

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION BELGE

(41) Date de publication : 28/04/2025

(21) Numéro de demande : BE2024/5693

(22) Date de dépôt : 16/10/2024

(62) Divisée de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C07C 1/00, B01D 1/00, B01D 9/00

(30) Données de priorité :

17/10/2023 KR 1020230138523

(71) Demandeur(s) :

HANWHA TOTALENERGIES PETROCHEMICAL CO., LTD.
CO., LTD.
31900, CHUNGCHEONGNAM-DO
Corée (République)

(72) Inventeur(s) :

SOHN Young Hoon
31900 CHUNGCHEONGNAM-DO
Corée (République)

HONG Won Jong
31900 CHUNGCHEONGNAM-DO
Corée (République)

KO Min Su
31900 CHUNGCHEONGNAM-DO
Corée (République)

OH Sang Joon
31900 CHUNGCHEONGNAM-DO
Corée (République)

KANG Ki Joon
44992 ULSAN
Corée (République)

GREGORIUS RIONUGROHO HARVIANTO
44992 ULSAN
Corée (République)

(54) Procédé de séparation d'un mélange comprenant un solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, et procédé et dispositif de préparation d'un oligomère d'éthylène utilisant le procédé de séparation

(57) La présente invention concerne un procédé de séparation d'un mélange comprenant un solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, ainsi qu'un procédé et un dispositif de préparation d'un oligomère d'éthylène utilisant le procédé de séparation, et plus spécifiquement, un procédé capable de séparer un mélange, généré après une réaction d'oligomérisation de l'éthylène et comprenant un solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, en solvant, en oléfines alpha linéaires en C6 ou inférieure et en oléfines alpha linéaires en C8 ou supérieure, même par un traitement unique, ainsi qu'un procédé et un dispositif de préparation d'oligomères d'éthylène à l'aide du procédé de séparation.

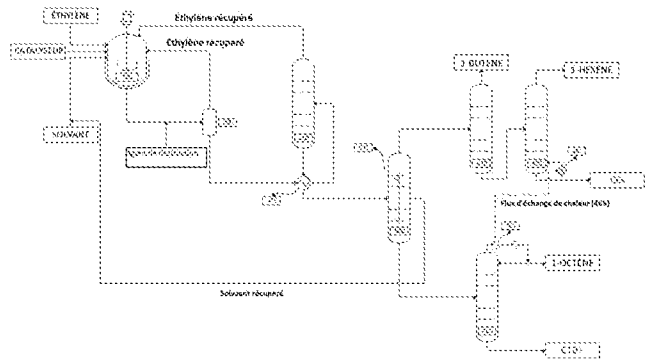


Figure 3

Procédé de séparation d'un mélange comprenant un solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, et procédé et dispositif de préparation d'un oligomère d'éthylène utilisant le procédé de séparation

5

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé de séparation d'un mélange comprenant un solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, ainsi qu'un procédé et un dispositif de préparation d'un oligomère d'éthylène utilisant le procédé de séparation, et plus spécifiquement, un procédé capable de séparer un mélange, généré après une réaction d'oligomérisation de l'éthylène et comprenant un solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, en solvant, en oléfines alpha linéaires en C6 ou inférieure et en oléfines alpha linéaires en C8 ou supérieure, même par un traitement unique, ainsi qu'un procédé et un dispositif de préparation d'oligomères d'éthylène à l'aide du procédé de séparation.

15

ARRIÈRE PLAN TECHNIQUE

Les oléfines alpha linéaires (LAO) - également appelées alpha alcènes linéaires, oléfines terminales linéaires, alcènes terminaux linéaires ou alpha oléfines normales - sont principalement utilisées comme matières premières pour divers processus chimiques, par exemple comme comonomères dans les processus de polymérisation, précurseurs dans les processus de production oxydative d'aldéhydes et/ou d'acides carboxyliques, matières de départ dans les processus de production d'oléfines supérieures, etc. et elles sont également directement utilisées comme matières premières pour les tensioactifs, les lubrifiants, les détergents, etc. En particulier, parmi les oléfines alpha linéaires, le 1-hexène et le 1-octène sont des substances utilisées en grandes quantités comme comonomères dans la production par polymérisation de polyoléfines telles que le polyéthylène, et leur demande ne cesse d'augmenter à mesure que la production de polyoléfines à l'aide de catalyseurs métallocènes homogènes progresse.

Les oléfines alpha linéaires sont principalement synthétisées par le processus d'oligomérisation de l'éthylène à l'aide d'un catalyseur de type Ziegler, et le produit de ce processus d'oligomérisation de l'éthylène est généralement un mélange (complet) d'oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure ayant un nombre pair d'atomes de carbone (par exemple, 1-butène, 1-hexène, 1-octène, 1-décène, etc.).

Le flux de produit de ce processus d'oligomérisation de l'éthylène comprend une pluralité d'oléfines alpha linéaires, de l'éthylène n'ayant pas réagi et un solvant inerte à la réaction

d'oligomérisation, qui sont séparés en oléfines alpha linéaires individuelles, en éthylène n'ayant pas réagi et en solvant par des processus de distillation multiple ultérieurs, et l'éthylène et le solvant séparés sont récupérés en vue d'une réutilisation.

Par ailleurs, dans le cas de la séparation de l'oléfine alpha linéaire C8, c'est-à-dire du 1-
5 octène, qui est le matériau clé, du produit de réaction du processus d'oligomérisation de l'éthylène en utilisant des hydrocarbures saturés en C7 tels que le méthylcyclohexane, l'heptane, etc. comme solvant inerte, la quantité de solvant à séparer est très importante, et le méthylcyclohexane, l'heptane, etc. sont plus légers que le 1-octène et, par conséquent, dans les processus existants, le solvant est chauffé dans une colonne de distillation de
10 solvant et évacué par le haut de la colonne, et les oléfines alpha linéaires C8 ou supérieures sont évacuées par le bas de la colonne, puis ces oléfines alpha linéaires C8 ou supérieures sont introduites dans une colonne de distillation ultérieure et chauffées pour récupérer le 1-octène par le haut de la colonne, et les oléfines alpha linéaires C10 ou supérieures sont évacuées par le bas, séparant ainsi le 1-octène.

15 Cependant, ce procédé de séparation existant est désavantageux en termes d'économie de processus en raison de l'utilisation d'une énergie excessive pour la séparation, ce qui augmente les coûts d'exploitation, et de la nécessité de disposer de plusieurs colonnes de distillation, ce qui augmente les coûts d'investissement initial et d'entretien de l'équipement, et en outre, l'équipement devient compliqué et donc la stabilité et l'efficacité du processus
20 deviennent pauvres, et par conséquent, la qualité et le rendement du produit final deviennent instable.

CONTENU DE L'INVENTION

PROBLÈMES À RÉSOUDRE

25 Le but de la présente invention est de fournir un procédé capable de séparer un mélange, généré après une réaction d'oligomérisation de l'éthylène et comprenant un solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, en solvant, oléfines alpha linéaire en C6 ou inférieure et oléfines alpha linéaire en C8 ou supérieure d'une manière plus économique et plus simple, ainsi qu'un procédé et un dispositif de préparation d'oligomères d'éthylène
30 utilisant le procédé de séparation.

MOYENS TECHNIQUES

Le premier aspect de la présente invention concerne un procédé de séparation d'un mélange comprenant un solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, le
35 procédé comprenant l'étape consistant à :

- distiller un mélange comprenant un solvant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C8, de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure et de l'oléfines alpha linéaire C8 ou supérieure dans une colonne à paroi de séparation, afin d'évacuer l'oléfines alpha linéaire C6 ou inférieure par le haut de la colonne à paroi de séparation, d'évacuer le solvant par le premier côté de la colonne à paroi de séparation et d'évacuer l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure par le bas ou par un côté inférieur au premier côté de la colonne à paroi de séparation.
- Dans un mode de réalisation, le solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8 peut être un solvant hydrocarboné aliphatique ayant de 5 à 20 atomes de carbone, un solvant hydrocarboné aromatique ayant de 6 à 20 atomes de carbone, ou un mélange de ceux-ci, ou un mélange de ceux-ci, et plus concrètement, il peut être choisi dans le groupe constitué par le benzène, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le pentane, l'hexane, l'heptane, le méthylcyclohexane, le cyclohexane et des combinaisons de ceux-ci.
- Dans un mode de réalisation, le mélange peut comprendre, sur la base d'un poids total de 100 % du mélange, 50 à 95 % en poids du solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8, 0,5 à 10 % en poids de l'oléfines alpha linéaire C6 ou inférieure, et 4 à 40 % en poids de l'oléfines alpha linéaire C8 ou supérieure.
- Dans un mode de réalisation, la distillation dans la colonne à paroi de séparation peut être effectuée à une température de 50°C à 250°C et sous une pression de 0,2 bar à 15 bar.
- Dans un mode de réalisation, l'oléfine alpha linéaire en C6 ou inférieure et l'oléfine alpha linéaire en C8 ou supérieure évacuées de la colonne à paroi de séparation sont distillées en plus.
- Le second aspect de la présente invention concerne un procédé de préparation d'un oligomère d'éthylène, le procédé comprenant les étapes suivantes :
- (1) conduire la réaction d'oligomérisation de l'éthylène dans un solvant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C8 ;
 - (2) éliminer l'éthylène n'ayant pas réagi du mélange réactionnel résultant de l'étape (1) ; et
 - (3) distiller le mélange obtenu après élimination de l'éthylène n'ayant pas réagi à l'étape (2) dans une colonne à paroi de séparation, afin d'évacuer l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure par le haut de la colonne à paroi de séparation, d'évacuer le solvant par le premier côté de la colonne à paroi de séparation et d'évacuer l'oléfine alpha linéaire C8 ou

supérieure par le bas ou par un côté inférieur au premier côté de la colonne à paroi de séparation.

