

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international**



(43) Date de la publication internationale
19 octobre 2006 (19.10.2006)

PCT

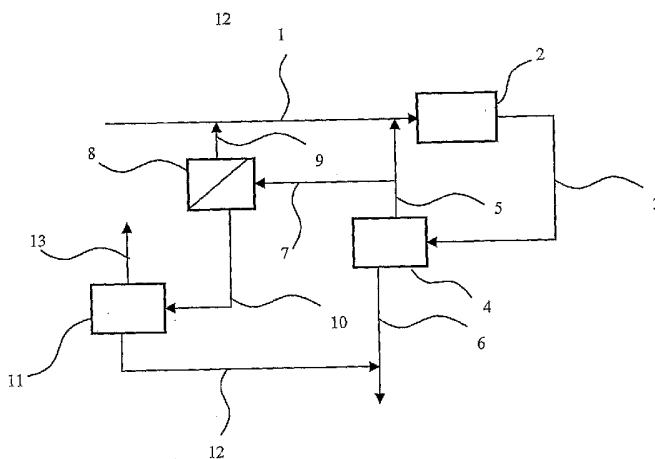
(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/108934 A2

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Classification internationale des brevets :
 <i>C07C 2/24</i> (2006.01) <i>C07C 7/144</i> (2006.01)</p> <p>(21) Numéro de la demande internationale :
 PCT/FR2006/000535</p> <p>(22) Date de dépôt international : 10 mars 2006 (10.03.2006)</p> <p>(25) Langue de dépôt : français</p> <p>(26) Langue de publication : français</p> <p>(30) Données relatives à la priorité :
 0503600 11 avril 2005 (11.04.2005) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FORESTIERE, Alain [FR/FR]; 1369, chemin du Pelet, F-69390 Vernaison (FR). BAUDOT, Arnaud [FR/FR];</p> | <p>203, avenue Félix Faure, F-69003 Lyon (FR). BOURNAY, Laurent [FR/FR]; 18, Pinloup, F-69440 Chaussan (FR). FAVRE, Frédéric [FR/FR]; 118, boulevard Yves Farges, F-69190 Saint Fons (FR).</p> <p>(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).</p> <p>(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.</p> <p>(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,</p> |
|---|--|

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR OLIGOMERISING OLEFINS BY MEMBRANE SEPARATION

(54) Titre : PROCÉDÉ ET INSTALLATION POUR L'OLIGOMÉRISATION D'OLEFINES METTANT EN ŒUVRE UNE SÉPARATION MEMBRANAIRE



- (S7) Abstract:** The invention relates to a method for oligomerising olefins containing from 2 to 6 carbon atoms comprising at least a) one reaction step for recovering a first flow containing oligomers, paraffins and unreacted olefins, b) a separation step for separating a part of oligomers contained in the flow of a mixture comprising oligomers, paraffins and unreacted olefins, c) a step for recycling the portion of said mixture at the reaction step, d) a membrane separation step for separating the other portion of the mixture in such a way that a permeate comprising at least 70 % by weight olefins and a retentate comprising paraffins and oligomers are withdrawn and e) a step for recovering oligomers on the retentate.

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/108934 A2



GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(57) Abrégé : L'invention porte sur un procédé pour l'oligomérisation d'oléfines ayant de 2 à 6 atomes de carbone comportant au moins : a) une étape réactionnelle dans laquelle on récupère un premier effluent comportant des oligomères, des paraffines et des oléfines n'ayant pas réagi, b) une étape de séparation permettant de séparer une partie des oligomères contenus dans l'effluent d'un mélange comportant des oligomères, des paraffines et les oléfines n'ayant pas réagi, c) un recyclage d'une portion dudit mélange dans l'étape réactionnelle, et d) une étape de séparation membranaire d'une autre portion dudit mélange de manière à soutirer un perméat comportant au moins 70 % en poids d'oléfines et un rétentat comportant des paraffines et des oligomères. e) une étape de récupération d'oligomères sur le rétentat.

PROCEDE ET INSTALLATION POUR L'OLIGOMERISATION D'OLEFINES METTANT EN ŒUVRE UNE SEPARATION MEMBRANAIRE

Domaine de l'invention

5 L'invention concerne le domaine des procédés d'oligomérisation destinés à produire notamment des oléfines oligomères dites longues, c'est à dire ayant le plus souvent entre 4 et 10 atomes de carbones, à partir d'oléfinas monomères plus courtes, c'est à dire ayant généralement entre 2 et 6 atomes de carbone.

10 L'oligomérisation des oléfines est un processus couramment utilisé en pétrochimie. Les oléfines monomères sont des hydrocarbures de formule chimique C_nH_{2n} . Les hydrocarbures obtenus par ce processus sont également des oléfines dont la formule chimique est C_mH_{2m} , avec m supérieur à n. Les hydrocarbures obtenus par ce processus peuvent également être des oligomères croisés, ces derniers étant généralement obtenus
15 par oligomérisation d'un mélange d'oléfinas monomères courtes ayant souvent de 2 à 6, et le plus souvent de 2 à 4 atomes de carbone.

Art antérieur

20 Les réactions d'oligomérisation sont généralement mises en œuvre avec une alimentation en oléfine(s) monomère(s) de haute pureté. Les oléfines les plus couramment utilisées peuvent être l'éthylène, le propylène, le butène et éventuellement des mélanges de ces oléfines.

25 Dans les procédés d'oligomérisation, les oléfines non converties sont généralement séparées des oligomères produits avant d'être recyclées en amont du réacteur d'oligomérisation. Durant ces opérations de recycle, les impuretés inertes présentes dans l'oléfine monomère, souvent des paraffines courtes de 2 à 4 atomes de carbone, ont tendance à s'accumuler.

30 De surcroît, les petites quantités d'hydrogène typiquement introduites dans le réacteur afin notamment d'améliorer la sélectivité du procédé d'oligomérisation ont tendance à induire une hydrogénation de l'oléfine monomère en paraffine. Les paraffines peuvent également résulter de transfert d'hydrogène ou simplement de la dégradation de certaines parties du catalyseur. Dans le cas où l'oléfine est de l'éthylène, la paraffine associée est

l'éthane. Les paraffines sont typiquement inertes vis à vis de la réaction d'oligomérisation et, tout comme les impuretés évoquées précédemment, elles ont tendance à s'accumuler lors des opérations de recycle.

5 Cette accumulation en composés inertes, en l'occurrence les impuretés et les paraffines, conduit à une modification de la composition du milieu réactionnel à l'équilibre, à un appauvrissement de la concentration en réactifs, et à une dégradation du rendement du procédé d'oligomérisation.

10 Il est connu et pratique de purger une partie plus ou moins importante de l'oléfine monomère recyclée afin de déconcentrer les impuretés, et d'éliminer des paraffines. Cette opération de purge conduit à une perte en oléfines monomères, voire en oligomères à haute valeur ajoutée.

15 Il serait intéressant de réaliser une séparation par distillation de l'oléfine monomère et de la paraffine associée présentes dans la purge. Cependant, cette opération de séparation est assez délicate. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques très proches, une séparation de l'oléfine monomère de la paraffine associée par distillation séparative nécessiterait une colonne comportant un nombre important de plateaux.

