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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

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

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/011609 A1

(51) Classification internationale des brevets :
*C07C 2/08* (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)
*B01D 19/00* (2006.01) *B01J 31/00* (2006.01)
*B01D 53/24* (2006.01) *B01J 31/24* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/066477

(22) Date de dépôt international :
20 juin 2018 (20.06.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1756518 10 juillet 2017 (10.07.2017) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON (FR).

(72) Inventeurs : **AUGIER, Frederic** ; 29 Av 8 Mai 1945, 69360 SAINT SYMPHORIEN D'OZON (FR). **VONNER, Alexandre** ; 9 All des Verchere, 69780 MIONS (FR).

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

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

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

WO 2019/011609 A1

(54) **Title:** OLIGOMERISATION METHOD USING A VORTEX

(54) **Titre :** PROCEDE D'OLIGOMERISATION METTANT EN ŒUVRE UN VORTEX

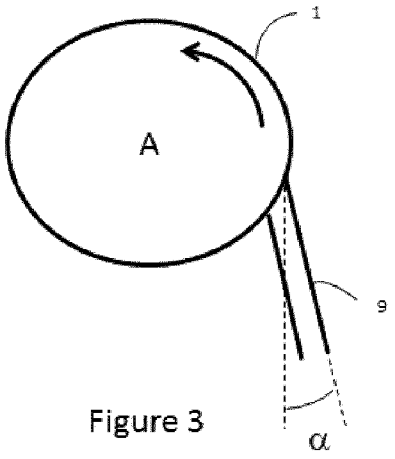



Figure 3

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

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

# PROCEDE D'OLIGOMERISATION METTANT EN ŒUVRE UN VORTEX

## DOMAINE TECHNIQUE

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

## ART ANTERIEUR

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

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

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

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

La demande WO 2009/060343 divulgue un procédé dans lequel le ciel gazeux est directement introduit dans la boucle de recirculation par l'intermédiaire d'un système dépressionnaire. Cette technologie permet de limiter l'accumulation de l'éthylène dans le ciel gazeux mais s'accompagne d'une perte de l'homogénéité de la concentration en éthylène dissous en phase liquide au sein de l'enceinte réactionnelle.

La demande WO 2013/116922 divulgue l'utilisation de dispositifs de type Venturi ou buse gaz/liquide afin de générer des jets diphasiques à l'interphase gaz/liquide permettant de dissoudre l'éthylène contenu dans le ciel gazeux. Ces types de dispositifs sont consommateurs d'énergie, notamment sous forme de perte de charge dans la boucle de recirculation et ont également l'inconvénient d'entrainer des remous à l'interphase gaz/liquide, ce qui est défavorable pour le contrôle de niveau dans le réacteur.

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

## RESUME DE L'INVENTION

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

a) Une étape d'introduction du système catalytique d'oligomérisation comprenant un catalyseur métallique et un agent activateur, dans une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse,

b) Une étape de mise en contact dudit système catalytique avec de l'éthylène par l'introduction dudit éthylène dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,

c) Une étape de soutirage d'une fraction de liquide à un débit compris entre 500 et 10000 t/h dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,

d) Une étape de refroidissement de la fraction liquide soutirée à l'étape c) par le passage de ladite fraction liquide dans un échangeur thermique,

e) Une étape d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape d) dans la partie supérieure de la phase liquide de l'enceinte réactionnelle, ladite introduction est réalisée avec un angle $\alpha$ entre la conduite et la surface de l'enceinte réactionnelle compris entre 0 et 35°, ladite introduction permettant la formation d'un vortex stable à l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse,

dans lequel les étapes c) à e) constituent une boucle de recirculation.

Un avantage de la présente invention est d'augmenter la surface d'échange entre la phase liquide et le ciel gazeux par la formation à l'interface des deux phases d'un vortex stable, et de permettre ainsi d'augmenter la quantité d'éthylène dissous dans la phase liquide. L'éthylène ainsi dissous est mis à nouveau en contact avec le système catalytique. Cette étape permet avantageusement de dissoudre l'éthylène non réagi contenu dans le ciel gazeux vers la phase liquide et donc d'optimiser sa conversion dans le procédé d'oligomérisation.

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

## DEFINITIONS & ABREVIATIONS

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

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

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

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

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

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

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

On entend par gaz incondensable une espèce sous forme physique gaz qui ne se dissout que partiellement dans le liquide aux conditions de température et de pression de l'enceinte réactionnelle, et qui peut, dans certaines conditions, s'accumuler dans le ciel du réacteur (exemple ici : l'éthane).

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

On entend par vortex stable, une interface creusée du fait de la rotation de la phase liquide, de forme parabolique, et dont les dimensions sont stables dans le temps et qui n'engendre pas de remous à l'interface des phases liquide et gazeuse.