Dans un mode de réalisation, le solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8 peut être un solvant hydrocarboné aliphatique ayant de 5 à 20 atomes de carbone, un solvant hydrocarboné aromatique ayant
5 de 6 à 20 atomes de carbone, ou un mélange de ceux-ci, ou un mélange de ceux-ci, et plus concrètement, il peut être choisi dans le groupe constitué par le benzène, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le pentane, l'hexane, l'heptane, le méthylcyclohexane, le cyclohexane et des combinaisons de ceux-ci.

10 Dans un mode de réalisation, l'éthylène non réagi éliminé à l'étape (2) est récupéré pour être réutilisé dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène à l'étape (1).

Dans un mode de réalisation, la chaleur est transférée du mélange obtenu après l'élimination de l'éthylène n'ayant pas réagi à l'étape (2) au mélange réactionnel obtenu à l'étape (1).

15 Dans un mode de réalisation, le mélange distillé dans la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) peut comprendre, sur la base d'un poids total de 100 % du mélange, 50 à 95 % en poids du solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8, 0,5 à 10 % en poids de l'oléfines alpha linéaire C6 ou inférieure, et 4 à 40 % en poids de l'oléfines alpha linéaire C8 ou supérieure.

20 Dans un mode de réalisation, la distillation dans la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) peut être effectuée à une température de 50°C à 250°C et sous une pression de 0,2 bar à 15 bar.

Dans un mode de réalisation, le solvant évacué de la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) est récupéré pour être réutilisé dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène à l'étape
25 (1).

Dans un mode de réalisation, l'oléfine alpha linéaire en C6 ou inférieure et l'oléfine alpha linéaire en C8 ou supérieure évacuées de la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) sont distillées en plus.

Dans un mode de réalisation, la chaleur est transférée du produit de distillation fractionnée
30 de l'oléfines alpha linéaire C8 ou supérieure au produit de distillation fractionnée de l'oléfines alpha linéaire C6 ou inférieure.

Le troisième aspect de la présente invention concerne un dispositif de préparation d'un oligomère d'éthylène, le dispositif comprenant :

(a) un réacteur d'oligomérisation de l'éthylène ;

(b) une première colonne de distillation en communication fluidique avec le bas du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène ; et

(c) une colonne à paroi de séparation en communication fluidique avec le bas de la première colonne de distillation,

5 dans lequel le dispositif est utilisé de manière à:

dans le réacteur d'oligomérisation de l'éthylène, la réaction d'oligomérisation de l'éthylène est conduite dans un solvant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C8,

le mélange résultant de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène est évacué par le bas du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène, puis il est introduit dans la première colonne de distillation et y est distillé,

10 à la suite de la distillation dans la première colonne de distillation, un mélange comprenant le solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure est évacué du bas de la première colonne de distillation, puis il est introduit dans la colonne à paroi de séparation et distillé dans celle-ci, et

15 à la suite de la distillation dans la colonne à paroi de séparation, l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure est évacuée par le haut de la colonne à paroi de séparation, le solvant est évacué du premier côté de la colonne à paroi de séparation, et l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure est évacuée par le bas ou par un côté inférieur au premier côté de la colonne à paroi de séparation.

Dans un mode de réalisation, le dispositif de préparation d'un oligomère d'éthylène comprend en outre une ligne de récupération de l'éthylène communiquant fluidiquement avec la première colonne de distillation et le réacteur d'oligomérisation de l'éthylène.

25 Dans un mode de réalisation, le dispositif de préparation d'un oligomère d'éthylène comprend en outre un moyen de transfert de chaleur de l'effluent inférieur de la première colonne de distillation à l'effluent inférieur du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène.

Dans un mode de réalisation, le dispositif de préparation d'un oligomère d'éthylène comprend en outre une ligne de récupération de solvant communiquant fluidiquement avec la colonne à paroi de séparation et le réacteur d'oligomérisation de l'éthylène.

30 Dans un mode de réalisation, le dispositif de préparation de l'oligomère d'éthylène comprend en outre un dispositif de distillation de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure qui est en communication fluidique avec le haut de la première colonne de distillation ; et un dispositif de distillation de l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure qui est en communication fluidique avec le bas ou un côté inférieur au premier côté de la colonne à paroi de séparation.

Dans un mode de réalisation, le dispositif de préparation de l'oligomère d'éthylène comprend en outre un moyen de transfert de chaleur du produit de distillation fractionnée de l'oléfines alpha linéaire en C8 ou supérieure au produit de distillation fractionnée de l'oléfines alpha linéaire en C6 ou inférieure.

5 EFFET DE L'INVENTION

Selon la présente invention, dans l'oligomérisation de l'éthylène, la quantité d'énergie utilisée peut être considérablement réduite par rapport aux processus de séparation traditionnels existants tout en produisant le produit avec les mêmes spécifications que celles des processus existants, et comme l'équipement est simplifié, les coûts d'investissement initial et d'entretien de l'équipement peuvent être réduits, ce qui présente un avantage en termes d'économie et a également pour effet d'améliorer la stabilité et l'efficacité du procédé.

BRÈVE EXPLICATION DES DESSINS

15 La figure 1 correspond à l'exemple comparatif de la présente invention et montre schématiquement un processus général existant d'oligomérisation de l'éthylène et de séparation des produits.

La figure 2 correspond à l'exemple de la présente invention et montre schématiquement un processus d'oligomérisation de l'éthylène et de séparation des produits selon un mode de réalisation de la présente invention.

La figure 3 illustre schématiquement un mode de réalisation préféré du processus illustré à la figure 2, comprenant en outre un moyen de transfert de chaleur de l'effluent inférieur de la première colonne de distillation à l'effluent inférieur du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène, et un moyen de transfert de chaleur du flux supérieur de la colonne de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C8 au flux inférieur de la colonne de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C6.

La figure 4 illustre schématiquement un mode de réalisation d'un procédé de distillation supplémentaire d'une oléfines alpha linéaire en C10 ou supérieure (C10+) évacuée par les processus décrits aux figures 2 et 3.

30 La figure 5 illustre schématiquement un autre mode de réalisation d'un procédé de distillation supplémentaire d'oléfines alpha linéaires en C10 ou supérieure (C10+) évacuée par les processus décrits aux figures 2 et 3.

MODE DE RÉALISATION POUR LA RÉALISATION DE L'INVENTION

La présente invention est expliquée plus en détail ci-dessous.

Le terme "oléfines alpha linéaire" (LAO), tel qu'il est utilisé ici, se réfère à un composé d'alcène linéaire ayant une double liaison insaturée terminale.

Le terme "oligomère d'éthylène" utilisé ici désigne une oléfine alpha linéaire ayant un nombre pair d'atomes de carbone de 4 ou supérieure (formule chimique $C_{2n}H_{4n}$, où n est un nombre entier positif de 2 ou supérieure) qui peut être, par exemple, le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène ou le 1-décène, etc., mais n'est pas limité à celui-ci.

Dans les symboles utilisés ici, "Cx" représente une oléfine alpha linéaire (ou un oligomère d'éthylène) ayant x atomes de carbone, "Cx-" représente une oléfine alpha linéaire ayant x atomes de carbone ou inférieure, et "Cx+" représente une oléfine alpha linéaire ayant x atomes de carbone ou supérieure, et par exemple, "C8" est une oléfine alpha linéaire ayant 8 atomes de carbone, c'est-à-dire 1-octène, "C8-" est une oléfine alpha linéaire ayant 8 atomes de carbone ou inférieure, c'est-à-dire 1-butène, 1-hexène et 1-octène, et "C8+" est une oléfine alpha linéaire ayant 8 atomes de carbone ou supérieure, notamment le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène et ainsi de suite.

Dans la présente invention, la "colonne à paroi de séparation" (DWC) comprend une ou plusieurs parois de séparation à l'intérieur de la colonne de distillation, et l'espace à l'intérieur de la colonne de distillation est séparée en deux espaces ou plus par les parois de séparation. Si un mélange est distillé dans la colonne à paroi de séparation, trois flux de produits de distillation ou plus sont évacués, le flux le plus léger (point d'ébullition le plus bas) étant évacué par le haut de la colonne à paroi de séparation, le flux le plus lourd (point d'ébullition le plus élevé) étant évacué par le bas de la colonne à paroi de séparation, et le flux ou les flux intermédiaires étant évacués par un ou plusieurs côtés disposés sur la surface de la paroi de la colonne à paroi de séparation. S'il n'y a qu'une seule paroi de séparation, on parle de colonne à paroi de séparation unique et, dans ce cas, trois flux de produits de distillation (supérieur/côté/inférieur) sont évacués. S'il y a deux parois de séparation ou plus, on parle de colonne à paroi de séparation multiples, et dans ce cas, quatre flux de produits de distillation ou plus sont évacués. Par exemple, dans le cas d'une colonne à paroi de séparation à double paroi de séparation avec deux parois de séparation, quatre flux de produits de distillation (supérieur/premier côté/second côté/inférieur) sont évacués. Les figures 2, 3 et 5 de la présente spécification illustrent des colonnes à paroi de séparation simples (500, 510, 520).