20 Le brevet américain US 4,623,704 décrit l'utilisation d'une séparation membranaire dans un procédé de polymérisation de l'éthylène, dans lequel de l'éthylène est recyclé par séparation membranaire de l'effluent gazeux riche en éthylène issu du réacteur de polymérisation. Cette technique, qui se révèle peu flexible et peu rentable, est difficilement
25 transposable aux processus d'oligomérisation.

 Les brevets américains US 5,681,908 et US 5,521,264 décrivent des procédés de polymérisation en phase gazeuse utilisant des moyens de recyclage des monomères par des techniques de séparation par extraction à l'aide d'un solvant. Ces techniques sont relativement complexes à mettre en œuvre et peu rentables.

30 Il est également connu d'utiliser des membranes pour séparer les oléfines des paraffines présentes dans les purges gazeuses.

Le brevet américain US 6,271,319 décrit un procédé de fabrication de polypropylène comprenant la mise en œuvre d'une réaction de polymérisation, dans une zone réactionnelle, afin de récupérer un effluent comportant du propylène, du propane et du polypropylène, ledit effluent étant envoyé dans une étape de séparation permettant de
5 séparer le polypropylène d'un courant gazeux, ledit courant gazeux étant ensuite passé dans une membrane sélective au propylène pour récupérer un courant riche en propylène et un courant riche en propane, le courant riche en propylène étant ensuite recyclé dans la zone réactionnelle.

10 Les brevets américains US 6,414,202 et US 6,525,236 décrivent des procédés pour produire, à partir du propylène, respectivement de l'isopropanol et du cumène. Ces procédés mettent également en œuvre une réaction dans une zone réactionnelle, afin de récupérer un effluent comportant du propylène, du propane et le produit visé, ledit effluent étant ensuite envoyé dans une étape de séparation permettant de séparer l'alcool ou le cumène d'un
15 courant gazeux, ledit courant gazeux étant ensuite passé dans une membrane sélective au propylène pour récupérer un courant riche en propylène et un courant riche en propane, le courant riche en propylène étant ensuite recyclé dans la zone réactionnelle.

20 Les procédés décrits précédemment ne sont pas des procédés d'oligomérisation. De surcroît, les procédés décrits précédemment mettent en œuvre des modules de séparation membranaire alimentés essentiellement par un mélange d'oléfines, de paraffines légères et éventuellement de gaz, par ex du propane, du propylène et des gaz, tels que de l'oxygène et de l'azote. En aucun cas le produit de la réaction, à savoir le polypropylène, l'isopropanol ou le cumène, selon le cas, n'est présent dans le module de séparation membranaire.

25 Il existe un besoin pour valoriser les mélanges de purge dans les procédés d'oligomérisation en récupérant de façon efficace les oléfines et les oligomères par séparation membranaire.

30 Plus spécifiquement, il existe un besoin pour un procédé d'oligomérisation d'oléfines mettant en œuvre, d'une part une purge afin de limiter l'accumulation de paraffines, une séparation des oléfines sur ladite purge, et d'autre part une récupération efficace des oligomères.

Résumé de l'invention

Un objet de la présente invention est donc de fournir un procédé d'oligomérisation d'oléfines mettant en œuvre, d'une part, une purge afin de limiter l'accumulation de paraffines et, d'autre part, une séparation membranaire sur ladite purge.

5

Un autre objet de l'invention est de valoriser un mélange de purge comprenant, non seulement les paraffines et les oléfines n'ayant pas réagi, mais également au moins une partie des oligomères formés lors de la réaction d'oligomérisation.

10 Un autre objet de l'invention est d'améliorer le rendement global du procédé d'oligomérisation, tant au niveau de la consommation en oléfines, qu'au niveau de la productivité en oligomères.

De surcroît, un autre objet important de l'invention est de faciliter la récupération des oligomères présents initialement dans le mélange de purge et de permettre une récupération
15 plus poussée de ces oligomères.

L'invention porte donc sur un procédé pour l'oligomérisation d'oléfines comportant au moins une étape réactionnelle, une étape de séparation permettant de séparer une partie (et typiquement une partie seulement) des oligomères contenus dans l'effluent issu de l'étape
20 réactionnelle, un recyclage d'une partie d'un mélange comportant les oligomères non séparés, des paraffines et des oléfines n'ayant pas réagi dans l'étape réactionnelle, et une étape de séparation membranaire sur la portion complémentaire dudit mélange, de manière à soutirer un perméat comportant au moins 70 % en poids d'oléfines, typiquement recyclé, et un rétentat comportant des paraffines et des oligomères.

25

Dans un mode de réalisation préféré répondant plus spécifiquement aux objets précités, on envoie le rétentat dans une étape de séparation permettant de séparer les oligomères des paraffines. La séparation permettant de séparer les oligomères des paraffines peut être avantageusement réalisée par condensation des oligomères. Un aspect
30 important de cette séparation secondaire d'oligomères est qu'elle est facilitée par l'étape précédente de séparation membranaire: En effet, du fait de l'évacuation des oléfines dans le perméat, la concentration des oligomères résiduels est notablement augmentée dans le rétentat. La récupération de ces oligomères résiduels est donc grandement facilitée, et ne nécessite pas par exemple l'emploi de très basses températures pour leur condensation. De

façon parallèle, pour une température de condensation donnée, il est possible de réaliser une récupération plus poussée de ces oligomères.

Dans un mode de réalisation préféré, on recycle le perméat à l'étape réactionnelle.

5

L'invention porte également sur une installation permettant la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus.

La description et les figures présentées ci-après permettent d'illustrer plus clairement les modes de réalisation du procédé de l'invention et font apparaître l'ensemble des avantages associés à la mise en œuvre de ce procédé.

Brève description des figures

La Figure 1 illustre, de manière non limitative, les étapes principales du procédé de l'invention.

15

La Figure 2 illustre, de manière non limitative, un mode de réalisation, dans lequel on envoie le rétentat dans une étape de séparation permettant de séparer les oligomères des paraffines.

La Figure 3 illustre, de manière non limitative, un mode de réalisation incluant les éléments de la Figure 2, dans lequel on recycle le perméat à l'étape réactionnelle.

20

Description détaillée de l'invention

L'invention porte donc sur un procédé pour l'oligomérisation d'oléfines ayant de 2 à 4 atomes de carbone comportant au moins :

- a) une étape réactionnelle dans laquelle on récupère un premier effluent comportant des oligomères, des paraffines et des oléfines n'ayant pas réagi,
- b) au moins une étape de séparation permettant de séparer une partie des oligomères contenus dans l'effluent d'un mélange comportant des oligomères, des paraffines et les oléfines n'ayant pas réagi,
- c) un recyclage d'une portion dudit mélange dans l'étape réactionnelle, et
- d) une étape de séparation membranaire d'une autre portion dudit mélange de manière à soutirer un perméat comportant au moins 70 % en poids d'oléfines et un rétentat comportant des paraffines et des oligomères.

30

La charge sur laquelle est mis en œuvre le procédé de l'invention comprend généralement une ou plusieurs oléfine(s) ou, plus précisément, une ou plusieurs oléfine(s) monomère(s). Par oléfines monomères, on entend des oléfines ayant au moins une insaturation, c'est à dire une double liaison entre deux atomes de carbone, sur laquelle il est possible de pratiquer la réaction d'oligomérisation.

L'expression "réaction d'oligomérisation" désigne généralement une réaction de couplage de N oléfines monomères. Cette réaction de couplage conduit à la formation d'oléfines oligomères, produits de la réaction, comprenant chacune N oléfines monomères.

