeur, un plateau perforé ou un distributeur perforé, ayant une fraction ouverte comprise entre 0,5 et 40 %.

3. Dispositif selon la revendication 1 dans lequel le moyen de dispersion de la fraction liquide refroidie est choisi parmi un garnissage présentant une grande surface par rapport à son volume ainsi qu'une faible perte de charge, de préférence le ratio de la surface par rapport au volume est compris entre 40 et 2500 m²/m³.

4. Procédé d'oligomérisation mettant en œuvre un dispositif selon les revendications 1 à 3, ledit procédé est mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C comprenant les étapes suivantes :
- 5 a) Une étape d'introduction du système catalytique d'oligomérisation comprenant un catalyseur métallique et un agent activateur, dans une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse,
- b) Une étape de mise en contact dudit système catalytique avec de l'éthylène par l'introduction dudit éthylène dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,
- c) Une étape de soutirage d'une fraction de liquide,
- 10 d) Une étape de refroidissement de la fraction liquide soutirée à l'étape c) par le passage de ladite fraction liquide dans un échangeur thermique,
- e) Une étape d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape d) au sommet de l'enceinte réactionnelle,
- f) Une étape de dispersion de la fraction liquide introduite à l'étape e) dans la phase gazeuse dans la partie supérieure de l'enceinte réactionnelle,
- 15 dans lequel les étapes c) à e) constituent une boucle de recirculation.
5. Procédé selon la revendication 4, mis en œuvre dans un dispositif comprenant une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse, une boucle de recirculation d'une fraction liquide vers un échangeur thermique et un moyen apte à disperser la fraction liquide au sein de la phase gazeuse de ladite enceinte réactionnelle.
- 20
6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5 dans lequel les systèmes catalytiques introduit à l'étape a) comprennent au moins un catalyseur métallique à base de nickel, de titane, ou de chrome, au moins un agent activateur, en présence optionnellement d'au moins un additif et optionnellement en présence d'au moins un solvant.
- 25
7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 dans lequel l'éthylène est introduit à l'étape b) à un débit compris entre 1 et 250 t/h.
8. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7 dans lequel un flux d'hydrogène gazeux est introduit à l'étape b) dans l'enceinte réactionnelle, avec un débit représentant 0,2 à 1 % en masse du débit d'éthylène entrant
- 30

9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8 dans lequel l'étape d) permet de diminuer la température de la fraction liquide de 2 à 10 °C.
10. Procédé selon l'une des revendications 4 à 9 dans lequel la fraction liquide refroidie est introduite à l'étape e) à un débit compris entre 500 et 10000 t/h
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications 4 à 10 dans lequel la surface d'échange avec le ciel gazeux de la fraction liquide introduite à l'étape f) est augmentée entre 1,1 et 500 par rapport à la surface libre du volume liquide introduit sans dispersion.
- 10 12. Procédé selon l'une des revendications 4 à 11 dans lequel l'étape f) de dispersion est mise en œuvre par un moyen de dispersion perforé et de préférence est choisi parmi un plateau perforé ou un distributeur perforé.
13. Procédé selon l'une des revendications 4 à 12 dans lequel la fraction liquide dispersée à l'étape f) est dispersée sous forme de gouttelettes de diamètre compris entre 1 et 5 mm.
14. Procédé selon les revendications 4 à 11 dans lequel l'étape f) de dispersion est dispersée sous forme de film de faible épaisseur, de préférence inférieure à 8 mm.