Dans un mode de réalisation de la présente invention, le solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8 peut être un solvant hydrocarboné aliphatique ayant 5 à 20 atomes de carbone, un solvant hydrocarboné aromatique ayant 6 à 20 atomes de carbone, ou un mélange de ceux-ci, et

plus concrètement, il peut être choisi dans le groupe constitué par le benzène, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le pentane, l'hexane, l'heptane, le méthylcyclohexane, le cyclohexane et des combinaisons de ceux-ci, et plus concrètement encore, il peut être choisi dans le groupe constitué par le méthylcyclohexane, le cyclohexane, l'heptane et des combinaisons de ceux-ci, et de préférence, il peut s'agir du méthylcyclohexane.

Dans un mode de réalisation de la présente invention, le mélange distillé dans la colonne à paroi de séparation peut comprendre, sur la base d'un poids total de 100 % du mélange, 50 à 95 % en poids du solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8, 0,5 à 10 % en poids d'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure, et 4 à 40 % en poids d'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure.

Si la quantité de solvant dans le total de 100 % en poids du mélange distillé dans la colonne à paroi de séparation est inférieure à 50 % en poids, il peut y avoir un problème de blocage des lignes en raison d'une réaction d'oligomérisation excessive et de la génération de polymères qui en résulte, et au contraire, si elle est supérieure à 95 % en poids, il peut y avoir un problème de diminution de la productivité en raison d'une sous-production de C8 et d'une augmentation du rapport entre C4 et C6.

Plus concrètement, la quantité de solvant dans un total de 100 % en poids du mélange distillé dans la colonne à paroi de séparation peut être supérieure ou égale à 55 % en poids, supérieure ou égale à 60 % en poids, supérieure ou égale à 65 % en poids, supérieure ou égale à 70 % en poids, supérieure ou égale à 75 % en poids, ou supérieure ou égale à 80 % en poids, et peut également être inférieure ou égale à 94 % en poids, inférieure ou égale à 93 % en poids, inférieure ou égale à 92 % en poids, inférieure ou égale à 91 % en poids, ou inférieure ou égale à 90 % en poids, mais elle n'est pas limitée à ces valeurs.

Plus concrètement, la quantité d'oléfine alpha linéaire en C6 ou inférieure dans le total de 100 % en poids du mélange distillé dans la colonne à paroi de séparation peut être de 0,6 % en poids ou plus, 0,7 % en poids ou plus, 0,8 % en poids ou plus, 0,9 % en poids ou plus, ou 1 % en poids ou plus, et peut également être de 9 % en poids ou moins, 8 % en poids ou moins, 7 % en poids ou moins, 6 % en poids ou moins, ou 5 % en poids ou moins, mais elle n'est pas limitée à cela.

Plus concrètement, la quantité d'oléfine alpha linéaire en C8 ou supérieure dans le total de 100 % en poids du mélange distillé dans la colonne à paroi de séparation peut être de 5 % en poids ou plus, de 6 % en poids ou plus, de 7 % en poids ou plus, de 8 % en poids ou plus, ou de 9 % en poids ou plus, et peut également être de 35 % en poids ou moins, de

30 % en poids ou moins, de 25 % en poids ou moins, de 20 % en poids ou moins, ou de 15 % en poids ou moins, mais elle n'est pas limitée à ces chiffres.

Dans un mode de réalisation de la présente invention, la distillation dans la colonne à paroi de séparation peut être effectuée à une température de 50°C à 250°C et sous une pression
5 de 0,2 bar à 15 bar.

Si la température pendant la distillation dans la colonne à paroi de séparation est inférieure à 50°C, il peut y avoir un problème car tous les composants ne sont pas distillés mais évacués par le bas et le haut de la colonne de distillation est asséchée, et au contraire, si elle est supérieure à 250°C, il peut y avoir un problème car tous les composants sont
10 distillés et évacués par le haut et donc la bas de la colonne de distillation est asséchée. En outre, si la pression pendant la distillation dans la colonne à paroi de séparation est inférieure à 0.2 bar, il peut y avoir un problème d'abaissement du point d'ébullition du fluide et, par conséquent, la séparation ne se produit pas normalement et le solvant est évacué par le haut, ce qui entraîne une baisse de la qualité du produit 1-hexène, et, au contraire,
15 si elle est supérieure à 15 bar, le point d'ébullition du fluide est élevé à 250°C ou plus et la distillation ne s'effectue pas normalement, ce qui entraîne une baisse de la qualité du produit 1-octène, une diminution de la pureté du solvant évacué par le côté ou la perte du solvant sans recyclage en raison de son évacuation par le bas.

Plus concrètement, la température pendant la distillation dans la colonne à paroi de
20 séparation peut être de 55°C ou plus, 60°C ou plus, 65°C ou plus, 70°C ou plus, 75°C ou plus, 80°C ou plus, 85°C ou plus, ou 90°C ou plus, et peut également être de 250°C ou moins, 240°C ou moins, 220°C ou moins, 200°C ou moins, 180°C ou moins, ou 160°C ou moins, mais elle n'est pas limitée à cela.

Plus concrètement, la pression pendant la distillation dans la colonne à paroi de séparation
25 peut être de 0,3 bar ou plus, de 0,4 bar ou plus, de 0,5 bar ou plus, ou de 0.6 bar ou plus, et peut également être de 15 bar ou moins, 14 bar ou moins, 12 bar ou moins, 10 bar ou moins, 8 bar ou moins, 6 bar ou moins, 5 bar ou moins, 4 bar ou moins, 3,5 bar ou moins, 3 bar ou moins, 2,5 bar ou moins, 2 bar ou moins, ou 1,5 bar ou moins, mais elle n'est pas limitée à cela.

30 Dans un mode de réalisation de la présente invention, en haut de la colonne à paroi de séparation, la température peut être supérieure ou égale à 60°C, supérieure ou égale à 70°C, supérieure ou égale à 80°C, inférieure ou égale à 200°C, inférieure ou égale à 150°C, inférieure ou égale à 120°C, sans toutefois s'y limiter, et la pression peut être supérieure ou égale à 0,5 bar, supérieure ou égale à 0,7 bar, inférieure ou égale à 0,9 bar, inférieure

ou égale à 3 bar, inférieure ou égale à 2,5 bar, inférieure ou égale à 2 bar ou égale à 1,5 bar ou moins, sans que cette liste soit limitative.

Dans un mode de réalisation de la présente invention, sur le côté de la colonne à paroi de séparation, la température peut être de 60°C ou plus, 70°C ou plus, ou 80°C ou plus, et
5 peut également être de 200°C ou moins, 150°C ou moins, ou 120°C ou moins, mais elle n'est pas limitée à cela, et la condition de pression peut être de 0.5 bar ou plus, 0,7 bar ou plus, ou 0,9 bar ou plus, mais aussi 3 bar ou moins, 2,5 bar ou moins, 2 bar ou moins, ou 1,5 bar ou moins, sans que cette liste soit limitative.

Dans un mode de réalisation de la présente invention, au bas de la colonne à paroi de
10 séparation, la température peut être de 80°C ou plus, 90°C ou plus, ou 100°C ou plus, et peut également être de 250°C ou moins, 200°C ou moins, ou 150°C ou moins, mais elle n'est pas limitée à cela, et la pression peut être de 0.5 bar ou plus, 0,7 bar ou plus, ou 0,9 bar ou plus, mais aussi 15 bar ou moins, 10 bar ou moins, 5 bar ou moins, 3 bar ou moins, 2,5 bar ou moins, 2 bar ou moins, ou 1,5 bar ou moins, sans que cette liste soit limitative.

15 Dans un mode de réalisation, l'oléfine alpha linéaire en C6 ou inférieure et l'oléfine alpha linéaire en C8 ou supérieure évacuées de la colonne à paroi de séparation sont distillées en plus.

Dans un mode de réalisation, l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure peut être distillée en plus en passant par une ou plusieurs colonnes de distillation de manière séquentielle. Par
20 exemple, comme illustré aux figures 2 et 3 de la présente spécification, le flux d'oléfines alpha linéaires C6 ou inférieures évacué par le haut de la colonne à paroi de séparation (500) est distillé en passant par deux colonnes de distillation (420, 430) séquentiellement, et ainsi le 1-butène et le 1-hexène sont collectés par le haut de chaque colonne de distillation, respectivement, et le résidu final (C6s, substances ayant un point d'ébullition
25 plus élevé que le 1-hexène) est évacué du bas de la colonne de distillation finale (430).

En outre, dans un mode de réalisation, l'oléfine alpha linéaire en C8 ou supérieure peut être distillée en plus en passant par une ou plusieurs colonnes de distillation de manière séquentielle. Par exemple, comme l'illustrent les figures 2 et 3 de la présente spécification, le flux d'oléfines alpha linéaires C8 ou supérieures évacué du bas de la colonne à paroi de
30 séparation (500) est distillé dans une colonne de distillation (460), ce qui permet de collecter le 1-octène par le haut et d'évacuer les oléfines alpha linéaires C10 ou supérieures (C10+) par le bas.

En outre, dans un mode de réalisation, l'oléfine alpha linéaire C10 ou supérieure peut être distillée en plus en passant par une ou plusieurs colonnes de distillation de manière
35 séquentielle. Par exemple, comme illustré à la figure 4 de la présente spécification, le flux

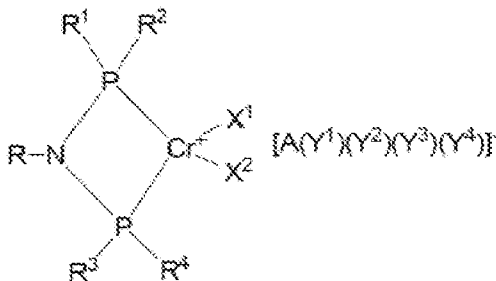
d'oléfines alpha linéaires C10 ou supérieures (C10+) évacué de la colonne à paroi de séparation est distillé en passant par quatre colonnes de distillation (610, 620, 630, 640) séquentiellement, et ainsi C10, C12, C14 et C16 sont collectés par le haut de chaque colonne de distillation, respectivement, et le résidu final C18+ est évacué par le bas de la colonne de distillation finale (640). Alternativement, comme illustré à la figure 5 de la présente spécification, le C10+ évacué de la colonne à paroi de séparation est distillé en passant par deux colonnes à paroi de séparation unique (510, 520) de manière séquentielle, et ainsi le C10 et le C12 sont collectés respectivement par le haut et le côté de la colonne de distillation (510), le C14 et le C16 sont collectés respectivement par le haut et le côté de la colonne de distillation (520), et le résidu final C18+ est évacué par le bas de la colonne de distillation finale (520).