Pour une réaction d'oligomérisation, N est très généralement inférieur à 100. Par oligomères, on entend donc généralement des produits de la réaction d'oligomérisation comprenant moins de 100 oléfines monomères. Les réactions d'oligomérisations préférées concernent cependant les réactions où N est essentiellement inférieur à 10, et notamment dans lesquelles la majeure partie (pondérale) des oligomères est telle que N est compris entre 2 et 5, bornes incluses.

Lorsque $N = 2, 3$ ou 4 les réactions d'oligomérisation associées sont respectivement nommées réactions de dimérisation, de trimérisation ou de tétramérisation.

Une réaction d'oligomérisation conduit rarement, de façon sélective, à des oléfines oligomères comprenant toutes un nombre N identique d'oléfines monomères. La réaction d'oligomérisation conduit le plus souvent à un mélange d'oléfines oligomères de nombre N différent, dont l'une peut être majoritaire.

Les oléfines monomères appropriées à la réaction d'oligomérisation du procédé de l'invention comportent, le plus souvent, de 2 à 20 atomes de carbone par molécule et au moins une double liaison carbone-carbone. Ces oléfines monomères incluent, mais ne sont pas limitées aux mono-oléfines acycliques, aux mono-oléfines cycliques et aux dioléfines.

De façon préférée, les oléfines monomères sont des mono oléfines acycliques de 2 à 20 atomes de carbone, pures ou en mélange. Des exemples, non-limitatifs, de ces oléfines monomères sont l'éthylène, le propylène, les butènes, les pentènes, les hexènes, les octènes, les nonènes les décènes, les undécènes et les dodécènes.

De façon plus préférée, les oléfines monomères sont des mono oléfines acycliques de 2 à 10 atomes de carbone pures ou en mélange. Des exemples, non-limitatifs, de ces oléfines monomères sont : l'éthylène, le propylène, le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'octène-1, le décène-1.

5

De façon encore plus préférée, les oléfines monomères sont des mono oléfines acycliques de 2 à 6 atomes de carbone, pures ou en mélange. Des exemples, non-limitatifs, de ces oléfines monomères sont : l'éthylène, le propylène, le butène-1, les butènes-2, l'isobutène, le pentène-1, le pentène-2, le méthyl-2-butène-1, le méthyl-2-butène-2, le méthyl-3-butène-1, l'hexène-1, l'hexène-2, l'hexène-3, le méthyl-2-pentène-1, le méthyl-3-pentène-1, le méthyl-4-pentène-1, le méthyl-2-pentène-2, le méthyl-3-pentène-2, le méthyl-4-pentène-2, le diméthyl-2,3-butène-1, le diméthyl-3,3-butène-1, le diméthyl-2,3-butène-2. Parmi ces mono oléfines, on préfère utiliser l'éthylène, le propylène ou un mélange des deux.

10

15

L'oligomérisation de telles oléfines monomères permet d'obtenir des produits à forte valeur ajoutée. L'oligomérisation de l'éthylène, permet par exemple d'obtenir des oléfines linéaires terminales telles que le butène-1, l'hexène-1, l'octène-1 très utilisées, par exemple, comme co-monomères dans la fabrication de polyéthylène. L'oligomérisation du propylène permet, par exemple, la synthèse de diméthylbutènes qui sont des intermédiaires recherchés dans l'agrochimie ou la chimie des parfums. L'oligomérisation des butènes en mélange permet, par exemple, d'obtenir des octènes, intermédiaires reconnus pour la synthèse de plastifiants du polychlorure de vinyl.

20

Etape a)

25

Le procédé de l'invention comprend une étape réactionnelle a) d'oligomérisation d'oléfines. Lors de cette étape a), on met en contact une oléfine monomère ou un mélange d'oléfines monomères avec un catalyseur d'oligomérisation pour produire une ou plusieurs oléfines oligomères.

30

Les catalyseurs permettant de réaliser la réaction d'oligomérisation peuvent être hétérogènes ou homogènes par rapport au milieu réactionnel. Ils comportent généralement au moins l'un des éléments suivants : un métal de transition, un composé acide ou un composé basique.

Un exemple, non limitatif, de catalyseur est celui du procédé industriel connu sous l'appellation commerciale Polynaphta®. Ce procédé est utilisé pour l'oligomérisation de butènes contenus dans un mélange butènes/butanes. Il s'agit d'un catalyseur hétérogène, à base de silice-alumine acide de brønsted. Ce procédé est décrit dans un article
5 d'Informations Chimie Hebdo, n°1294, p 13, 11 Apr 1997.

Un second exemple, non limitatif, de catalyseur est le catalyseur connu sous l'appellation commerciale Alfene®. Il permet d'oligomériser l'éthylène en un mélange d'oléfines linéaires terminales. Ce catalyseur est le triéthylaluminium, acide de Lewis, mis en
10 œuvre en phase gazeuse où la réaction a lieu, il est donc homogène vis-à-vis du milieu réactionnel. Le procédé, le catalyseur et les brevets qui y sont relatifs sont décrits dans la revue Catalysis Today (1992), 14, p 1-124.

De préférence, le catalyseur utilisé pour réaliser l'étape d'oligomérisation du procédé
15 de l'invention comporte un métal de transition. Ce métal de transition peut, de façon optionnelle, être supporté.

Un exemple, non limitatif, de catalyseur est le catalyseur industriel du procédé Octol® pour l'oligomérisation des butènes. Il comprend un métal de transition, le nickel. Le nickel est
20 supporté, donc hétérogène vis à vis du milieu réactionnel. Il est décrit dans un article d'Hydrocarbon Processing, Int. Ed. (1986), 65 2, Sect. 1, 31-33.

Dans le cas où le catalyseur n'a pas de métal de transition, le catalyseur mis en œuvre dans l'étape a) du procédé de l'invention est, de préférence, un catalyseur homogène
25 vis-à-vis du milieu réactionnel et peut comprendre un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 de la Table périodique des éléments.

Dans le catalyseur de l'étape a), le ou chacun des métaux de transition peut être associés ou non à un ligand. Le ligand est généralement choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène, les halogènes, alkyls, alkyls substitués, cycloalkyls, cycloalkyl substitués,
30 heterocycloalkyls, heterocycloalkyls substitués, aryls, aryls substitués, heteroaryls, heteroaryls substitués, alkoxy, aryloxy, hydroxy, boryls, silyls, hydrido, thio, amines, phosphines, phosphonites, phosphinites, phosphites ou une de leur combinaisons.

Le catalyseur de l'étape a) est actif pour l'oligomérisation des oléfines, éventuellement en combinaison avec un activateur. Les activateurs connus de l'homme du métier incluent notamment les aluminoxanes, les alkylmagnésiums, les halogéno-alkylmagnésiums, les alkoxy-magnésiums, les aryloxy-magnésiums, les acides forts de Lewis
5 tels que les alkylaluminiums, les halogéno-alkylaluminiums, les alkoxyaluminiums, les aryloxyaluminiums,, les alkylbores, les halogéno-alkylbores, les alkoxybores, les aryloxybores ou une de leurs combinaisons.