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

## DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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

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

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

a) Une étape d'introduction du système catalytique d'oligomérisation comprenant un catalyseur métallique et un agent activateur, dans une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse,

b) Une étape de mise en contact dudit système catalytique avec de l'éthylène par l'introduction dudit éthylène dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,

c) Une étape de soutirage d'une fraction de liquide à un débit compris entre 500 et 10000 t/h dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,

d) Une étape de refroidissement de la fraction liquide soutirée à l'étape c) par le passage de ladite fraction liquide dans un échangeur thermique,

e) Une étape d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape d) dans la partie supérieure de la phase liquide de l'enceinte réactionnelle, ladite introduction est réalisée avec un angle $\alpha$ entre la conduite et la surface de l'enceinte réactionnelle compris entre 0 et 35°, ladite introduction permettant la formation d'un vortex stable à l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse,

dans lequel les étapes c) à e) constituent une boucle de recirculation.

## Procédé d'oligomérisation

Le procédé d'oligomérisation selon l'invention permet l'obtention d'oléfines linéaires par la mise en contact d'éthylène, d'un système catalytique et éventuellement en présence d'un solvant. Selon l'invention ledit système catalytique est soluble dans le mélange réactionnel. En d'autres les catalyseurs mis en œuvre sont dit homogènes.

Tous les systèmes catalytiques connus de l'Homme du métier et aptes à être mis en œuvre dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention font partie du domaine de l'invention. Lesdits systèmes catalytiques ainsi que leurs mises en œuvres sont notamment décrits dans les demandes FR2984311, FR2552079, FR3019064, FR3023183, FR3042989 ou encore dans la demande FR3045414. De préférence, les systèmes catalytiques comprennent au moins un catalyseur métallique de préférence à base de nickel, de titane, ou de chrome, au moins un agent activateur, en présence optionnellement d'au moins un additif et optionnellement en présence d'au moins un solvant.

De préférence, le catalyseur à base de nickel comprend un catalyseur de nickel de degré d'oxydation (+II). De préférence, le catalyseur à base de nickel est choisi parmi les carboxylates de nickel(II) tel que par exemple le 2-éthylhexanoate de nickel, les phénates de nickel(II), les naphténates de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II),

le chlorure de π-allylnickel(II), le bromure de π-allylnickel(II), le dimère du chlorure de methallylnickel(II), l'hexafluorophosphate de $\eta^3$-allylnickel(II), l'hexafluorophosphate de $\eta^3$-methallylnickel(II) et le 1,5-cyclooctadiényle de nickel(II), sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

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

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

De préférence, un agent activateur est au moins un composé d'aluminium choisi indépendamment parmi le dichlorure de méthylaluminium ($MeAlCl_2$), le dichloroéthylaluminium ($EtAlCl_2$), le sesquichlorure d'éthylaluminium ($Et_3Al_2Cl_3$), le chlorodiéthylaluminium ($Et_2AlCl$), le chlorodiisobutylaluminium ($i$-$Bu_2AlCl$), le triéthylaluminium ($AlEt_3$), le tripropylaluminium (Al($n$-Pr)$_3$), le triisobutylaluminium (Al($i$-Bu)$_3$), le diéthyl-éthoxyaluminium ($Et_2AlOEt$), le méthylaluminoxane (MAO), l'éthylaluminoxane et les méthylaluminoxanes modifiés (MMAO).

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

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

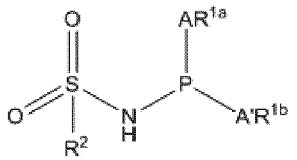
De préférence, un additif est au moins un composé de type amine choisi indépendamment parmi la triméthylamine, la triéthylamine, la pyridine, la 2-méthylpyridine, la 3-méthylpyridine, la 4-méthylpyridine, la 2-méthoxypyridine, la 3-méthoxypyridine, la 4-méthoxypyridine, la 2-fluoropyridine, la 3-fluoropyridine,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

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

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

naphtalène-dioxy, substitués ou non par des radicaux alkyl, aryl, ou halogénure. De préférence, le radical aryloxy RO est le 2,6-diphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy ou le 2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy.

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




(I)

dans laquelle

- A et A', identiques ou différents, sont indépendamment un oxygène ou une liaison simple entre l'atome de phosphore et un atome de carbone,

- les groupements $R^{1a}$ et $R^{1b}$ sont indépendamment choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, pentyle, cyclohexyle, adamantyle, substitués ou non, contenant ou non des hétéroéléments; les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 2-méthylephényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophenyle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphthyle, bisnaphthyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle.

- le groupement $R^2$ est choisi indépendamment parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, pentyle, cyclohexyle, adamantyle, substitués ou non, contenant des hétéroéléments ou non ; les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophenyle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphthyle, bisnaphthyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle

De préférence, les oléfines linéaires obtenues comprennent de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone, de préférence de 4 à 10 atomes de carbone, et de préférence de 4 à 8 atomes de carbone. De manière préférée, les oléfines sont des alpha-oléfines linéaires, choisi parmi le but-1-ène, le hex-1-ène ou l'oct-1-ène.