Dans le procédé de préparation d'un oligomère d'éthylène qui constitue le second aspect de la présente invention, à l'étape (1), la réaction d'oligomérisation de l'éthylène est conduite dans un solvant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C8.

Le solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8 est le même que celui expliqué ci-dessus, et la réaction d'oligomérisation de l'éthylène peut être conduite en présence d'un catalyseur selon un procédé connu.

Pour le catalyseur ci-dessus, tout catalyseur connu pour la réaction d'oligomérisation de l'éthylène peut être utilisé sans limitation particulière, et plus concrètement, tout catalyseur au chrome connu peut être utilisé tel quel ou avec une modification appropriée, et par exemple, un composé de chrome de la formule chimique 1 suivante divulguée dans la publication de brevet coréenne Laid-open n° 10-2022-0087986 peut être utilisé comme catalyseur, mais il n'est pas limité à cela.

[Formule chimique 1]



Dans la formule chimique 1 ci-dessus,

R est un alkyle en C1-C60 ou un aryle en C6-C60 ;

chacun des éléments R¹ à R⁴ est indépendamment un alkyle en C1-C60 ou un aryle en C6-C60 ;

chacun de X¹ et X² est indépendamment un hydrocarbure de C1-C30 comprenant un ou plusieurs éléments choisis parmi l'halogène, l'alkyle de C1-C30, l'alkylcarboxylate de C1-
5 C30, l'acétylacétonate, l'éther et l'amine ;

A est le bore ou l'aluminium ;

chacun de Y¹ à Y⁴ est indépendamment un aryle en C6-C60 substitué par du fluor, un aryloxy en C6-C60 substitué par du fluor, ou un alcoxy en C6-C60 substitué par du fluor ;
et

10 l'alkyle ou l'aryle de R ci-dessus et l'alkyle ou l'aryle de R¹ à R⁴ ci-dessus peuvent être en outre substitués par un ou plusieurs éléments choisis parmi l'alkyle en C1-C30, l'aryle en C6-C30, l'alcoxy en C1-C30, le mono-C1-C30-alkylamino, le di-C1-C30-alkylamino, le tri-C1-C30 alkylamino, mono-C6-C30 arylamino, di-C6-C30 arylamino, tri-C6-C30 arylamino, mono-C1-C30 alkylsilyle, di-C1-C30 alkylsilyle, tri-C1-C30 alkylsilyle, mono-C6-C30
15 arylsilyle, di-C6-C30 arylsilyle et tri-C6-C30 arylsilyle.

Il n'y a pas non plus de limitation particulière dans le procédé d'oligomérisation de l'éthylène et, par exemple, comme indiqué dans la publication coréenne de brevet ouvert No. 10-2022-0087986, l'oligomérisation de l'éthylène peut être effectuée dans des conditions de pression d'éthylène de 0 à 100kgf/cm² et de température de réaction de 0 à 150°C, plus
20 concrètement, dans des conditions de pression d'éthylène de 20 à 80 kgf/cm² et de température de réaction de 20 à 120°C, et encore plus concrètement, dans des conditions de pression d'éthylène de 30 à 60 kgf/cm² et de température de réaction de 40 à 100°C, mais cela n'est pas limité à cela.

L'ensemble du contenu décrit dans la publication coréenne Laid-open Patent No. 10-2022-
25 0087986, y compris le composé de chrome de la formule chimique 1 ci-dessus et les conditions d'oligomérisation de l'éthylène, est utilisé ici comme référence pour la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, à moins qu'il n'en soit spécifié autrement.

Dans un mode de réalisation de la présente invention, immédiatement après la réaction d'oligomérisation de l'éthylène de l'étape (1), un agent de destruction est ajouté au mélange
30 réactionnel résultant pour empêcher toute réaction ultérieure dans le processus de séparation suivant. L'agent de destruction à utiliser peut être un ou plusieurs agents choisis dans le groupe constitué de 1-butanol, 2-butanol, iso-butanol, sec-butanol, t-butanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 2-éthyl-1-hexanol, 2-méthyl-3-heptanol, 1-décanol, 2-
35 décanol, 3-décanol, 4-décanol, 5-décanol, 1-undécanol, 2-undécanol, 7-méthyl-2-décanol,

1-dodécanol, 2-dodécanol, 2-éthyl-1-décanol et leurs mélanges, sans que cette liste soit limitative.

De préférence, afin d'éviter que l'agent de destruction ne soit récupéré ensemble lors de la récupération du solvant, un ou plusieurs produits choisis dans le groupe constitué par le 1-
5 octanol, le 1-décanol, le 1-dodécanol, le 2-éthyl-1-hexanol, le 2-éthyl-1-octanol, le 2-méthyl-3-heptanol, le 1-décanol, 2-décanol, 3-décanol, 4-décanol, 5-décanol, 1-undécanol, 2-undécanol, 7-méthyl-2-décanol, 1-dodécanol, 2-dodécanol, 2-éthyl-1-décanol et leurs mélanges - qui ont un point d'ébullition supérieur à 170°C, c'est-à-dire le point d'ébullition du 1-décène - peuvent être utilisés.

10 Dans un mode de réalisation de la présente invention, le mélange réactionnel résultant de l'étape (1) peut passer par un séparateur gaz-liquide pour récupérer l'éthylène n'ayant pas réagi avant d'entrer dans l'étape (2), et l'éthylène n'ayant pas réagi ainsi récupéré est réutilisé dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène de l'étape (1).

Dans un mode de réalisation de la présente invention, à l'étape (2), l'éthylène n'ayant pas
15 réagi est éliminé du mélange réactionnel résultant de l'étape (1).

Dans un mode de réalisation de la présente invention, l'éthylène non réagi éliminé à l'étape (2) est récupéré pour être réutilisé dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène à l'étape (1).

Dans un mode de réalisation, étant donné que le flux d'éthylène récupéré susmentionné
20 peut contenir non seulement de l'éthylène mais aussi de l'hydrogène, du 1-butène, du 1-hexène, des solvants, etc., une constitution permettant d'empêcher l'augmentation de la teneur en impuretés dans le matériau récupéré en évacuant une partie du flux d'éthylène récupéré comme gaz d'échappement peut être ajoutée.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, la chaleur est transférée du
25 mélange obtenu après l'élimination de l'éthylène n'ayant pas réagi à l'étape (2) au mélange réactionnel obtenu à l'étape (1). Cela peut se faire par le biais d'un moyen approprié de transfert de chaleur, par exemple l'échangeur de chaleur (415) illustré à la figure 3 de la présente spécification, ce qui permet de réduire encore la consommation d'énergie.

Dans le procédé de préparation de l'oligomère d'éthylène de la présente invention, à l'étape
30 (3), le mélange résultant de l'élimination de l'éthylène n'ayant pas réagi à l'étape (2) est distillé dans une colonne à paroi de séparation, et ainsi l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure est évacuée par le haut de la colonne à paroi de séparation, le solvant est évacué par le premier côté de la colonne à paroi de séparation, et l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure est évacuée par le bas ou par un côté inférieur au premier côté de la colonne à
35 paroi de séparation.

La composition du mélange introduit dans la colonne à paroi de séparation, la constitution de la colonne à paroi de séparation et les conditions de distillation sont les mêmes que celles expliquées ci-dessus.

5 Dans un mode de réalisation, le solvant évacué de la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) est récupéré pour être réutilisé dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène à l'étape (1). À ce stade, l'agent de destruction ne doit pas être récupéré.

Dans un mode de réalisation, l'oléfine alpha linéaire en C6 ou inférieure et l'oléfine alpha linéaire en C8 ou supérieure évacuées de la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) sont distillées en plus. La distillation supplémentaire de l'oléfine alpha linéaire en C6 ou inférieure et de l'oléfine alpha linéaire en C8 ou supérieure est la même que celle expliquée ci-dessus.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, la chaleur est transférée du produit de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire en C8 ou supérieure au produit de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire en C6 ou inférieure. Ceci peut être réalisé par un moyen approprié de transfert de chaleur, par exemple, le reflux (461), le rebouilleur (431) et le flux d'échange de chaleur (465) illustré à la figure 3 de la présente spécification, ce qui permet de réduire davantage la consommation d'énergie.

15 Selon un mode de réalisation, dans la procédure de récupération des matières premières et du solvant de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, les matières récupérées peuvent être refroidies à l'aide d'un échangeur de chaleur.

Selon un mode de réalisation, avant d'être introduit dans le séparateur gaz-liquide, le mélange résultant de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène peut être passé à travers un filtre pour en séparer les polymères.

25 Selon un mode de réalisation, l'oléfine alpha linéaire en C10 ou supérieure évacuée à la suite de la distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire en C8 ou supérieure peut être traitée à l'aide d'un flocon à tambour ou d'un dispositif similaire pour en séparer les polymères de faible poids moléculaire.