Un exemple, non limitatif, de catalyseur d'oligomérisation comportant un activateur
10 est celui du procédé AlphabutoI® de la société Axens destiné à oligomériser l'éthylène. L'effluent de ce procédé contient du butène-1, produit de dimérisation de l'éthylène, majoritaire à plus de 80 % poids. Le catalyseur utilisé est à base de titane, métal de transition, activé par un trialkylaluminium. Le catalyseur est soluble dans la phase liquide où la réaction a lieu, il est donc homogène vis-à-vis du milieu réactionnel. Ce catalyseur est
15 décrit dans le brevet US 4,532,370.

Le milieu réactionnel de l'étape a), peut être constitué essentiellement de la charge, des produits et des éléments constitutifs du catalyseur, telle que dans les procédés industriels d'oligomérisation décrits précédemment, ou bien comprendre en plus un diluant
20 venant s'ajouter à la charge et solubilisant notamment les éléments constitutifs du catalyseur.

Un exemple, non limitatif, de milieu réactionnel comportant un diluant est celui de l'étape réactionnelle du procédé AlphaSelect® dont le catalyseur comprend un métal de
25 transition, le Zirconium, un ligand de la classe des acétals, et un activateur chloralkylaluminium de formule générale $AlR_n X_{3-n}$, (où R est un groupement alkyl, et X un halogéné tel que le chlore ou le brome, n étant le nombre de préférence compris entre 1 et 2). Ces éléments constitutifs du catalyseur sont utilisés en présence d'un diluant hydrocarboné. Le catalyseur est soluble dans ce diluant, où la réaction d'oligomérisation a
30 lieu, il est donc homogène vis-à-vis du milieu réactionnel. Ce procédé d'oligomérisation est décrit dans le brevet US 5,345,023.

Par milieu réactionnel, on entend l'ensemble des phases (gaz, liquide ou solide) présentes dans le ou les réacteurs servant à réaliser la réaction d'oligomérisation de l'étape a).

5 L'étape a) d'oligomérisation peut être conduite dans un ou plusieurs réacteur(s). Le ou les réacteurs peuvent être tout moyen connu de l'homme du métier adapté à la mise en œuvre du catalyseur. Par exemple, on peut utiliser des réacteurs lit fixe, des réacteurs à lit fluidisé, des réacteurs à lit circulant, des colonnes catalytiques ou des réacteurs adaptés à la mise en œuvre de catalyseurs homogènes.

10

Le milieu réactionnel peut être agité par une agitation mécanique ou magnétique, par l'introduction d'un gaz, du ou des réactifs, du catalyseur ou de ses éléments constitutifs, du diluant ou par la re-circulation du milieu réactionnel lui-même.

15 L'étape a) réactionnelle peut être conduite en batch, en semi-continu ou en continu. De façon préférée, la réaction d'oligomérisation de l'étape a) est conduite de manière continue.

20 La température de réaction lors de l'étape a) est adaptée à l'oligomérisation des oléfines. De préférence, la température de réaction de l'étape a) est comprise entre 0 et 300 °C, et de façon plus préférée entre 10 et 210 °C.

25 La pression à laquelle est maintenu le milieu réactionnel d'oligomérisation lors de l'étape a) est adaptée à l'oligomérisation des oléfines. De préférence, la pression de l'étape a) est comprise entre la pression atmosphérique (0,1 MPa) et 35 MPa, et de façon préférée entre 1 et 25 MPa.

30 Les exemples suivants de procédés industriels ne sont pas limitatifs et illustrent la diversité des conditions réactionnelles pouvant être mis en œuvre dans l'étape réactionnelle du procédé d'oligomérisation de l'invention.

Dans le cas d'un procédé Dimersol© commercialisé par la société Axens, du propylène, des butènes ou leur mélange, sont oligomérisés en présence de leurs paraffines homologues, sans diluant. Par paraffines homologues, on entend les paraffines présentant

un même nombre d'atomes de carbones que les oléfines monomères considérées. Les éléments du catalyseur peuvent comprendre un métal de transition, le nickel, et un activateur, un chloralkylaluminium de formule générale $AlR_n X_{3-n}$, où R est un groupement alkyl, et X un halogéné tel que le chlore ou le brome. La réaction d'oligomérisation est
5 opérée dans une série de réacteurs agités par recirculation du milieu réactionnel et/ou tubulaires. Une pression, comprise entre 1 et 2 MPa et une température, comprise entre 30 et 60 °C permettent de maintenir l'ensemble du milieu réactionnel monophasique, en une seule phase liquide. L'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur est soluble dans ce milieu réactionnel liquide et est donc homogène vis-à-vis de ce milieu réactionnel. Ce
10 procédé d'oligomérisation est décrit dans le brevet US 5,345,023.

Dans le cas d'un procédé SHOP® (Shell Higher Olefins Process) commercialisé par la société Shell, l'éthylène est oligomérisé en un mélange d'oléfines linéaires terminales. Un catalyseur comprenant un métal de transition, le Nickel, et un ligand de la classe des
15 phosphines est généralement utilisé. Le catalyseur est soluble dans un diluant, un butanediol, il est donc homogène vis-à-vis du milieu réactionnel. La réaction est conduite entre 80 et 120 °C, à une pression maintenue entre 7 et 13 MPa. Dans ces conditions, le milieu réactionnel est généralement triphasique. L'oléfine monomère, l'éthylène, est majoritairement présente dans une phase gaz. Le diluant, dans lequel est solubilisé le
20 catalyseur n'est pas miscible avec la phase liquide formée par les oléfines oligomères produites. Le diluant et les oléfines oligomères forment deux phases liquides. Tout ou partie du milieu réactionnel est re-circulé dans chacun des réacteurs afin d'assurer l'agitation du milieu réactionnel. Le procédé SHOP® et les éléments constitutifs du catalyseur sont décrits dans la revue Catalysis Today (1992), 14, 1-124.

25 Le premier effluent récupéré lors de l'étape a), comporte des oligomères ou plus précisément des oléfines oligomères, des oléfines ou plus précisément des oléfines monomères n'ayant pas réagi, ainsi que des composés inertes tels que des paraffines et éventuellement des impuretés.

30 Le premier effluent récupéré lors de l'étape a) peut éventuellement être passé dans une étape d'inhibition du catalyseur lorsque celui-ci est homogène vis-à-vis du milieu réactionnel. Cette étape de neutralisation de toute activité catalytique permet notamment

d'éviter que la présence des restes de catalyseur ne vienne altérer, par réaction non-contrôlée, la pureté des produits de la réaction initiale.

Le premier effluent, éventuellement après une étape de neutralisation, est ensuite
5 envoyé dans une étape b) de séparation.

Etape b)

Lors de l'étape b) de séparation, on sépare une partie des oligomères contenus dans
10 l'effluent comportant des oligomères, des paraffines et les oléfines monomères n'ayant pas réagi.

Typiquement, les oléfines oligomères possèdent un poids moléculaire plus important que les oléfines monomères n'ayant pas réagi et que les paraffines associées à ces oléfines monomères. D'une façon générale, les oléfines monomères n'ayant pas réagi, les paraffines associées et les impuretés ont des températures d'ébullitions plus basses que les oligomères.
15

Ainsi, tout moyen de séparation connu de l'homme du métier mettant à profit ces écarts de volatilité entre les corps à séparer peut être mis en œuvre. A titre d'exemples, on
20 peut utiliser des évaporateurs, des séries d'évaporateurs et bien sûr des colonnes de distillation de tout type. Ces moyens peuvent également être associés en série. Les moyens de séparation par adsorption, absorption ou séparation membranaire sont également envisageables du fait des différences de polarités et de tailles des molécules à séparer.