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

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

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

Selon un autre mode de réalisation, le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre en continu. Le système catalytique, constitué comme décrit ci-dessus, est injecté en même temps que l'éthylène dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques connus de l'homme du métier ou par une recirculation extérieure, et maintenu à la température souhaitée. On peut aussi injecter séparément les composants du système catalytique dans le milieu réactionnel. L'éthylène est introduit par une vanne d'admission asservie à la pression, qui maintient celle-ci constante dans le réacteur. Le mélange réactionnel est soutiré au moyen d'une vanne asservie au niveau liquide de façon à maintenir celui-ci constant. Le catalyseur est détruit en continu par tout moyen habituel connu de l'homme du métier, puis les produits issus de la réaction ainsi que le solvant sont séparés, par exemple par distillation. L'éthylène qui n'a pas été transformé peut être recyclé dans le réacteur. Les résidus de catalyseur inclus dans une fraction lourde peuvent être incinérés.

Selon un mode de réalisation, le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre en discontinu. On introduit le système catalytique, constitué comme décrit ci-dessus, dans un réacteur muni des dispositifs habituels d'agitation, de chauffage et de refroidissement, puis on pressurise par de l'éthylène à la pression désirée, et on ajuste la température à la valeur souhaitée. Le

dispositif d'oligomérisation est maintenu à une pression constante par introduction d'éthylène jusqu'à ce que le volume total de liquide produit représente, par exemple, de 2 à 50 fois le volume de la solution catalytique préalablement introduite. On détruit alors le catalyseur par tout moyen habituel connu de l'homme du métier, puis on soutire et on sépare les produits de la réaction et le solvant.

## Etape a) d'introduction du système catalytique

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

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

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

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

## Etape b) de mise en contact avec l'éthylène

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Etape d) de refroidissement de la fraction liquide**

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

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

L'échangeur thermique permet de diminuer la température de la fraction liquide de 2,0 à 10,0°C, de préférence de 3,0 à 9,0°C, de préférence de 4,0 à 8,0°C. Avantageusement le refroidissement de la fraction liquide permet de maintenir la température du milieu réactionnel dans les gammes de température souhaitées.

De préférence, l'étape d) de refroidissement de la fraction liquide comprend tout moyen connu de l'Homme du métier et nécessaire à sa mise en œuvre tel que une pompe pour le soutirage de la fraction liquide, un moyen apte à réguler le débit de la fraction liquide soutirée, ou encore une conduite de purge d'au moins une partie de la fraction liquide.

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

## Etape e) d'introduction de la fraction liquide refroidie

Le procédé selon l'invention comprend une étape e) d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape d) dans la partie supérieure latérale de l'enceinte réactionnelle sous le niveau de la phase liquide, avec un angle $\alpha$ d'introduction entre la conduite et la surface de l'enceinte réactionnelle compris entre 0 et 35°, ladite introduction permettant la formation d'un vortex stable à l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse.

L'introduction de la fraction liquide refroidie issue de l'étape d) est réalisée dans la partie supérieure latérale de la phase liquide l'enceinte réactionnelle.

Selon l'invention, l'introduction de la fraction liquide refroidie dans la phase liquide au sein de l'enceinte réactionnelle est effectuée par au moins une conduite présentant un angle $\alpha$ entre la conduite d'injection et la tangente à la surface de l'enceinte réactionnelle à proximité du point d'injection compris entre 0 et 35°, de préférence entre 0 et 30, de préférence entre 0 et 25°, de préférence entre 0 et 20°, de préférence entre 0 et 15°, de préférence entre 0 et 10°, et de préférence entre 0 et 5°. De manière préférée, l'angle $\alpha$ est compris entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 35°, de préférence entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 30°, de préférence entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 25°, de préférence entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 15°, de préférence entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 10°, et de préférence

entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 5. De manière encore préférée, l'angle $\alpha$ est compris entre 1 et 35°, de préférence entre 1 et 30, de préférence entre 1 et 25, de préférence entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5.

Avantageusement, l'introduction de la fraction selon l'invention permet la formation d'un vortex stable au niveau de l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse. La formation dudit vortex permet d'incurver l'interface gaz-liquide afin d'augmenter la surface d'échange entre la phase liquide et le ciel gazeux et ainsi de favoriser la dissolution de l'éthylène non réagi contenu dans le ciel gazeux au sein de la phase liquide. L'éthylène ainsi dissous est mis à nouveau en contact avec le système catalytique. Cette étape permet de recycler l'éthylène non réagi contenu dans le ciel gazeux vers la phase liquide et donc d'optimiser sa conversion dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention, et ainsi d'améliorer la productivité du réacteur.

Selon l'invention, la formation du vortex permet l'obtention d'une interface parabolique entre la phase liquide et le ciel gazeux. Ledit vortex est stable c'est-à-dire qu'il n'entraine pas la formation de remous à l'interface.

De préférence, la vitesse d'introduction de la fraction liquide refroidie au sein du réacteur est comprise entre 1 et 15 mètres par seconde (m/s), de préférence entre 1 et 10 m/s, et de préférence entre 2 et 6 m/s.

Le diamètre de la conduite d'introduction de la fraction liquide refroidie est choisi en fonction de la vitesse d'introduction souhaitée conformément aux connaissances de l'Homme du métier.

De préférence, la hauteur de formation du vortex (notée hv) est régulée de manière à ce que le point bas du vortex se situe à un niveau proche de celui du point d'introduction de la fraction liquide refroidie (noté hi). De préférence, hv est compris dans l'intervalle [hi-0,2D, hi+0,2D], où D est le diamètre interne de l'enceinte réactionnelle.