Selon un mode de réalisation, les matières premières et le solvant pour la réaction d'oligomérisation de l'éthylène peuvent être traités à l'aide d'une colonne d'adsorption avant d'être introduits dans le réacteur, de sorte que les poisons du catalyseur, tels que l'humidité et l'oxygène, puissent être éliminés. Une telle procédure de prétraitement peut être réalisée généralement par un processus d'adsorption.

30 Le réacteur d'oligomérisation de l'éthylène (a) compris dans le dispositif de préparation de l'oligomère d'éthylène, qui constitue le troisième aspect de la présente invention, peut être un réacteur conventionnel, par exemple, tel qu'un réacteur agité, un réacteur tubulaire ou

un réacteur à cuve agitée continue, etc. et peut comporter une partie d'injection d'éthylène, une partie d'injection de catalyseur et une partie d'injection de solvant, et peut en outre comporter une partie d'injection d'éthylène récupéré. Deux ou plusieurs réacteurs d'oligomérisation de l'éthylène peuvent être installés en parallèle.

- 5 La première colonne de distillation (b) comprise dans le dispositif de préparation de l'éthylène oligomère de la présente invention peut être une colonne de distillation conventionnelle, et elle est en communication fluïdique avec le bas du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène et un séparateur gaz-liquide peut être placé entre les deux. Deux ou plusieurs séparateurs gaz-liquide peuvent être installés en parallèle ou en série.
- 10 Dans un mode de réalisation, il peut exister entre la première colonne de distillation et le réacteur d'oligomérisation de l'éthylène une ligne de récupération de l'éthylène qui les fait communiquer fluïdiquement.

- Dans un mode de réalisation préféré, le dispositif de préparation de l'éthylène oligomère peut comprendre en outre un moyen de transfert de chaleur de l'effluent de bas de la première colonne de distillation à l'effluent de bas du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène, par exemple, l'échangeur de chaleur (415) illustré à la figure 3 de la présente spécification, et dans ce cas, l'effluent inférieur du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène passe à travers l'échangeur de chaleur (415) et alimente la première colonne de distillation, et l'effluent inférieur de la première colonne de distillation passe à travers l'échangeur de
- 15 chaleur (415) et alimente la colonne à paroi de séparation.

- La colonne à paroi de séparation (c) comprise dans le dispositif de préparation de l'oligomère d'éthylène de la présente invention est en communication fluïdique avec le bas de la première colonne de distillation, et elle sépare le mélange comprenant le solvant et les oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure par bas de la première colonne de distillation en solvant, en oléfine alpha linéaire en C6 ou inférieure, et en oléfine alpha
- 25 linéaire en C8 ou supérieure, respectivement. La composition du mélange introduit dans la colonne à paroi de séparation, la constitution de la colonne à paroi de séparation et les conditions de distillation sont les mêmes que celles expliquées ci-dessus.

- Dans un mode de réalisation, il peut exister entre la colonne à paroi de séparation et le
- 30 réacteur d'oligomérisation de l'éthylène une ligne de récupération du solvant qui les fait communiquer de manière fluïde.

- Dans un mode de réalisation, le haut de la colonne à paroi de séparation peut être en communication fluïdique avec un dispositif supplémentaire de distillation de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure, et ce dispositif supplémentaire peut comprendre une pluralité de
- 35 colonnes de distillation telles que les configurations des colonnes de distillation (420, 430)

illustrées dans les figures 2 et 3 de la présente spécification, mais il n'est pas limité à celles-ci.

- Dans un mode de réalisation, le bas de la colonne à paroi de séparation peut être en communication fluïdique avec un dispositif supplémentaire pour distiller l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure, et un tel dispositif supplémentaire peut comprendre une pluralité de colonnes de distillation telles que les configurations de la colonne de distillation (460) illustrée aux figures 2 et 3, et connectée séquentiellement à son bas, les colonnes de distillation (610, 620, 630, 640) illustrées à la figure 4 ou les colonnes de distillation (510, 520) illustrées à la figure 5 de la présente spécification, mais cela n'est pas limité à cela.
- Dans un mode de réalisation préférable, le dispositif de préparation de l'oligomère d'éthylène peut en outre comprendre un moyen de transfert de chaleur du produit de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure au produit de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure, par exemple, le reflux (461), le rebouilleur (431) et le flux d'échange de chaleur (465) illustrés à la figure 3 de la présente spécification, et dans ce cas, le flux supérieur de la colonne de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C8 passe par le reflux (415) et libère de la chaleur qui est ensuite fournie au rebouilleur (431) par le flux d'échange de chaleur (465), puis transférée au flux de bas de la colonne de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C6, avant d'être réintroduite dans la colonne de distillation fractionnée.
- Ce qui suit est une explication plus spécifique en référence aux dessins, mais la portée de la présente invention n'est pas limitée par ces dessins de quelque manière que ce soit.
- La figure 1 montre schématiquement un processus général existant pour l'oligomérisation de l'éthylène et la séparation des produits, et dans ce processus, l'éthylène en tant que matière première, un catalyseur et un solvant sont introduits dans un réacteur d'oligomérisation (100) et la réaction est conduite ; le produit de la réaction passe ensuite à travers un séparateur gaz-liquide (200) et est introduit dans une première colonne de distillation (400) où il est distillé, puis séparé en un flux supérieur contenant des oléfines alpha linéaires C6 ou inférieures et un flux inférieur contenant des oléfines alpha linéaires C8 ou supérieures, et évacué ; le flux supérieur de la première colonne de distillation est distillé en passant par trois colonnes de distillation (410, 420, 430) séquentiellement, et l'éthylène, le 1-butène et le 1-hexène sont collectés respectivement par le haut de chaque colonne de distillation, et le C6s (une substance ayant un point d'ébullition plus élevé que le 1-hexène) est évacué par le bas de la dernière colonne de distillation (430) ; et le flux inférieur de la première colonne de distillation est distillé en passant par deux colonnes de distillation (450, 460) de manière séquentielle, et le solvant récupéré et le 1-octène sont

collectés par le haut de chaque colonne de distillation, respectivement, et le C10+ (flux d'oléfines alpha linéaires en C10 ou supérieure) est évacué par le bas de la colonne de distillation finale (460). Le solvant récupéré est réintroduit dans le réacteur (100), et l'éthylène n'ayant pas réagi est également récupéré dans le séparateur gaz-liquide (200) et les colonnes de distillation (400, 410) et réintroduit dans le réacteur (100).

La figure 2 montre schématiquement un processus d'oligomérisation de l'éthylène et de séparation des produits selon un mode de réalisation de la présente invention, et dans ce processus, le produit de réaction après la même réaction d'oligomérisation de l'éthylène et les mêmes procédures de séparation gaz-liquide que celles de la figure 1 est distillé dans la première colonne de distillation pour produire le flux inférieur contenant le solvant et les oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, et ce flux inférieur de la première colonne de distillation est distillé dans une seule colonne à paroi de séparation (500), de sorte que l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure est évacuée par le haut de la colonne à paroi de séparation, le solvant est évacué par le côté de la colonne à paroi de séparation et l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure (C8+) est évacuée par le bas de la colonne à paroi de séparation. Ensuite, le flux supérieur de la colonne à paroi de séparation est distillé en passant par deux colonnes de distillation (420, 430) séquentiellement, et le 1-butène et le 1-hexène sont ainsi collectés par le haut de chaque colonne de distillation, respectivement, et le C6s (une substance ayant un point d'ébullition plus élevé que le 1-hexène) est évacué par le bas de la colonne de distillation finale (430) ; et le flux inférieur de la colonne à paroi de séparation est distillé dans une colonne de distillation (460), ce qui permet de collecter le 1-octène par le haut et d'évacuer le C10+ (flux d'oléfine alpha linéaires en C10 ou supérieure) dans la partie inférieure de la colonne. Le solvant récupéré est réintroduit dans le réacteur (100), et l'éthylène n'ayant pas réagi est également récupéré dans le séparateur gaz-liquide (200) et la colonne de distillation (400) et réintroduit dans le réacteur (100).

La figure 3 montre schématiquement un mode de réalisation plus préférable du processus montré à la figure 2, comprenant en outre un moyen de transfert de chaleur de l'effluent inférieur de la première colonne de distillation à l'effluent inférieur du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène (échangeur de chaleur (415)), et un moyen de transfert de chaleur du flux supérieur de la colonne de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C8 au flux inférieur de la colonne de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C6 (reflux (461), rebouilleur (431) et flux d'échange de chaleur (465)).

Les figures 4 et 5 montrent schématiquement des modes de réalisation d'un processus de distillation supplémentaire d'une oléfine alpha linéaire en C10 ou supérieure (C10+) dans le processus illustré à la figure 2 ou 3, qui sont les mêmes que ceux expliqués ci-dessus.

La présente invention est expliquée plus en détail dans les exemples suivants. Toutefois, la portée de la présente invention n'est nullement limitée par les exemples.