25 L'étape b) du procédé de l'invention ne permet généralement pas de séparer la totalité des oligomères.

De préférence, l'étape b) de séparation permet de séparer au moins 50 % en poids, de préférence 60 % en poids, de manière plus préférée 80 % en poids des oligomères
30 contenus dans l'effluent issu de l'étape a).

Etape c)

A l'issu de l'étape b) le mélange comportant des oligomères, des paraffines et les oléfines est, au moins en partie, recyclé dans l'étape a) réactionnelle. Ce mélange peut comporter, en outres, des impuretés.

5

Etape d)

L'étape d) de séparation membranaire est mise en œuvre sur une autre portion du mélange obtenu lors de l'étape b) de séparation. Cette portion comporte des oligomères, des paraffines et les oléfines n'ayant pas réagi lors de l'étape a).

10

Cette autre portion du mélange obtenu lors de l'étape b) de séparation et comportant des oligomères, des paraffines et les oléfines n'ayant pas réagi, correspond en fait, à une purge. Dans l'art antérieur, cette purge n'était généralement pas valorisée ou, quelquefois, elle était utilisée comme combustible dans l'usine.

15

Cette autre portion du mélange obtenu lors de l'étape b) de séparation peut représenter entre 1 et 99 % en poids, de préférence entre 2 et 50 % en poids dudit mélange.

Lors de l'étape d) de séparation membranaire, on envoie cette portion du mélange obtenu lors de l'étape b) (ou purge) dans des moyens de séparation membranaire. On soutire un perméat comportant au moins 70 %, de préférence eau moins 80 %, de façon plus préférée au moins 90 %, par exemple 96 % en poids d'oléfines et un rétentat comportant des paraffines et des oligomères.

20

Typiquement, les membranes mises en œuvre dans l'invention sont perméables aux oléfines monomères, de préférence ayant 2 à 4 atomes de carbone, selon l'application envisagée.

25

Il a été trouvé qu'il était possible de mettre en œuvre des membranes, non seulement perméables aux oléfines courtes de 2 à 4 atomes de carbone et très peu perméables aux paraffines associées ayant un même nombre d'atome de carbone, mais également présentant une perméabilité réduite aux oligomères formés. Sans être lié à une quelconque théorie, cette découverte pourrait provenir d'une vitesse de diffusion des oligomères très

30

faible par rapport à l'oléfine courte extraite au travers de la membrane. En effet, l'accroissement du nombre d'atomes de carbone dans une molécule a tendance à conduire à une augmentation significative des phénomènes de friction de ladite molécule au sein de la matrice polymère rigide d'une membrane. De plus, l'oligomère étant peu concentré dans la charge par rapport à l'oléfine courte, sa densité de flux au travers de la membrane a
5 tendance à être très faible, du fait d'une force motrice transmembranaire très réduite.

Parmi les matériaux membranaires utilisables lors de l'étape d) du procédé de l'invention, on préfère les polymères rigides vitreux. Ces derniers permettent de réaliser
10 efficacement la séparation des oléfines courtes des paraffines courtes. Par polymère vitreux, on entend généralement les polymères possédant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante et préférentiellement supérieure à 100°C. Avec ce type de matériau, le transfert de masse est de type solution-diffusion et la séparation est essentiellement due à une différence de vitesse de diffusion entre les oléfines, plus rapides,
15 et les paraffines, plus lentes. Cette différence de diffusivité repose essentiellement sur une différence de diamètre cinétique, les oléfines étant plus "compactes" que leurs homologues paraffiniques.

Parmi les polymères vitreux préférés pour cette séparation oléfines/paraffines, on
20 peut citer, de manière non exhaustive, les matériaux suivants :

- le PPO (polyoxyde de phényle) et dérivés (Ilinitch, O.M., Semin, G.L., Chertova, M.V., Zamaraev, K.I., Novel polymeric membranes for separation of hydrocarbons, J. Membr. Sci. 66 (1992) 1-8), particulièrement efficaces pour la séparation éthylène/éthane,
- les polyimides et les alliages de polymères mettant en œuvre des polymides, les
25 polymides à base de dianhydride de type 6FDA (acide 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)diphtaléique) dont le 6FDA-TrMP (polyimide issu de la condensation d'un dianhydride de type 6FDA et d'une diamine de type triméthylphénylèneamine) et le 6FDA-TeMP (polyimide issu de la condensation d'un acide dianhydrique de type 6FDA et d'une diamine de type tétraméthylphénylèneamine)
30 qui présentent un couple perméabilité/sélectivité intéressant pour la séparation propylène/propane (Shimazu A., Miyazaki, T., Maeda, M., Ikeda, K., Relationship between the chemical structures and the solubility, diffusivity, and permselectivity of propylene and propane in 6FDA-based polyimides, J. Polym. Sci. (B) 38 (2000) 2525-2536; Tanaka, K., Taguchi, A., Hao, J., Kita, H., Okamoto, K., Permeation and separation

properties of polyimide membranes to olefins and paraffins, J. Membr. Sci. 121 (1996) 197),

- les polyamides,
- les polyamides aromatiques,
- 5 - les polyétherimides,
- les polyvinylpyrrolidones,
- les polycarbonates, et
- les mélanges de polymères ou copolymères mettant en œuvre au moins un des polymères cités.

10 Les matériaux cités précédemment peuvent être mis en œuvre sous forme plane, spiralée, tubulaire ou préférentiellement sous forme de fibres creuses, géométries qui offrent les meilleures performances en termes de compacité.

De préférence, les membranes mettant en œuvre les matériaux cités précédemment sont mises en œuvre préférentiellement en mode "perméation de gaz/vapeurs". Dans cette configuration, le mélange introduit dans l'étape d) rentrent en phase vapeur en amont de la membrane à une pression totale supérieure à celle du compartiment en aval de la membrane dans lequel est recueilli le perméat enrichi en oléfines courtes. La température envisagée pour ce type de séparation est généralement comprise entre -20°C et 200°C, de manière préférée entre la température ambiante et 150°C, de manière préférée entre 30°C et 20 100°C.

D'autres types de mises en œuvre des membranes cités précédemment peuvent être envisagés, pour notamment des mélanges introduits au niveau de cette étape d) sous forme liquide. Des exemples de technologies sont la pervaporation, qui associe la perméation au travers d'une membrane dense à la vaporisation du perméat en aval de la membrane, et 25 l'hyperfiltration, pour laquelle le perméat est récupéré en phase liquide. L'intérêt économique de ces modes de séparation membranaire est parfois moins marqué que dans le cas de la perméation gaz/vapeur car ces technologies nécessitent typiquement la mise en œuvre d'un compresseur pour liquéfier la purge.

30 Parmi les matériaux membranaires utilisable lors de cette étape d) du procédé de l'invention, on peut utiliser des matériaux membranaires mettant en œuvre des mécanismes de sélectivité basés sur des phénomènes d'affinité. Ce type de matériau est toutefois souvent moins facile à mettre en œuvre ou plus coûteux. Parmi ces matériaux, on peut citer

de manière non exhaustive les polymères imprégnés de sels métalliques tels que les sels d'argent (Muller, J; Peinemann, KV; Muller, J Development of facilitated transport membranes for the separation of olefins from gas streams, Desalination, 145 (1-3): 339-345, 2002) (développement de membranes à traversée améliorée pour la séparation d'oléfines dans des courants gazeux.