De préférence, l'introduction de la fraction liquide refroidie est réalisée dans la partie supérieure de la phase liquide, de préférence dans le tiers supérieur de la hauteur de la phase liquide, de préférence dans le quart supérieur, de préférence dans le cinquième supérieur et de préférence dans le dixième supérieur de la phase liquide.

Selon un mode particulier de réalisation, l'introduction de la fraction liquide refroidie est réalisée en plusieurs points d'injections, présentant des angles $\alpha$ entre la conduite d'injection et la surface de l'enceinte réactionnelle à proximité du point d'injection, identiques ou différents, tel que définis ci-dessus.

De préférence la surface d'échange du liquide avec avec le ciel gazeux est augmentée grâce au vortex entre 1,1 et 10 fois, et de préférence entre 1,5 et 5 fois par rapport à la surface libre du volume liquide introduit sans formation de vortex.

## Dispositif réactionnel d'oligomérisation

De nombreux réacteurs mettant en œuvre un mélange gaz-liquide sont constitués d'une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse, une boucle de recirculation d'une fraction liquide vers un échangeur thermique permettant le refroidissement de la fraction liquide avant sa réinjection dans l'enceinte principale. Couramment, le grand débit circulant dans la boucle de recirculation permet l'obtention d'une bonne homogénéisation des concentrations et de contrôler la température dans la fraction liquide au sein de l'enceinte réactionnelle.

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

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

- Une enceinte réactionnelle i), de forme allongée le long de l'axe vertical comprenant une phase liquide comprenant et de préférence constituée des produits de la réaction, de l'éthylène dissous, du système catalytique et d'un éventuel solvant, et d'une phase gazeuse située au-dessus de ladite phase liquide comprenant de l'éthylène non réagi, ainsi que les gaz incondensables (méthane notamment) et,
- un moyen d'introduction de l'éthylène ii), situé dans la partie inférieure latérale de ladite enceinte réactionnelle mettant en œuvre un moyen de distribution de l'éthylène au sein de ladite phase liquide de l'enceinte réactionnelle,

- un moyen d'introduction du système catalytique iii), comprenant un catalyseur métallique, au moins un activateur et au moins un additif, ledit moyen étant situé dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,
- une boucle de recirculation iv) comprenant un moyen de soutirage à la base (de préférence au fond) de l'enceinte réactionnelle pour le soutirage d'une fraction liquide vers un échangeur thermique permettant le refroidissement dudit liquide, et un moyen d'introduction dudit liquide refroidi, ladite introduction permettant la formation d'un vortex stable dans la partie supérieure de la phase liquide au niveau de l'interface entre ladite phase liquide et le ciel gazeux.

### i) Une enceinte réactionnelle

Selon l'invention, toute enceinte réactionnelle connue de l'Homme du métier et apte à mettre en œuvre le procédé selon l'invention est envisageable. De préférence, l'enceinte réactionnelle est de forme cylindrique et présente un rapport hauteur sur largeur (noté H/D) compris entre 1 et 8, de préférence entre 1 et 4.

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

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

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

### ii) un moyen d'introduction de l'éthylène

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

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

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

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

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

### iii) <u>un moyen d'introduction du système catalytique</u>

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

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

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

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

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

### iv) une boucle de recirculation

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

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

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

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

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

Selon l'invention, l'introduction de la fraction liquide refroidie dans l'enceinte réactionnelle est effectuée de manière tangentielle à la surface de ladite enceinte au niveau de la partie supérieure de la phase liquide et permet avantageusement la formation d'un vortex stable à l'interface entre ladite phase liquide et le ciel gazeux.

L'introduction de la fraction liquide refroidie est réalisée par tout moyen connu de l'Homme du métier et de préférence par une conduite.

Selon l'invention, l'introduction de la fraction liquide refroidie est réalisée dans la partie supérieure de la phase liquide, de préférence dans le tiers supérieur de la hauteur de la phase liquide, de préférence dans le quart supérieur, de préférence dans le cinquième supérieur et de préférence dans le dixième supérieur de la phase liquide.

Selon l'invention, l'introduction de la fraction liquide refroidie dans la phase liquide au sein de l'enceinte réactionnelle est effectuée par au moins une conduite 9 présentant un angle $\alpha$

entre la conduite d'injection 9 et la tangente à la surface de l'enceinte réactionnelle à proximité du point d'injection compris entre 0 et 35°, de préférence entre 0 et 30, de préférence entre 0 et 25°, de préférence entre 0 et 20°, de préférence entre 0 et 15°, de préférence entre 0 et 10°, et de préférence entre 0 et 5°. De manière préférée, l'angle $\alpha$ est compris entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 35°, de préférence entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 30°, de préférence entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 25°, de préférence entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 15°, de préférence entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 10°, et de préférence entre une valeur supérieure à 0° et inférieur ou égale à 5. De manière encore préférée, l'angle $\alpha$ est compris entre 1 et 35°, de préférence entre 1 et 30, de préférence entre 1 et 25, de préférence entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5.