Exemples

Exemple comparatif

- 5 Selon le processus illustré à la figure 1, la réaction d'oligomérisation de l'éthylène et la procédure de séparation du produit de la réaction ont été effectuées comme suit.
- Dans un réacteur tubulaire (100) de 1,2 m de long et de 2 pouces de diamètre, une réaction d'oligomérisation de l'éthylène a été conduite en présence d'un catalyseur [(iPrN[P(C₆H₄-p-Si(nBu)₃]₂)-CrCl₂]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (1 μmol) et de 200 μmol de triisobutylaluminium (rapport
- 10 Al/Cr : 200) en utilisant le méthylcyclohexane comme solvant. La pression de l'éthylène réactif était de 35 kgf/cm² et la température était de 40°C. Ensuite, le mélange résultant de la réaction d'oligomérisation est passé par un séparateur gaz-liquide (200) et introduit dans une première colonne de distillation (400) où il est distillé.
- L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a révélé que le flux supérieur évacué de la première colonne de distillation contenait 73,0 % en poids d'éthylène, 2,4 %
- 15 en poids d'alpha-oléfine linéaire en C4 et 15,7 % en poids d'alpha-oléfine linéaire en C6, et que le flux inférieur évacué de la première colonne de distillation contenait 86,6 % en poids de solvant méthylcyclohexane, 11,9 % en poids d'oléfine alpha linéaire en C8 et 1,4 % en poids d'alpha-oléfine linéaire en C10 ou d'une teneur supérieure.
- 20 Ensuite, le flux supérieur évacué de la première colonne de distillation obtenue ci-dessus a été distillé en passant par trois colonnes de distillation (410, 420, 430) séquentiellement, et l'éthylène, le 1-butène et le 1-hexène ont ainsi été collectés par le haut de chaque colonne de distillation, respectivement, et le flux inférieur évacué de la première colonne de distillation a été distillé en passant par deux colonnes de distillation (450, 460)
- 25 séquentiellement, et le solvant récupéré et le 1-octène ont été collectés par le haut de chaque colonne de distillation, respectivement. Pour refroidir le flux supérieur de la colonne de distillation, de l'eau industrielle à une température ne dépassant pas 40°C a été utilisée comme eau de refroidissement, et un refroidisseur de propylène d'une capacité de fonctionnement de -35°C a été utilisé.
- 30 La consommation d'énergie (consommation pendant la distillation et consommation pendant le refroidissement du flux supérieur) dans chaque colonne de distillation a été calculée, ainsi que les valeurs relatives, lorsque la consommation totale d'énergie était fixée à 100, sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous, et les puretés et les rapports des quantités de flux du solvant et des alpha-oléfines linéaires obtenus sont indiqués dans le
- 35 tableau 2 ci-dessous.

Tableau 1 :

Numéro de colonne	Nom de l'installation	Consommation d'énergie pendant la distillation	Consommation d'énergie pendant le refroidissement
400	Colonne de distillation pour la séparation de substances à bas point d'ébullition	25,0	7,6
410	Colonne de distillation pour la récupération de l'éthylène	0,9	0,6
420	Colonne de distillation pour la séparation du 1-butène	0,1	0,4
430	Colonne de distillation pour la séparation du 1-hexène	3,5	3,6
450	Colonne de distillation pour la récupération des solvants	17,2	33,4
460	Colonne de distillation pour la séparation du 1-octène	3,8	3,9
Consommation totale d'énergie		50,5	49,5

Tableau 2 :

Genre	Pureté (% en poids)	Rapport des quantités de flux
1-Butène	99,98	0,2
1-Hexène	99,70	2,1
Solvant méthylcyclohexane	99,92	85,8
1-Octène	98,47	11,9

Exemple 1

Selon le processus illustré à la figure 2, la réaction d'oligomérisation de l'éthylène et la
5 procédure de séparation du produit de la réaction ont été effectuées comme suit.

Dans un réacteur tubulaire (100) de 1,2 m de long et de 2 pouces de diamètre, une réaction
d'oligomérisation de l'éthylène a été conduite en présence d'un catalyseur [(iPrN[P(C₆H₄-p-
Si(nBu)₃]₂)]₂-CrCl₂][B(C₆F₅)₄]⁻ (1 μmol) et de 200 μmol de triisobutylaluminium (rapport
Al/Cr : 200) en utilisant le méthylcyclohexane comme solvant. La pression de l'éthylène
10 réactif était de 35 kgf/cm² et la température était de 40°C. Ensuite, le mélange résultant de
la réaction d'oligomérisation est passé par un séparateur gaz-liquide (200) et introduit dans
une première colonne de distillation (400) où il est distillé.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a révélé que le flux inférieur
évacué de la première colonne de distillation contenait 83,7 % en poids de solvant
15 méthylcyclohexane, 0,3 % en poids d'alpha-oléfine linéaire en C₄, 2,1 % en poids d'alpha-
oléfine linéaire en C₆, 11,5 % en poids d'oléfine alpha linéaire en C₈ et 1,3 % en poids
d'alpha-oléfine linéaire en C₁₀ ou supérieure.

Le flux inférieur évacué de la première colonne de distillation obtenue ci-dessus est passé
à travers une colonne à paroi de séparation (500), dans laquelle l'alpha-oléfine linéaire C₆
20 ou inférieure a été séparée et évacuée par le haut de la colonne à paroi de séparation, le
solvant a été séparé et évacué par le côté de la colonne à paroi de séparation, et l'oléfine
alpha linéaire C₈ ou supérieure (C₈+) a été séparée et évacuée par le bas de la colonne à
paroi de séparation. La distillation dans la colonne à paroi de séparation a été effectuée à
une température comprise entre 102°C et 127°C et à une pression comprise entre 1 et 1,1
25 bar, c'est-à-dire dans les conditions suivantes : 1,0 bar/102°C en haut, 1,03 bar/102°C sur
le côté et 1,1 bar/127°C en bas. Pour refroidir le flux supérieur de la colonne de distillation,
de l'eau industrielle à une température ne dépassant pas 40°C a été utilisée comme eau
de refroidissement et, si nécessaire, un refroidisseur de propylène d'une capacité de
fonctionnement de -35°C a été utilisé.

Ensuite, le flux supérieur évacué de la colonne à paroi de séparation a été distillé en passant par deux colonnes de distillation (420, 430) séquentiellement, et le 1-butène et le 1-hexène ont ainsi été collectés dans le haut de chaque colonne de distillation, respectivement, et le flux inférieur de la colonne à paroi de séparation est distillé dans une
5 colonne de distillation (460), ce qui permet de recueillir l'oléfine alpha linéaire C8 (1-octène) dans le haut de la colonne de distillation et d'évacuer le flux d'alpha-oléfine linéaire C10 ou supérieure (C10+) dans la partie inférieure de la colonne de distillation. Pour refroidir le flux supérieur de la colonne de distillation, de l'eau industrielle à une température ne dépassant pas 40°C a été utilisée comme eau de refroidissement, et un refroidisseur de propylène
10 d'une capacité de fonctionnement de -35°C a été utilisé.

La consommation d'énergie (consommation pendant la distillation et consommation pendant le refroidissement du flux supérieur) dans chaque colonne de distillation a été calculée, ainsi que les valeurs relatives, lorsque la consommation totale d'énergie était fixée à 100, sont indiquées dans le tableau 3 ci-dessous, et les puretés et les rapports des
15 quantités de flux du solvant et des alpha-oléfines linéaires obtenus sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 3 :

Numéro de colonne	Nom de l'installation	Consommation d'énergie pendant la distillation	Consommation d'énergie pendant le refroidissement
400	Colonne de distillation pour la récupération de l'éthylène	19,4	0,5
500	Colonne à paroi de séparation	24,2	37,2
420	Colonne de distillation pour la séparation du 1-butène	0,2	0,1
430	Colonne de distillation pour la séparation du 1-hexène	3,5	3,6
460	Colonne de distillation pour la séparation du 1-octène	3,7	3,6
Consommation totale d'énergie		51,0	45,0

Tableau 4 :

Genre	Pureté (% en poids)	Rapport des quantités de flux
1-Butène	99,90	0,3
1-Hexène	99,70	2,2
Solvant méthylcyclohexane	99,93	85,6
1-Octène	98,49	11,8

- 5 Comme le confirment les résultats des tableaux 1 à 4 ci-dessus, dans l'exemple 1 de la présente invention, il a été possible de produire une alpha-oléfine linéaire avec les mêmes spécifications que l'exemple comparatif, qui est le processus existant, tout en réduisant la consommation d'énergie par rapport à l'exemple comparatif (c'est-à-dire que la consommation totale d'énergie a été relativement réduite de 4 % (=100-96)).

10 **Exemple 2**

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène et la procédure de séparation du produit de la réaction ont été réalisées selon le processus illustré à la figure 3. En d'autres termes, le processus utilisé était le même que celui de l'exemple 1, à l'exception de l'ajout d'un moyen de transfert de chaleur de l'effluent inférieur de la première colonne de distillation à l'effluent inférieur du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène (échangeur de chaleur (415)) et d'un moyen de transfert de chaleur du flux supérieur de la colonne de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C8 au flux inférieur de la colonne de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C6 (reflux (461), rebouilleur (431) et flux d'échange de chaleur (465)) au processus de l'exemple 1. Seul le haut de la colonne de distillation pour la séparation du 1-butène (420) a été refroidi à l'aide de saumure.

La consommation d'énergie (consommation pendant la distillation et consommation pendant le refroidissement du flux supérieur) dans chaque colonne de distillation a été calculée, ainsi que les valeurs relatives, lorsque la consommation totale d'énergie était fixée à 100, sont indiquées dans le tableau 5 ci-dessous, et les puretés et les rapports des quantités de flux du solvant et des alpha-oléfines linéaires obtenus sont indiqués dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 5 :

Numéro de colonne	Nom de l'installation	Consommation d'énergie pendant la distillation	Consommation d'énergie pendant le refroidissement
400	Colonne de distillation pour la récupération de l'éthylène	11,8	2,7
500	Colonne à paroi de séparation	28,4	31,6
420	Colonne de distillation pour la séparation du 1-butène	0,2	0,1
430	Colonne de distillation pour la séparation du 1-hexène	0*	3,6
460	Colonne de distillation pour la séparation du 1-octène	3,7	0*
Consommation totale d'énergie		44,1	38,0

* Résultat de l'échange de chaleur entre la colonne de distillation pour la séparation du 1-hexène et la colonne de distillation pour la séparation du 1-octène

Tableau 6 :

Genre	Pureté (% en poids)	Rapport des quantités de flux
1-Butène	99,90	0,3
1-Hexène	99,70	2,2
Solvant méthylcyclohexane	99,93	85,6
1-Octène	98,49	11,8

5

Comme le confirment les résultats des tableaux 1, 2, 5 et 6 ci-dessus, dans l'exemple 2 de la présente invention, il a été possible de produire une alpha-oléfine linéaire avec les mêmes spécifications que l'exemple comparatif, qui est le processus existant, tout en réduisant considérablement la consommation d'énergie par rapport à l'exemple comparatif (c'est-à-dire que la consommation totale d'énergie a été relativement réduite de 17,9 % (=100-82,1)).