Dans un mode de réalisation préféré, on envoie le rétentat dans une étape e) de séparation, typiquement par condensation, permettant de séparer les oligomères des paraffines.

Dans ce mode de réalisation, le but est de valoriser les oléfines oligomères qui sont normalement purgées avec les paraffines, au mieux avec une valorisation énergétique, sinon sans aucune valorisation. Cette séparation de l'étape e) peut se faire par tout type de séparation connue de l'homme du métier comme, par exemple, par condensation, évaporation, distillation, adsorption, absorption ou séparation membranaire. A l'issue de cette étape e) de séparation, on récupère un courant de paraffines appauvris en oléfines oligomères et un courant riche en oléfines oligomères qui, selon son degré de pureté, peut être directement envoyé vers le stockage de produit fini ou recyclé dans le procédé.

Le principal avantage de ce mode de réalisation est d'augmenter le rendement global du procédé en récupérant une partie des oléfines oligomères à forte valeur ajoutée, qui se trouvent concentrées dans le rétentat.

De préférence, l'étape e) de séparation permettant de séparer les oligomères des paraffines est réalisée par condensation.

La mise en œuvre par condensation de l'étape e) de séparation permet de tirer profit du cas où les oléfines et les paraffines sont sous forme gazeuse. Les oléfines oligomères ayant une température de condensation plus élevée que les paraffines, la condensation se présente, en effet, comme un moyen de séparation privilégié. Ce mode est particulièrement intéressant dans le cas où l'étape d) est réalisée par perméation gaz/vapeur et moins adapté dans le cas où cette même étape d) est réalisée par pervaporation.

Dans le cas où l'étape e) de séparation est réalisée par condensation, le rétentat sous forme vapeur issu de l'étape d), est refroidi à une température permettant de le condenser au moins partiellement. Ensuite, par une séparation liquide/vapeur, par exemple dans un ballon de flash (ballon séparateur), on obtient généralement un courant liquide riche en oléfines oligomères, ce dernier pouvant être valorisé ou envoyé au stockage de produit fini. On obtient parallèlement un courant vapeur comportant essentiellement des paraffines, qui peut être envoyé vers un circuit de purge.

La condensation mise en œuvre dans l'étape e) est facilitée par l'étape d) de séparation membranaire, ce qui confère un effet de synergie entre ces deux étapes. Il apparaît que l'étape d) de séparation membranaire permet de concentrer les oligomères dans le rétentat, ce qui permet de réaliser la condensation de l'étape e) à un niveau thermique plus élevé, ce qui nécessite un refroidissement moindre. Il en résulte que la séparation par condensation de l'étape e) est conduite de manière économique. Une récupération accrue peut aussi être obtenue, notamment à température de condensation identique. De surcroît, cette condensation de l'étape e) combinée avec la séparation membranaire de l'étape d) permet d'obtenir un courant liquide d'oléfine oligomère de grande pureté.

Typiquement, on recycle le perméat à l'étape réactionnelle.

Ce mode de réalisation peut être réalisé à l'aide d'un compresseur d'appoint pour amener la pression du perméat gazeux de l'étape d) à un niveau compatible avec la zone réactionnelle a). Ce mode de réalisation permet d'augmenter le rendement global du procédé, du fait que les oléfines monomères sont converties en oléfines oligomères.

Description détaillée des figures

Pour une meilleure compréhension, plusieurs modes de réalisation du procédé de l'invention sont illustrés par les Figures 1 à 3. Ces modes de réalisation sont donnés à titre d'exemples et ne présentent aucun caractère limitatif. Ces illustrations du procédé de l'invention ne comportent pas l'ensemble des composantes nécessaires à sa mise en œuvre. Seuls les éléments nécessaires à la compréhension de l'invention y sont représentés, l'homme du métier étant capable de compléter ces représentations pour réaliser et mettre en œuvre l'invention.

La Figure 1 représente les étapes principales du procédé de l'invention. L'alimentation de la charge d'oléfines monomères est réalisée par une conduite 1 vers un réacteur 2 d'oligomérisation. Le produit d'oligomérisation est évacué du réacteur 2 par une conduite 3, pour être envoyé dans une étape de séparation 4 dans laquelle une portion du produit de la réaction est séparé des oléfines légères n'ayant pas réagi. Cette étape de séparation est généralement un ou plusieurs flashes (ballons-séparateurs avec équilibre liquide-vapeur) successifs ou bien une colonne de distillation. Les oléfines légères n'ayant pas réagi sont ensuite recyclées à l'entrée du réacteur 2 par une conduite 5 de recyclage, alors que l'oligomère obtenu est évacué par une conduite 6. Un courant de purge est prélevé de la conduite 5 de recyclage par une conduite 7 de purge. Cette dernière permet d'évacuer en continu une partie des paraffines courtes entrant dans le réacteur 2, qui sinon s'accumuleraient dans la boucle formé par les éléments référencés 1, 2, 3, 4 et 5.

Le courant de purge est envoyé par la conduite 7 de purge vers une étape 8 de séparation mettant en œuvre une membrane sélective uniquement aux oléfines monomères. Ces oléfines courtes, c'est à dire le perméat, sont récupérées par une conduite 9. La membrane de l'étape 8 de séparation membranaire est très peu perméable aux oligomères et aux paraffines courtes présentes dans le courant de purge. Ainsi les oligomères et les paraffines courtes, constituant le réténtat, sont séparés et récupérés dans une conduite 10.

La Figure 2 représente un mode de réalisation, incluant les éléments de la Figure 1, dans lequel on envoie le réténtat, via la conduite 10, dans une étape 11 de séparation permettant de séparer les oligomères des paraffines. Les oligomères ayant une haute valeur ajoutée sont recyclés, via une conduite 12, dans la conduite 6 d'évacuation des oligomères sortant du réacteur 2 ou en aval de celle-ci. Les paraffines sont récupérées par la conduite 13. Ce mode permet d'améliorer le rendement global en oligomère.

La Figure 3 représente un mode de réalisation, incluant les éléments de la Figure 2, dans lequel on recycle le perméat récupéré par la conduite 9 vers l'étape réactionnelle.

En référence aux figures, et notamment à la figure 3, on utilise généralement des flux de matière tels qu'indiqué comme suit:

- En sortie de la première étape b) de séparation (référéncée 4), la quantité d'oligomères recyclés vers le réacteur 2 via la partie terminale de la conduite 5 représente en général entre 2% et 35%, souvent entre 3% et 25 %, et le plus souvent entre 5% et 15%

poids de la quantité totale d'oligomères entrant dans la séparation (référéncée 4) via la conduite 3.

- Le taux d'oligomères contenus dans la purge alimentant la séparation membranaire de l'étape d) (via la conduite 7) est généralement compris entre 1% et 25 %, notamment entre 1,5% et 15%, souvent entre 2% et 10% poids de la quantité totale d'oligomères du mélange global séparé obtenu à l'étape b) (circulant dans la portion initiale de la conduite 5).

- La concentration en oligomères dans la purge (conduites 5 et 7) est généralement comprise entre 1% et 50% molaire, souvent entre 2% et 30%, et plus particulièrement entre 4% et 20% molaire.