De préférence, l'introduction de la fraction liquide refroidie dans la phase liquide au sein de l'enceinte réactionnelle est mise en œuvre par plusieurs points d'injection, de préférence entre 2 et 30, de préférence entre 3 et 20, et de préférence entre 5 et 15.

Lorsque plusieurs points d'injection sont mis en œuvre pour l'introduction de la fraction liquide, lesdits points d'injections sont positionnés au même niveau longitudinal, c'est-à-dire à une même hauteur et sont répartis autour de l'enceinte réactionnelle.

## DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 illustre un dispositif réactionnel selon l'art antérieur. Ce dispositif est constitué d'une enceinte réactionnelle (1) comprenant une phase liquide A et une phase gazeuse B encore appelé ciel gazeux, d'un moyen d'introduction de l'éthylène gazeux (2) dans un distributeur gazeux (3) dans la phase liquide A. Le ciel gazeux B comprend un moyen de purge (4). Dans le fond de l'enceinte réactionnelle (1) se situe une conduite pour le soutirage d'une fraction liquide (5), vers un échangeur à chaleur (6), la fraction liquide ainsi refroidie est envoyée par l'intermédiaire d'une conduite (7) vers la phase liquide A par l'intermédiaire d'un moyen d'introduction (9) en dessous de l'interface liquide/gaz (10). La conduite (8) dans le fond de l'enceinte réactionnelle permet l'introduction du système catalytique.

La figure 2 illustre un dispositif permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Ledit dispositif diffère du dispositif de la figure 1 en ce que l'introduction de la fraction liquide refroidie est réalisée dans la partie supérieure de la phase liquide avec un angle $\alpha$ avec la

surface de l'enceinte réactionnelle compris entre 0 et 35° et permet la formation d'un vortex stable à l'interface (10) entre la phase liquide A et le ciel gazeux B.

La figure 3 est une coupe horizontale du dispositif illustré dans la figure 2, au niveau de la conduite (9) d'introduction de la fraction liquide refroidie. La figure 3 illustre l'angle α entre la conduite (9) et la surface de l'enceinte réactionnelle (1), ainsi que le mouvement de la fraction liquide une fois introduite au sein de la phase liquide A.

Les figures 2 et 3 illustrent de manière schématique un mode de réalisation particulier de l'objet de la présente invention.

## EXEMPLES

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

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

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

La cinétique de réaction peut s'exprimer comme le produit d'une constante K apparente et de la concentration en éthylène dissous dans le liquide noté [$C_2$]. La constante K vaut 1,26.10$^{-3}$ s$^{-1}$.

Exemple 1 : comparatif correspondant à la figure 1

Le procédé d'oligomérisation de l'éthylène est mis en œuvre dans un dispositif au point de bulle, dans lequel l'introduction de la fraction liquide refroidie provenant de la boucle de

recirculation est réalisée dans la phase liquide de l'enceinte réactionnelle, sous le niveau de l'interface gaz-liquide.

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

Dans cette mise en œuvre, la surface d'échange entre les phases gaz et liquide est limitée à la surface libre du liquide et correspond à 5,3 $m^2$.

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

La productivité volumique de ce réacteur est de 152 kg d'oligomère produit par heure et par $m^3$ de réacteur.

Exemple 2 : selon l'invention correspondant aux figures 2 et 3

Le procédé d'oligomérisation selon l'invention est mis en œuvre dans un dispositif de dimensions identiques à celui mis en œuvre à l'exemple 1, dans lequel et conformément à l'invention la fraction liquide refroidie provenant de la boucle de recirculation est introduite selon un angle de 5° par rapport à la tangente de la surface de l'enceinte réactionnelle. Le débit de la boucle de recirculation est de 1037 t/h. Le diamètre de la conduite d'introduction de la fraction liquide refroidie est choisi pour que la vitesse de la fraction soit de 4 m/s en sortie de conduite. Le niveau de formation du vortex est régulé afin que le bas du vortex soit au même niveau que le point d'injection. Dans ces conditions le vortex généré dans l'enceinte réactionnelle est stable et a une hauteur égale à environ 0,9 m. Avantageusement, la formation d'un vortex stable permet d'augmenter la surface de l'interface gaz-liquide d'environ 130 %.

Le temps de séjour global dans le réacteur est de 94 min.

La productivité volumique du procédé d'oligomérisation selon l'invention est de 250 kg d'oligomère produit par heure et par $m^3$ de réacteur, ce qui est 1,6 fois supérieur à celle du cas précédent. Il apparait donc clairement que le procédé d'oligomérisation selon l'invention permet d'augmenter avantageusement la surface d'échange gaz/liquide par la mise en œuvre d'un vortex stable et ainsi d'améliorer la productivité du procédé.

# REVENDICATIONS

1. Procédé d'oligomérisation mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C comprenant les étapes suivantes :

   a) Une étape d'introduction du système catalytique d'oligomérisation comprenant un catalyseur métallique et un agent activateur, dans une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse,

   b) Une étape de mise en contact dudit système catalytique avec de l'éthylène par l'introduction dudit éthylène dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,

   c) Une étape de soutirage d'une fraction de liquide à un débit compris entre 500 et 10000 t/h dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,

   d) Une étape de refroidissement de la fraction liquide soutirée à l'étape c) par le passage de ladite fraction liquide dans un échangeur thermique,

   e) Une étape d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape d) dans la partie supérieure de la phase liquide de l'enceinte réactionnelle, ladite introduction est réalisée avec un angle $\alpha$ entre la conduite d'injection et la tangente à la surface de l'enceinte réactionnelle à proximité du point d'injection compris entre 0 et 35°, ladite introduction permettant la formation d'un vortex stable à l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse,

   dans lequel les étapes c) à e) constituent une boucle de recirculation.