10

EXPLICATION DES CHIFFRES DE RÉFÉRENCE

100 : Réacteur d'oligomérisation

200 : Séparateur gaz-liquide

15 400, 410, 420, 430, 450, 460, 610, 620, 630, 640 : Colonne de distillation

500, 510, 520 : Colonne à paroi de séparation

501, 511, 521 : paroi de séparation

415 : Échangeur de chaleur

461 : Reflux

20 431 : Rebouilleur

465 : Flux d'échange de chaleur du reflux (461) vers le rebouilleur (431)

REVENDEICATIONS

1. Procédé de séparation d'un mélange comprenant un solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure, comprenant l'étape consistant à :
5 distiller un mélange comprenant un solvant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C8, de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure et de l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure dans une colonne à paroi de séparation, afin d'évacuer l'oléfines alpha linéaire C6 ou inférieure par le haut de la colonne à paroi de séparation, d'évacuer
10 le solvant par le premier côté de la colonne à paroi de séparation et d'évacuer l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure par le bas ou par un côté inférieur au premier côté de la colonne à paroi de séparation.

2. Procédé de la revendication 1, dans lequel le solvant ayant un point d'ébullition
15 supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8 est choisi dans le groupe constitué par le benzène, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le pentane, l'hexane, l'heptane, le méthylcyclohexane, le cyclohexane et des combinaisons de ceux-ci.

- 20 3. Procédé de la revendication 1, dans laquelle le mélange comprend, sur la base d'un poids total de 100 % du mélange, 50 à 95 % en poids du solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8, 0,5 à 10 % en poids de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure, et 4 à 40 % en
25 poids de l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure.

4. Procédé de la revendication 1, dans lequel la distillation dans la colonne à paroi de séparation est effectuée à une température de 50°C à 250°C et sous une pression de 0,2 bar à 15 bar.

- 30 5. Procédé de la revendication 1, dans lequel l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure et l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure évacuées de la colonne à paroi de séparation sont distillées en plus.

6. Procédé de préparation de l'oligomère d'éthylène, le procédé comprenant les étapes suivantes :
- (1) conduire la réaction d'oligomérisation de l'éthylène dans un solvant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C8 ;
- (2) éliminer l'éthylène n'ayant pas réagi du mélange réactionnel résultant de l'étape (1) ; et
- (3) distiller le mélange obtenu après élimination de l'éthylène n'ayant pas réagi à l'étape (2) dans une colonne à paroi de séparation, afin d'évacuer l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure par le haut de la colonne à paroi de séparation, d'évacuer le solvant par le premier côté de la colonne à paroi de séparation et d'évacuer l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure par le bas ou par un côté inférieur au premier côté de la colonne à paroi de séparation.
7. Procédé de la revendication 6, dans lequel le solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8 est choisi dans le groupe constitué par le benzène, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le pentane, l'hexane, l'heptane, le méthylcyclohexane, le cyclohexane et des combinaisons de ceux-ci.
8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'éthylène non réagi éliminé à l'étape (2) est récupéré pour être réutilisé dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène à l'étape (1).
9. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la chaleur est transférée du mélange obtenu après l'élimination de l'éthylène n'ayant pas réagi à l'étape (2) au mélange réactionnel obtenu à l'étape (1).
10. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le mélange distillé dans la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) comprend, sur la base d'un poids total de 100 % du mélange, 50 à 95 % en poids du solvant ayant un point d'ébullition supérieur à l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à l'oléfine alpha linéaire C8, 0,5 à 10 % en poids de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure, et 4 à 40 % en poids de l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure.

11. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la distillation dans la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) est effectuée à une température de 50°C à 250°C et sous une pression de 0,2 bar à 15 bar.
- 5
12. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le solvant évacué de la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) est récupéré pour être réutilisé dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène à l'étape (1).
- 10
13. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure et l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure évacuées de la colonne à paroi de séparation à l'étape (3) sont distillées en plus.
- 15
14. Procédé de la revendication 13, dans laquelle la chaleur est transférée du produit de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure au produit de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure.
15. Dispositif de préparation d'un oligomère d'éthylène, le dispositif comprenant :
- 20
- (a) un réacteur d'oligomérisation de l'éthylène ;
 - (b) une première colonne de distillation en communication fluïdique avec le bas du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène ; et
 - (c) une colonne à paroi de séparation en communication fluïdique avec le bas de la première colonne de distillation,
- 25
- dans lequel le dispositif est utilisé de manière à :
- dans le réacteur d'oligomérisation de l'éthylène, la réaction d'oligomérisation de l'éthylène est conduite dans un solvant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C6 et inférieur à celui de l'oléfine alpha linéaire C8, le mélange résultant de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène est évacué par le bas du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène, puis il est introduit dans la première
- 30
- colonne de distillation et y est distillé,
- à la suite de la distillation dans la première colonne de distillation, un mélange comprenant le solvant et des oléfines alpha linéaires en C4 ou supérieure est évacué du bas de la première colonne de distillation, puis il est introduit dans la colonne à paroi de séparation et distillé dans celle-ci, et

à la suite de la distillation dans la colonne à paroi de séparation, l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure est évacuée par le haut de la colonne à paroi de séparation, le solvant est évacué par le premier côté de la colonne à paroi de séparation, et l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure est évacuée par le bas ou par un côté inférieur au premier côté de la colonne à paroi de séparation.

5

16. Dispositif de la revendication 15, comprenant en outre une ligne de récupération de l'éthylène communiquant fluidiquement avec la première colonne de distillation et le réacteur d'oligomérisation de l'éthylène.

10

17. Dispositif de la revendication 15, comprenant en outre un moyen de transfert de chaleur de l'effluent inférieur de la première colonne de distillation à l'effluent inférieur du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène.

15

18. Dispositif de la revendication 15, comprenant en outre une ligne de récupération de solvant communiquant fluidiquement avec la colonne à paroi de séparation et le réacteur d'oligomérisation de l'éthylène.

20

19. Dispositif de la revendication 15, comprenant en outre un dispositif de distillation de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure qui est en communication fluide avec le haut de la première colonne de distillation ; et un dispositif de distillation de l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure qui est en communication fluide avec le bas ou un côté inférieur au premier côté de la colonne à paroi de séparation.

25

20. Dispositif de la revendication 19, comprenant en outre un moyen de transfert de chaleur du produit de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C8 ou supérieure au produit de distillation fractionnée de l'oléfine alpha linéaire C6 ou inférieure.