- La concentration molaire en oligomères du rétentat (conduite 10) est généralement entre 1,2 et 6 fois plus grande, et souvent entre 1,5 et 3 fois plus grande que celle à l'entrée de la séparation membranaire de l'étape d) (conduite 7).

- La seconde étape de séparation e) permet de récupérer entre 15% et 95%, notamment entre 20% et 90%, et le plus souvent entre 30% et 70% poids des oligomères de la purge (alimentant la séparation membranaire via la conduite 7).

L'utilisation d'une séparation membranaire est tout à fait adaptée au procédé de l'invention, dans les trois modes de réalisation décrits précédemment, pour les raisons suivantes :

- elle est destinée à traiter des flux faibles (de l'ordre de 100 kg/h pour une unité de 20000t/an de butène-1), d'où une surface membranaire utile faible
- les matériaux membranaires mis en œuvre ne sont pas onéreux (polymère)
- du fait de la faible surface de membrane à mettre œuvre et de la compacité de ce type de module, l'ajout d'une opération de récupération d'oléfines du type décrit dans l'invention sur des unités d'oligomérisation existantes est très aisé
- le procédé est financièrement rentable et permet un retour sur investissement très rapide

Exemple

L'exemple présenté ci-dessous permet d'illustrer les avantages du procédé de l'invention. Cet exemple est constitué essentiellement par une simulation numérique. Le procédé illustré par cet exemple est dédié à la récupération de l'éthylène et du butène-1 dans un gaz de purge d'un procédé de production de butène-1 par oligomérisation de l'éthylène.

Le mode de réalisation représenté à la Figure 3 a servi de base pour cet exemple

L'étape a) réactionnelle met en œuvre, dans un réacteur 2, un catalyseur à base de titane, métal de transition, activé par un trialkylaluminium. Le réacteur 2 est alimenté par la
5 conduite 1 en éthylène de charge au grade polymère. L'effluent dans la conduite 3 comporte du butène-1, produit de la dimérisation de l'éthylène, avec une teneur de 80 % en poids, le reste étant composé essentiellement d'éthylène n'ayant pas réagi, des paraffines et des traces d'inertes introduites avec l'éthylène de la charge ou issues de réactions non voulues.

10 L'effluent de la conduite 3 issu du réacteur 2 est alors envoyé vers une colonne de distillation 4. Cette colonne est destinée à séparer 90 % en poids du butène-1, présent dans l'effluent issu du réacteur, d'un mélange contenant de l'éthylène non converti, des paraffines et des inertes, ainsi qu'une quantité de butène-1 correspondant à 10 % en poids de la
15 quantité présente dans l'effluent du réacteur. Le mélange ainsi récupéré en tête de colonne est recyclé vers l'étape a) réactionnelle par la conduite 5.

Une purge est prélevée de la conduite 5 dans la conduite 7 afin de déconcentrer les paraffines et impuretés. Il est à noter que dans les procédés classiques, cette purge est
20 généralement envoyée vers le réseau torche avec une valorisation nulle ou, au mieux, est utilisée comme combustible, avec une valorisation énergétique équivalente à celle de gaz naturel.

Dans le procédé de cet exemple selon l'invention, le courant de purge de la conduite 7 est envoyé vers une étape d) de séparation membranaire fonctionnant en perméation gaz /
25 vapeur de façon à soutirer, d'une part, un perméat dans la conduite 9 comportant 87 % en poids de l'éthylène contenu initialement dans la purge (conduite 7), avec une pureté de 96 % en poids et, d'autres part, un rétentat dans la conduite 10 comportant les paraffines et impuretés, le butène-1 et l'éthylène restant. Le perméat de la conduite 9 est recyclé vers le
30 réacteur 2.

La membrane utilisée pour cette exemple présente une couche sélective, d'une épaisseur de 1 μm , qui est constituée de polyoxyde de phénylène. Les conditions opératoires au sein du module membranaire sont les suivantes : température = 50°C,

pression en amont de la membrane (compartiment rétentat) = 2,5 MPa, pression en aval de la membrane (compartiment "perméat") = 1 MPa.

Le rétentat de la conduite 10 est, quant à lui, envoyé vers une étape e) de condensation. Lors de cette étape e) de condensation, on refroidit et on sépare par flash une phase liquide comportant le butène-1 condensé dans une conduite 12 d'une phase vapeur comportant les paraffines et impuretés dans une conduite 13. La phase vapeur de la conduite 13 est envoyée vers le réseau torche avec une valorisation nulle ou, au mieux pour être utilisée comme combustible avec une valorisation énergétique équivalente à celle de gaz naturel. La phase liquide de la conduite 12 est, quant à elle, mélangée avec le mélange circulant dans la conduite 6.

Les tableaux suivants donnent les compositions et les débits totaux des courants à différents points de l'installation selon la Figure 3.

	conduite 5 : flux de recycle vers le réacteur	conduite 7 : flux de purge	conduite 9 : perméat recyclé vers le réacteur
paraffines, impuretés (% poids)	4,40	4,40	4,00
éthylène (% poids)	65,60	65,60	96,00
butène-1 (% poids)	30,00	30,00	0,00
Total (% poids)	100,00	100,00	100,00
Débit total (kg/h)	1000	35 kg/h	20,8
Température (°C)	50	50	50
Pression (MPa)	3,0	3,0	1,0

	conduite 10 : rétentat vers condensation	conduite 12 : Butène-1 condensée	conduite 13 : phase vapeur purgée
paraffines, impuretés (% poids)	4,90	1,60	7,80
éthylène (% poids)	21,10	5,20	34,90
butène-1 (% poids)	73,90	93,20	57,30
Total (% poids)	100,00	100,00	100,00
Débit total (kg/h)	14,2	6,6	7,6
Température (°C)	50	35	35
Pression (MPa)	2,5	1,0	1,0

Le procédé de l'invention permet de limiter les pertes en hydrocarbures vers le réseau torche ou l'utilisation à faible valorisation comme combustible. En effet, seulement 7,6 kg/h d'hydrocarbures sont ainsi pas ou peu valorisés, par rapport à une purge totale de 35

kg/h sur le mélange recyclé dans la conduite 5. La différence est valorisée comme matière première pour le courant d'éthylène de la conduite 9 recyclé vers l'étape réactionnelle et comme produit (oligomère, en l'occurrence dimère) pour le courant de la conduite 12 recyclé en aval de la section réactionnelle. Ceci a un impact sur le rendement global du procédé en minimisant les pertes en hydrocarbures et en maximisant le recyclage des réactifs à haute valeur ajoutée et la récupération du produit recherché.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour l'oligomérisation d'oléfines ayant de 2 à 6 atomes de carbone comportant au moins :
 - 5 a) une étape réactionnelle dans laquelle on récupère un premier effluent comportant des oligomères, des paraffines et des oléfines n'ayant pas réagi,
 - b) au moins une étape de séparation permettant de séparer une partie des oligomères contenus dans l'effluent d'un mélange comportant des oligomères, des paraffines et les oléfines n'ayant pas réagi,
 - 10 c) un recyclage d'une portion dudit mélange dans l'étape réactionnelle, et
 - d) une étape de séparation membranaire d'une autre portion dudit mélange de manière à soutirer un perméat comportant au moins 70 % en poids d'oléfines et un rétentat comportant des paraffines et des oligomères,
 - 15 e) au moins une étape de séparation d'une partie au moins des oligomères dudit rétentat.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on récupère à l'étape e) entre 15% et 95% poids des oligomères contenus dans l'alimentation de l'étape de séparation membranaire.
- 20 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel les oléfines sont des mono oléfines acycliques de 2 à 6 atomes de carbone, pures ou en mélange.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel dans lequel les oléfines sont
25 essentiellement de l'éthylène.
5. Procédé selon la revendication 3, dans lequel dans lequel les oléfines sont essentiellement du propylène.
- 30 6. Procédé selon la revendication 3, dans lequel dans lequel les oléfines sont essentiellement un mélange d'éthylène et de propylène.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le catalyseur utilisé pour réaliser l'étape a) réactionnelle comporte un métal de transition.