2. Procédé selon la revendication 1, mis en œuvre dans un dispositif comprenant une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide et une phase gazeuse, une boucle de recirculation d'une fraction liquide vers un échangeur thermique et un moyen apte à introduire tangentiellement la fraction liquide refroidie au sein de la phase liquide de ladite enceinte réactionnelle.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les systèmes catalytiques introduits à l'étape a) comprennent au moins un catalyseur métallique de préférence à base de nickel, de chrome ou de titane, au moins un agent activateur, en présence optionnellement d'au moins un additif et optionnellement en présence d'au moins un solvant.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'éthylène est introduit à l'étape b) à un débit compris entre 1 et 250 t/h.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un flux d'hydrogène gazeux est introduit à l'étape b) dans l'enceinte réactionnelle, avec un débit représentant 0,2 à 1 % en masse du débit d'éthylène entrant.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d) permet de diminuer la température de la fraction liquide de 2 à 10 °C.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la vitesse d'introduction de la fraction liquide refroidie au sein de l'enceinte réactionnelle est comprise entre 1 et 15 mètres par seconde (m/s), de préférence entre 1 et 10 m/s et de préférence entre 2 et 6 m/s.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la hauteur de formation du vortex (notée hv) est régulée de manière à ce que le point bas du vortex se situe à un niveau proche de celui du point d'introduction de la fraction liquide refroidie (noté hi).

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel la hauteur de formation du vortex (hv) est comprise dans l'intervalle [hi-0,2D, hi+0,2D], où D est le diamètre interne de l'enceinte réactionnelle.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'introduction de la fraction liquide refroidie est réalisée dans le tiers supérieur de la hauteur de la phase liquide.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'introduction de la fraction liquide refroidie est réalisée en plusieurs points d'injection.

12. Dispositif réactionnel gaz/liquide d'oligomérisation permettant la mise en œuvre du procédé selon les revendications 1 à 11, ledit dispositif comprenant :

- Une enceinte réactionnelle i), de forme allongée le long de l'axe vertical comprenant une phase liquide comprenant et de préférence constituée des produits de la réaction, de l'éthylène dissous, du système catalytique et d'un éventuel solvant, et d'une phase gazeuse située au-dessus de ladite phase liquide comprenant de l'éthylène non réagi, ainsi que les gaz incondensables (méthane notamment) et,

- un moyen d'introduction de l'éthylène ii), situé dans la partie inférieure latérale de ladite enceinte réactionnelle mettant en œuvre un moyen de distribution de l'éthylène au sein de ladite phase liquide de l'enceinte réactionnelle,
- un moyen d'introduction du système catalytique iii), comprenant un catalyseur métallique, d'au moins un activateur et au moins un additif, ledit moyen est situé dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle,
- une boucle de recirculation iv) comprenant un moyen de soutirage à la base (de préférence au fond) de l'enceinte réactionnelle pour le soutirage d'une fraction liquide vers un échangeur thermique permettant le refroidissement dudit liquide, et un moyen d'introduction dudit liquide refroidi dans la partie supérieure de la phase liquide, ledit moyen d'introduction et la tangente à la surface à la surface de l'enceinte réactionnelle présente un angle $\alpha$ compris entre 0 et 35°

13. Dispositif selon la revendication 12 dans lequel l'introduction de la fraction liquide refroidie est réalisée dans le tiers supérieur de la hauteur de la phase liquide.

14. Dispositif selon les revendications 12 et 13 dans lequel l'introduction de la fraction liquide refroidie dans la phase liquide au sein de l'enceinte réactionnelle est mise en œuvre par plusieurs points d'injection.