30

DESSINS

Figure 1

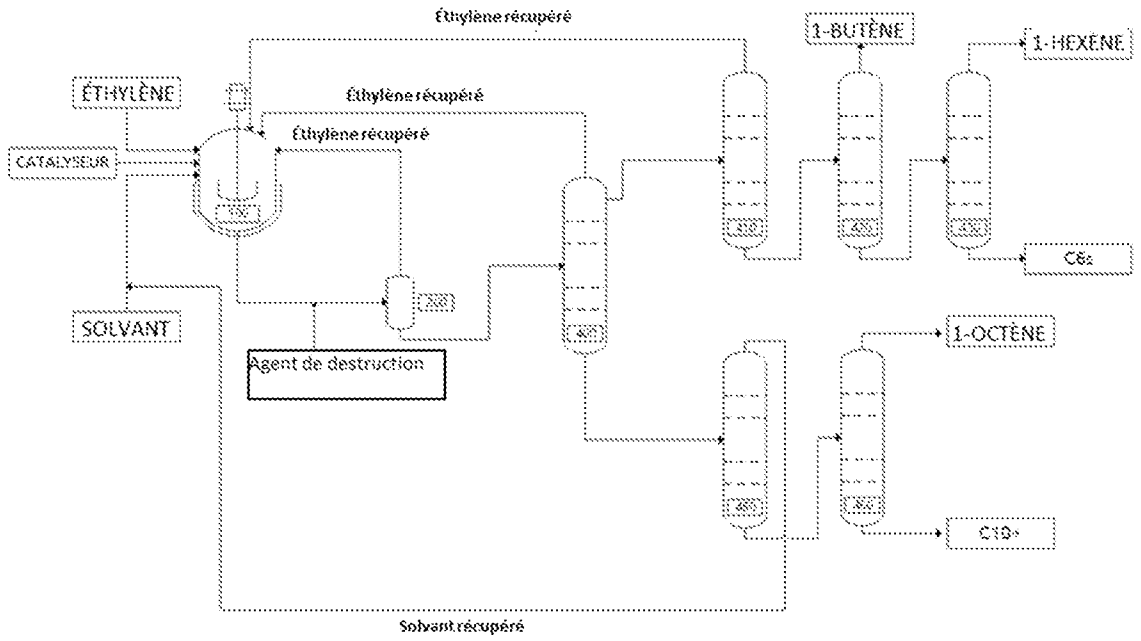


Figure 2

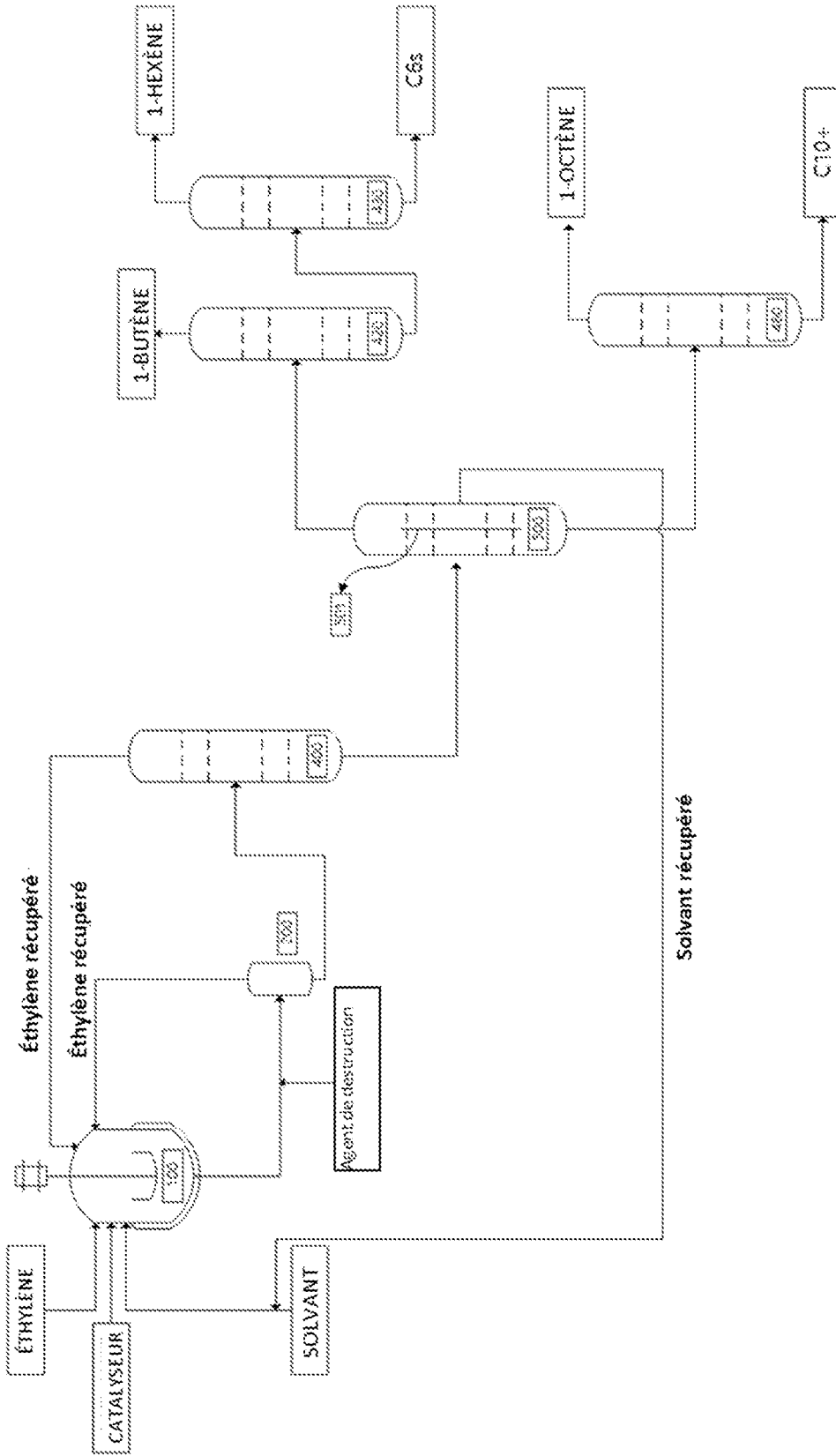


Figure 3

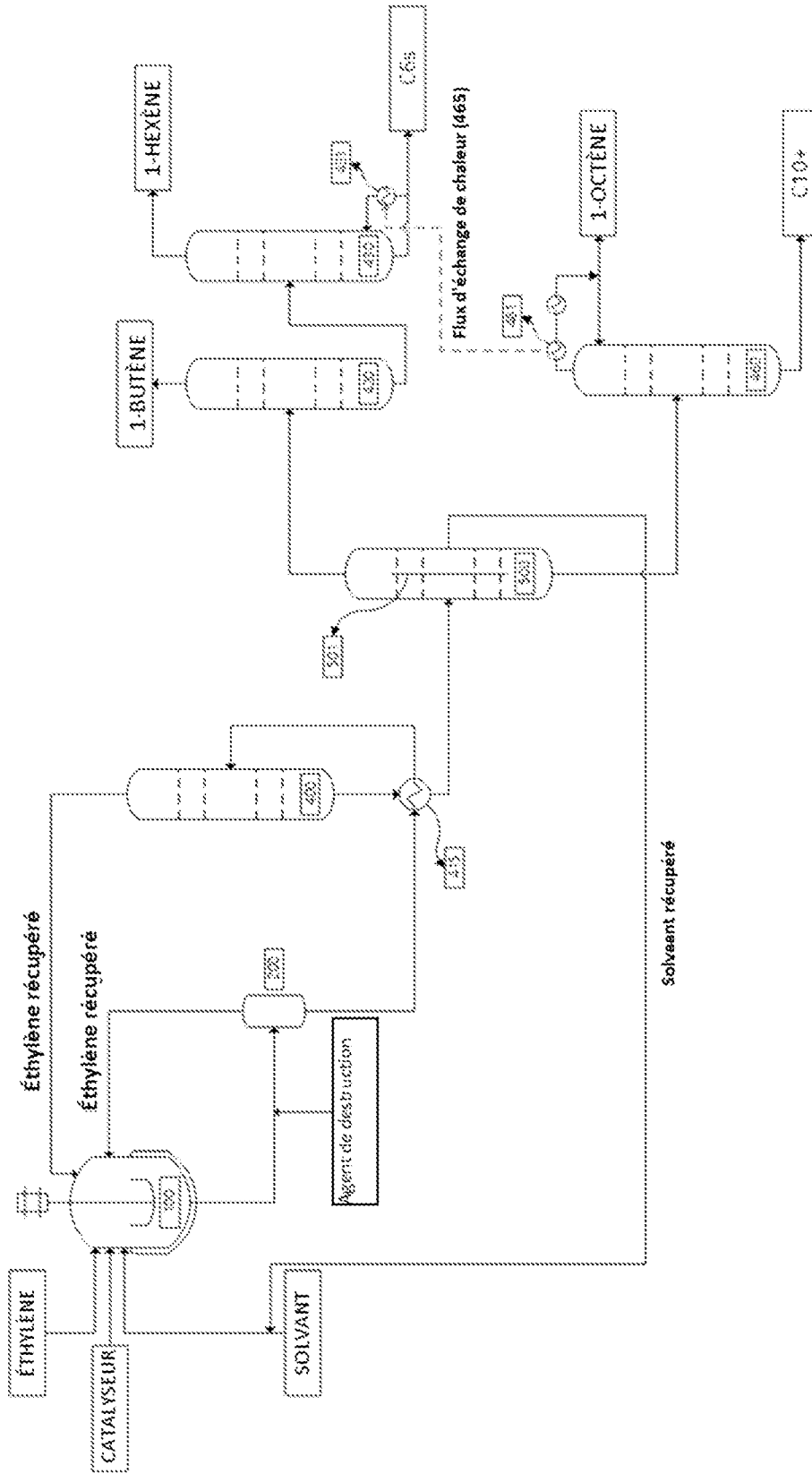


Figure 4

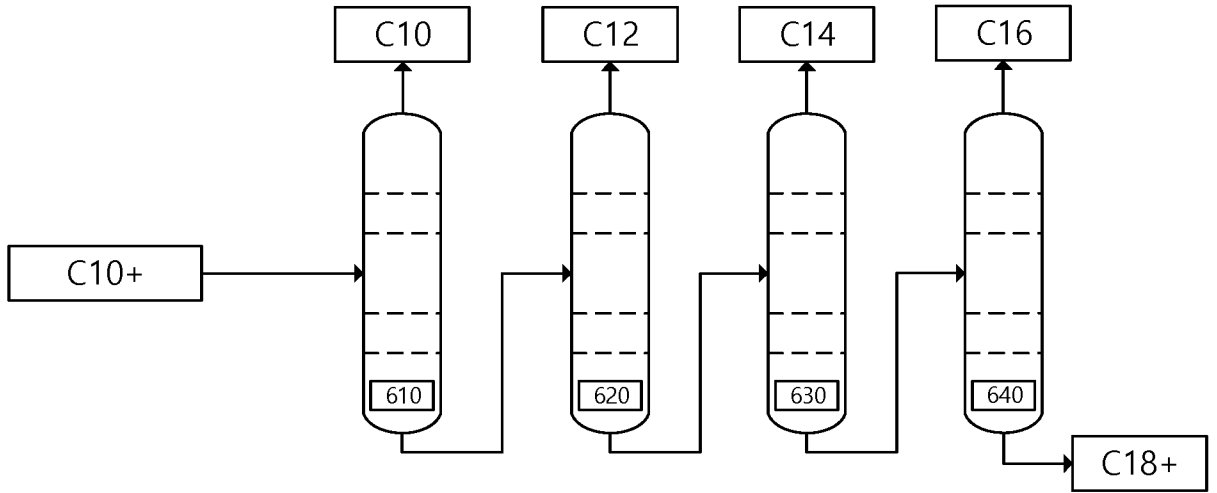


Figure 5