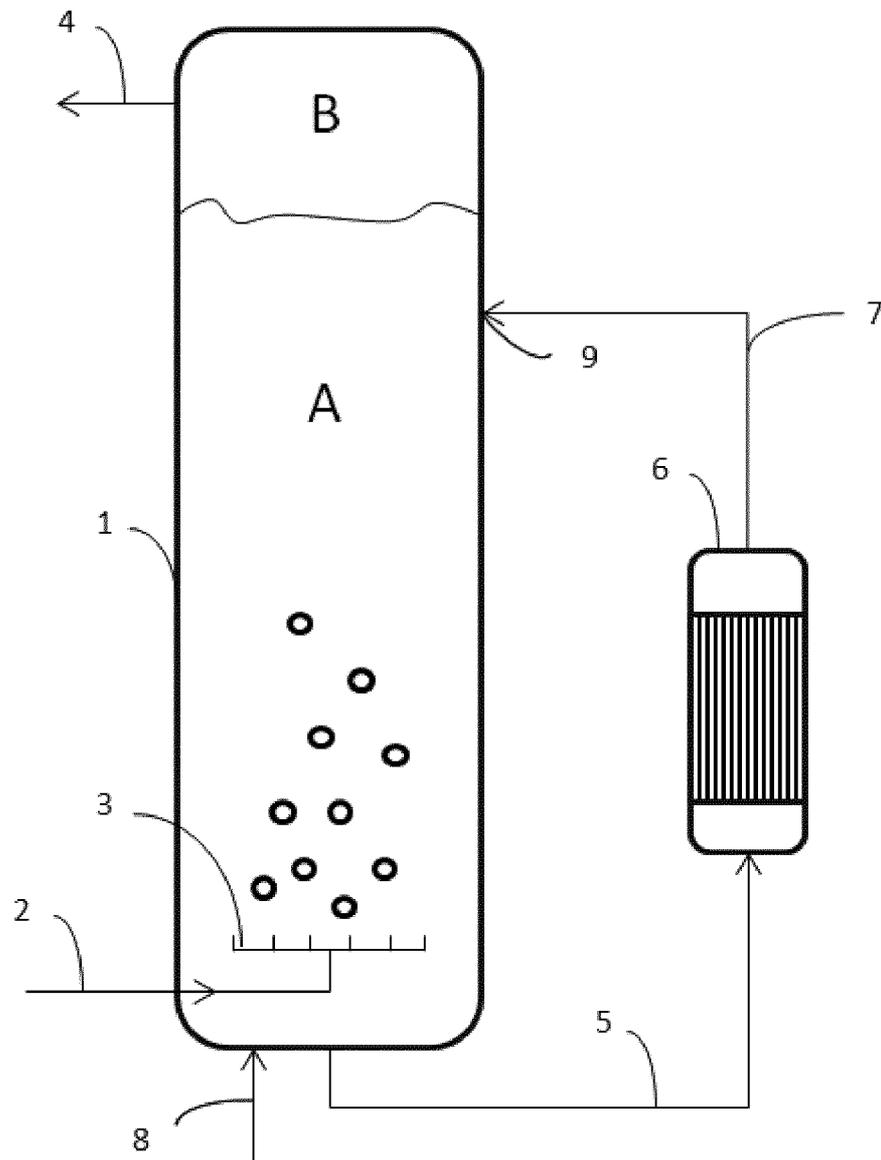


Figure 1

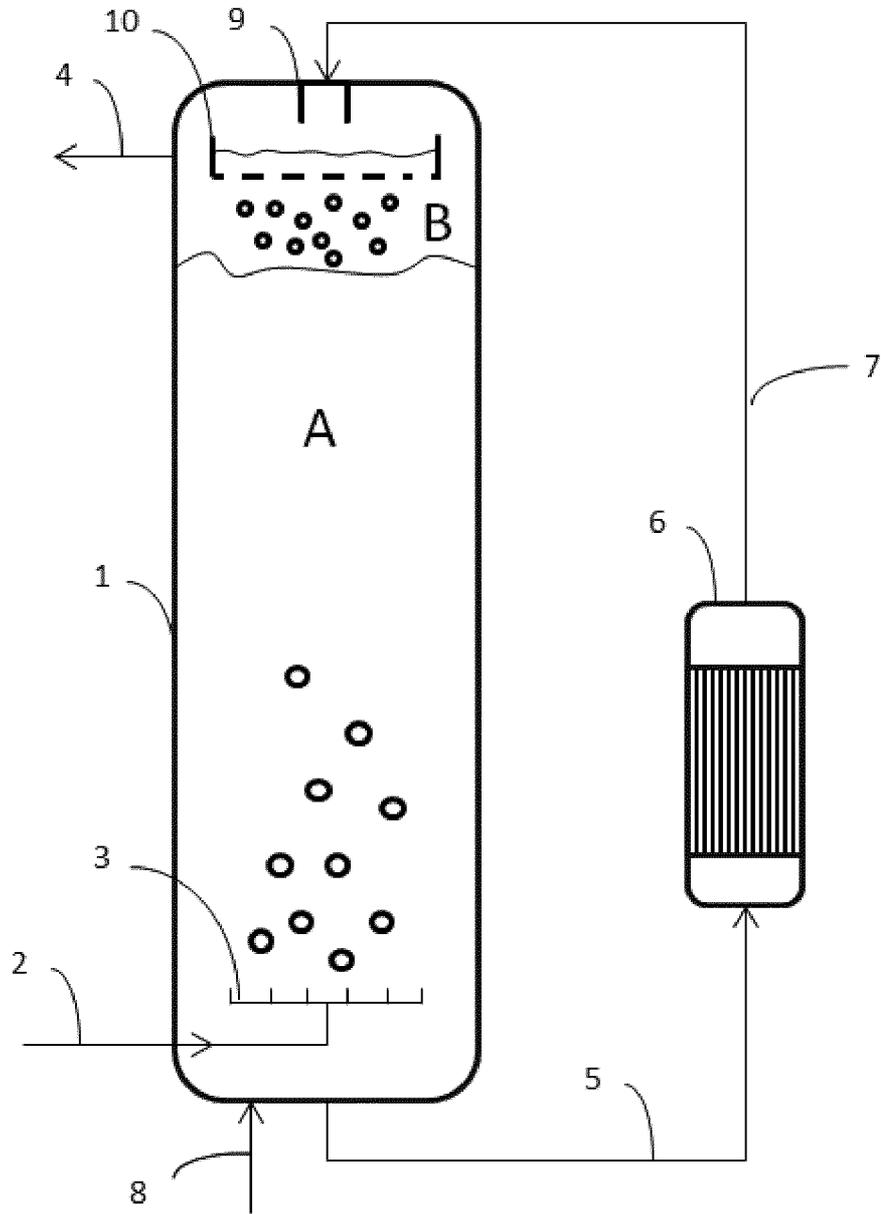


Figure 2

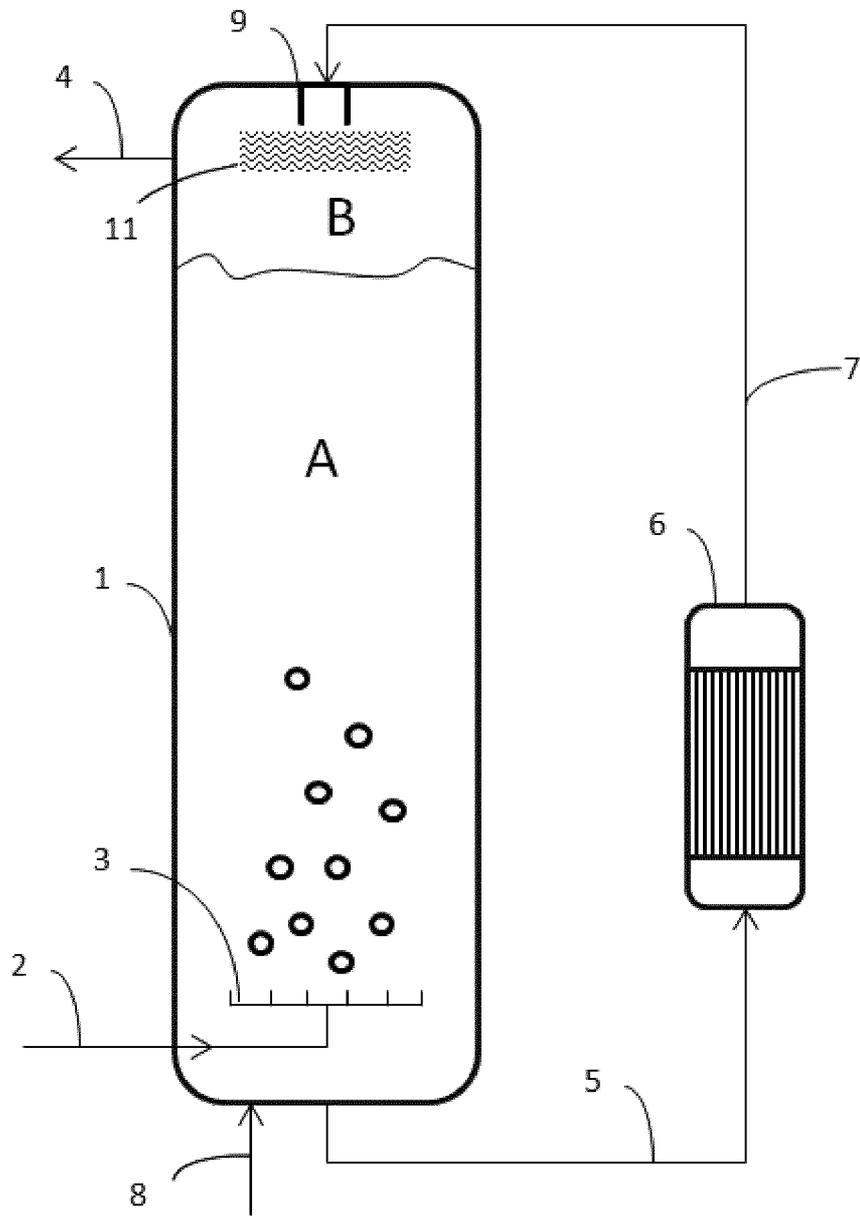


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/068375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J19/18
ADD. B01J4/00 C07C2/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CA 2 767 615 A1 (NOVA CHEMICALS CORP [CA]) 8 August 2013 (2013-08-08) figure 2	1-14
A	US 2017/081257 A1 (KREISCHER BRUCE E [US]) 23 March 2017 (2017-03-23) paragraphs [0059], [0062], [0067]; figure 1	1-14
A	WO 2013/095720 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; WEBER MICHAEL W [US]; LATTNER JAMES) 27 June 2013 (2013-06-27) paragraphs [0022], [0024]; figure 3	1-14
A	EP 1 939 163 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 2 July 2008 (2008-07-02) figure 1	12-14
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 11 October 2018	Date of mailing of the international search report 24/10/2018
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Serra, Renato
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/068375