## FIGURES

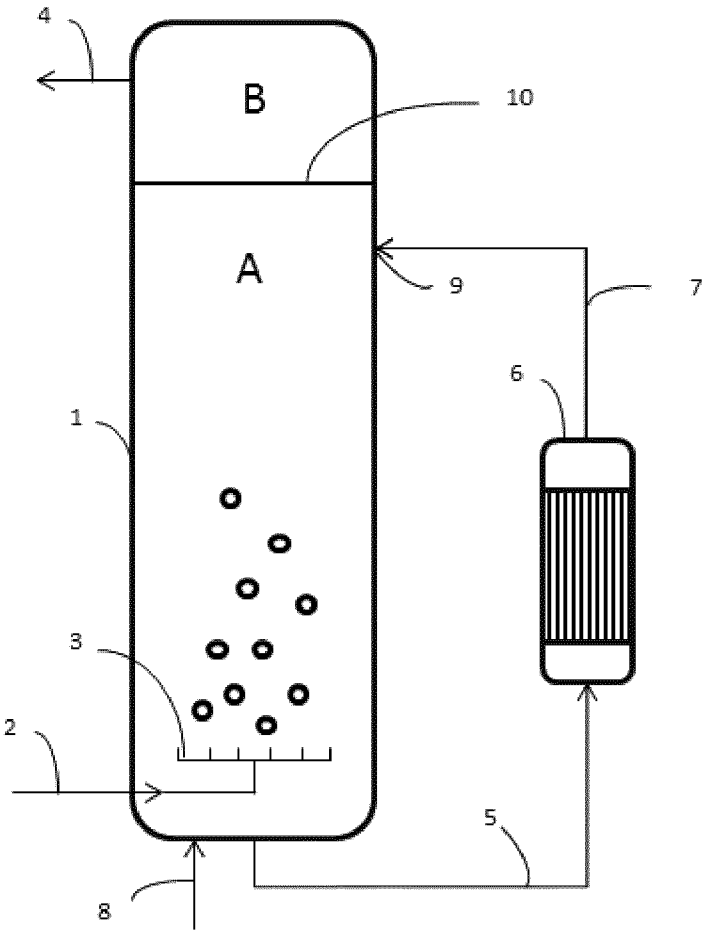



Figure 1

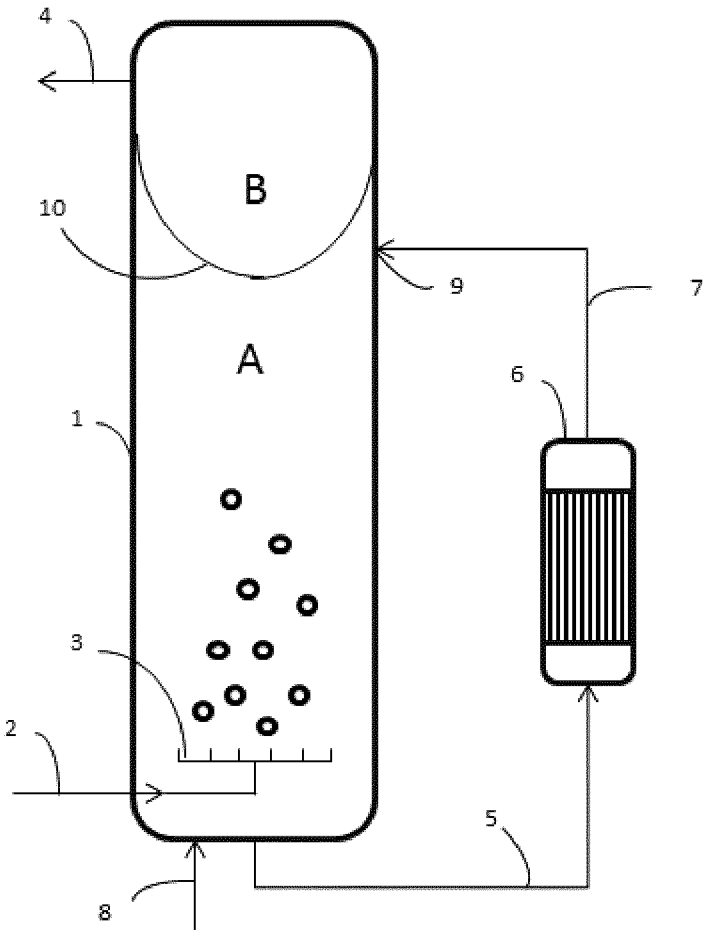



Figure 2

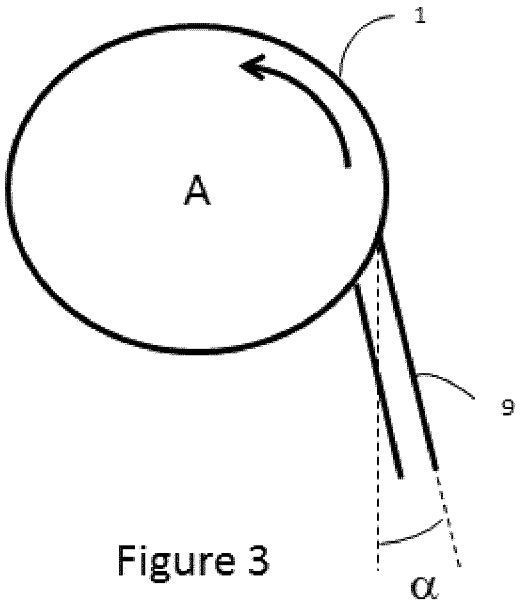



Figure 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/066477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C2/08 B01D19/00 B01D53/24 B01J19/24 B01J31/00 B01J31/24
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C B01D B01J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | WO 2009/060343 A1 (SASOL TECH PTY LTD [ZA]; GILDENHUYS JOHANNES JOCHEMUS [ZA]) 14 May 2009 (2009-05-14) the whole document<br>----- | 1-11 |
| Y | WO 02/089966 A2 (UOP LLC [US]; VANDEN BUSSCHE KURT M [US]; ABDO SUHEIL [US]; HESSEL VOL) 14 November 2002 (2002-11-14) paragraphs [0002], [0006], [0033], [0037]<br>----- | 1-11 |
| | -/-- | |