- 5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le catalyseur mis en œuvre dans l'étape a) est un catalyseur homogène vis-à-vis du milieu réactionnel et comprend un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 du tableau périodique des éléments.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la température de réaction de l'étape a) est comprise entre 0 et 300 °C.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la pression de l'étape a) est comprise entre la pression atmosphérique (0,1 MPa) et 35 MPa.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel les membranes mises en œuvre sont des polymères rigides vitreux.
- 15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel les membranes sont mises en œuvre en mode "perméation de gaz/vapeurs".
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'étape e) de séparation permettant de séparer les oligomères des paraffines est réalisée par condensation.
- 25 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel on recycle le perméat à l'étape réactionnelle.

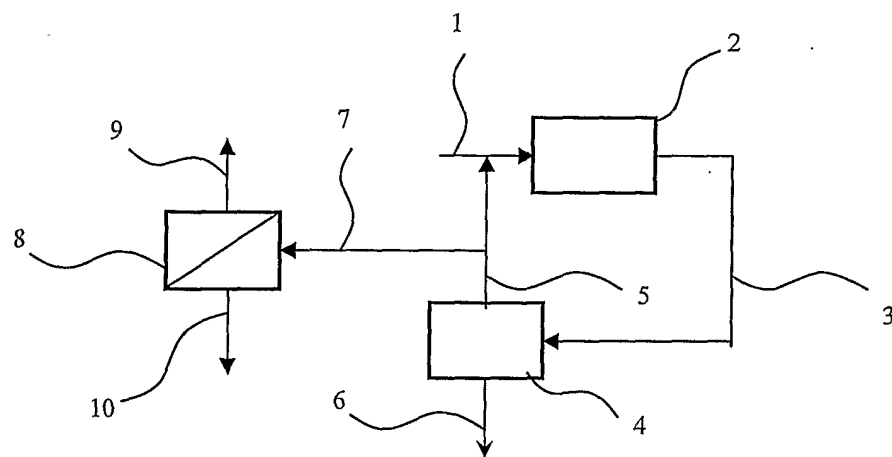


Figure 1

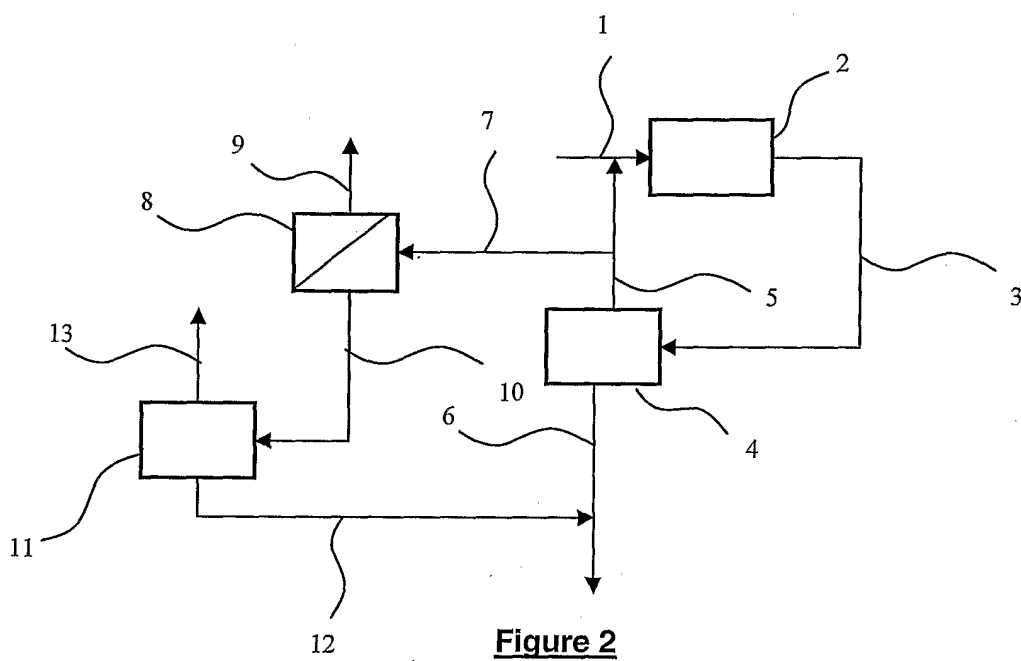


Figure 2

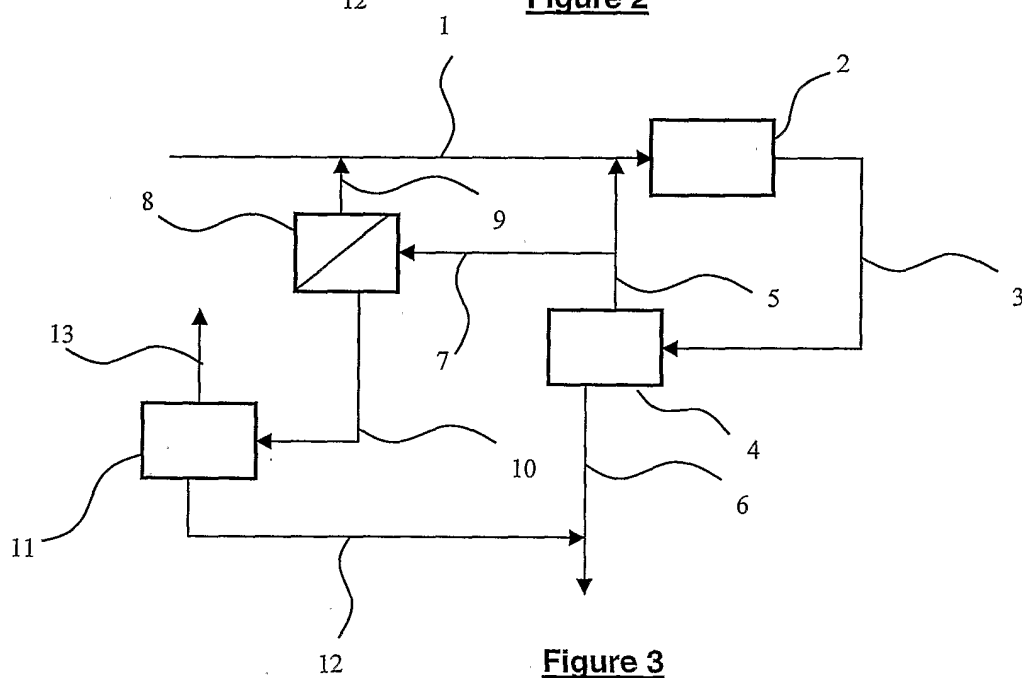


Figure 3