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105 693 448 A (UNIV ZHEJIANG) 22 June 2016 (2016-06-22) paragraphs [0029], [0030], [0032]; figure 1	1-14
A	----- US 2011/257350 A1 (JABER ISAM [CA] ET AL) 20 October 2011 (2011-10-20) paragraphs [0072], [0076]; claims	1-14
A	----- JP 2013 095671 A (MITSUI CHEMICALS INC) 20 May 2013 (2013-05-20) paragraphs [0009], [0010], [0020]; claims; figure 1 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/068375

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 2767615	A1	08-08-2013	CA 2767615 A1 08-08-2013
			WO 2013116922 A1 15-08-2013

US 2017081257	A1	23-03-2017	NONE

WO 2013095720	A1	27-06-2013	CN 104010997 A 27-08-2014
			CN 106944156 A 14-07-2017
			SG 11201402517S A 27-06-2014
			US 2015291486 A1 15-10-2015
			WO 2013095720 A1 27-06-2013

EP 1939163	A1	02-07-2008	CN 101291898 A 22-10-2008
			EP 1939163 A1 02-07-2008
			JP 5249495 B2 31-07-2013
			JP 2007112745 A 10-05-2007
			KR 20080057304 A 24-06-2008
			TW I426957 B 21-02-2014
			WO 2007046338 A1 26-04-2007

CN 105693448	A	22-06-2016	NONE

US 2011257350	A1	20-10-2011	CA 2701252 A1 20-10-2011
			EP 2560997 A1 27-02-2013
			US 2011257350 A1 20-10-2011
			WO 2011130822 A1 27-10-2011

JP 2013095671	A	20-05-2013	JP 5881370 B2 09-03-2016
			JP 2013095671 A 20-05-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/068375

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J19/18 ADD. B01J4/00 C07C2/08		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CA 2 767 615 A1 (NOVA CHEMICALS CORP [CA]) 8 août 2013 (2013-08-08) figure 2 -----	1-14
A	US 2017/081257 A1 (KREISCHER BRUCE E [US]) 23 mars 2017 (2017-03-23) alinéas [0059], [0062], [0067]; figure 1 -----	1-14
A	WO 2013/095720 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; WEBER MICHAEL W [US]; LATTNER JAMES) 27 juin 2013 (2013-06-27) alinéas [0022], [0024]; figure 3 -----	1-14
A	EP 1 939 163 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 2 juillet 2008 (2008-07-02) figure 1 -----	12-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 octobre 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/10/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Serra, Renato

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CN 105 693 448 A (UNIV ZHEJIANG) 22 juin 2016 (2016-06-22) alinéas [0029], [0030], [0032]; figure 1 -----	1-14
A	US 2011/257350 A1 (JABER ISAM [CA] ET AL) 20 octobre 2011 (2011-10-20) alinéas [0072], [0076]; revendications -----	1-14
A	JP 2013 095671 A (MITSUI CHEMICALS INC) 20 mai 2013 (2013-05-20) alinéas [0009], [0010], [0020]; revendications; figure 1 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/068375

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CA 2767615	A1	08-08-2013	CA 2767615 A1	08-08-2013
			WO 2013116922 A1	15-08-2013

US 2017081257	A1	23-03-2017	AUCUN	

WO 2013095720	A1	27-06-2013	CN 104010997 A	27-08-2014
			CN 106944156 A	14-07-2017
			SG 11201402517S A	27-06-2014
			US 2015291486 A1	15-10-2015
			WO 2013095720 A1	27-06-2013

EP 1939163	A1	02-07-2008	CN 101291898 A	22-10-2008
			EP 1939163 A1	02-07-2008
			JP 5249495 B2	31-07-2013
			JP 2007112745 A	10-05-2007
			KR 20080057304 A	24-06-2008
			TW I426957 B	21-02-2014
			WO 2007046338 A1	26-04-2007

CN 105693448	A	22-06-2016	AUCUN	

US 2011257350	A1	20-10-2011	CA 2701252 A1	20-10-2011
			EP 2560997 A1	27-02-2013
			US 2011257350 A1	20-10-2011
			WO 2011130822 A1	27-10-2011

JP 2013095671	A	20-05-2013	JP 5881370 B2	09-03-2016
			JP 2013095671 A	20-05-2013