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 10 August 2018 | 27/08/2018 |

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

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/066477

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | US 6 218 484 B1 (BROWN ROBERT CECIL [US] ET AL) 17 April 2001 (2001-04-17) | 1-14 |
| Y | column 1, lines 60-64<br>column 2, lines 5-10, 14, 26-30, 59-60<br>column 3, lines 54-67<br>column 4, lines 9-12, 38-41, 56-59<br>column 5, lines 52-54, 58-63<br>column 6, lines 5-6, 17-19, 53-56<br>column 8, lines 8-13, 55-67<br>column 9, lines 65-67<br>column 11, lines 5-6<br>column 14, lines 10-23<br>column 10, lines 20-29, 44-46, 57-64<br>----- | 1-11 |

2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2018/066477

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| WO 2009060343 A1 | 14-05-2009 | BR PI0820262 A2 | 26-05-2015 |
| | | CA 2705155 A1 | 14-05-2009 |
| | | CN 101888987 A | 17-11-2010 |
| | | EP 2217550 A1 | 18-08-2010 |
| | | ES 2546944 T3 | 30-09-2015 |
| | | MY 156622 A | 15-03-2016 |
| | | US 2010268006 A1 | 21-10-2010 |
| | | WO 2009060343 A1 | 14-05-2009 |
| WO 02089966 A2 | 14-11-2002 | CN 1537029 A | 13-10-2004 |
| | | EP 1412067 A2 | 28-04-2004 |
| | | JP 2005512760 A | 12-05-2005 |
| | | KR 20040020900 A | 09-03-2004 |
| | | WO 02089966 A2 | 14-11-2002 |
| US 6218484 B1 | 17-04-2001 | AU 2742400 A | 18-08-2000 |
| | | BR 0009141 A | 20-11-2001 |
| | | CA 2360021 A1 | 03-08-2000 |
| | | EP 1165626 A1 | 02-01-2002 |
| | | ID 29399 A | 30-08-2001 |
| | | JP 2002535455 A | 22-10-2002 |
| | | US 6218484 B1 | 17-04-2001 |
| | | WO 0044792 A1 | 03-08-2000 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2018/066477

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C2/08 B01D19/00 B01D53/24 B01J19/24 B01J31/00
B01J31/24
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| Y | WO 2009/060343 A1 (SASOL TECH PTY LTD [ZA]; GILDENHUYS JOHANNES JOCHEMUS [ZA]) 14 mai 2009 (2009-05-14) le document en entier | 1-11 |
| Y | WO 02/089966 A2 (UOP LLC [US]; VANDEN BUSSCHE KURT M [US]; ABDO SUHEIL [US]; HESSEL VOL) 14 novembre 2002 (2002-11-14) alinéas [0002], [0006], [0033], [0037] | 1-11 |

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
|---|---|
| 10 août 2018 | 27/08/2018 |

| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé |
|---|---|
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Marchand, Karin |

2

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| X | US 6 218 484 B1 (BROWN ROBERT CECIL [US] ET AL) 17 avril 2001 (2001-04-17) | 1-14 |
| Y | colonne 1, lignes 60-64<br>colonne 2, lignes 5-10, 14, 26-30, 59-60<br>colonne 3, lignes 54-67<br>colonne 4, lignes 9-12, 38-41, 56-59<br>colonne 5, lignes 52-54, 58-63<br>colonne 6, lignes 5-6, 17-19, 53-56<br>colonne 8, lignes 8-13, 55-67<br>colonne 9, lignes 65-67<br>colonne 11, lignes 5-6<br>colonne 14, lignes 10-23<br>colonne 10, lignes 20-29, 44-46, 57-64<br>----- | 1-11 |

2

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

**Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets**

**Demande internationale n°**
PCT/EP2018/066477

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|---|---|
| WO 2009060343 A1 | 14-05-2009 | BR PI0820262 A2 | 26-05-2015 |
| | | CA 2705155 A1 | 14-05-2009 |
| | | CN 101888987 A | 17-11-2010 |
| | | EP 2217550 A1 | 18-08-2010 |
| | | ES 2546944 T3 | 30-09-2015 |
| | | MY 156622 A | 15-03-2016 |
| | | US 2010268006 A1 | 21-10-2010 |
| | | WO 2009060343 A1 | 14-05-2009 |
| WO 02089966 A2 | 14-11-2002 | CN 1537029 A | 13-10-2004 |
| | | EP 1412067 A2 | 28-04-2004 |
| | | JP 2005512760 A | 12-05-2005 |
| | | KR 20040020900 A | 09-03-2004 |
| | | WO 02089966 A2 | 14-11-2002 |
| US 6218484 B1 | 17-04-2001 | AU 2742400 A | 18-08-2000 |
| | | BR 0009141 A | 20-11-2001 |
| | | CA 2360021 A1 | 03-08-2000 |
| | | EP 1165626 A1 | 02-01-2002 |
| | | ID 29399 A | 30-08-2001 |
| | | JP 2002535455 A | 22-10-2002 |
| | | US 6218484 B1 | 17-04-2001 |
| | | WO 0044792 A1 | 03-08-2000 |