(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월07일
(11) 등록번호 10-2074753
(24) 등록일자 2020년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 2/08 (2006.01) *B01D 1/00* (2006.01)
B01D 3/00 (2006.01) *B01J 10/00* (2017.01)
B01J 19/24 (2006.01) *C07C 11/107* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7034521
(22) 출원일자(국제) 2013년05월08일
심사청구일자 2018년02월20일
(85) 번역문제출일자 2014년12월09일
(65) 공개번호 10-2015-0051190
(43) 공개일자 2015년05월11일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2013/053687
(87) 국제공개번호 WO 2013/168099
국제공개일자 2013년11월14일
(30) 우선권주장
2012/03387 2012년05월09일 남아프리카(ZA)
(56) 선행기술조사문헌
US20070185362 A1*
KR100220825 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사솔 테크날러지 (프로프라이어터리) 리미티드
남아프리카공화국 요하네스버그 2196 로즈뱅크 스터디 애비뉴 1
(72) 발명자
벤터 데니스 로이세테
남아프리카 1948 밸파크 55 하티후 스트릿
텐자 케니
남아프리카 1947 밸파크 20 스톰버그 스트릿
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서장찬, 박병석

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 김병숙

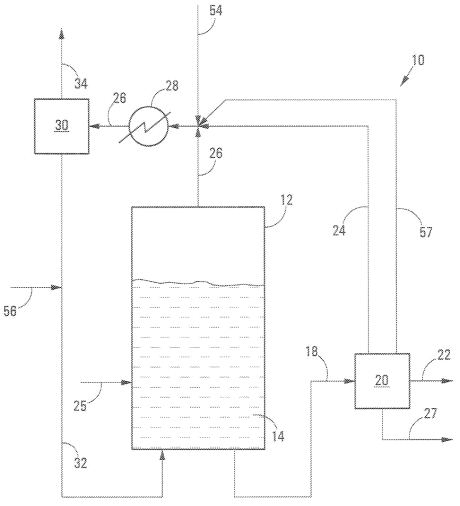
(54) 발명의 명칭 **적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하기 위한 탄화수소 올리고머화 방법**

(57) 요 약

적어도 하나의 공단량체 생성물(22)를 형성하기 위하여 탄화수소를 올리고머화하는 공정(10)은 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매(32)를 올리고머화 반응기(12)로 주입하는 것을 포함한다. 유기 액체 희석 용매는 1-헥센의 정상 끓는점 아래, 그러나, -20℃ 이상의 정상 끓는점을 가지며, 또는 유기 액체 희석 용매는 1-헥센의 정상

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



끓는점 아래, 그러나, -20℃ 이상의 정상 끓는점을 갖는 유기 희석 용매를 구성하는 적어도 70질량%의 용매 혼합물과의 용매 혼합물 형태이다. 올리고머화 반응기(12)는 올리고머화 반응기(12) 내로 도입된 촉매 시스템(25)와 혼합된 올리고머화 반응기에서 형성된 적어도 하나의 공단량체 생성물을 유지한다. 촉매 시스템(25)은 적어도 하나의 촉매 용매에 용해된 촉매를 포함한다. 적어도 일 부분의 탄화수소 반응물은 배출될 액체 생성물의 부분으로써 공단량체 생성물 및 중합체 부산물을 형성하기 위하여 반응기(12)에서 올리고머화된다. 단지 하나의 촉매 용매 및 단지 하나의 유기 액체 희석 용매가 존재하는 경우, 촉매 용매 및 유기 액체 희석 용매는 동일한 용매가 아니다. 하나 이상의 촉매 용매 또는 하나 이상의 유기 액체 희석 용매가 존재하는 경우, 적어도 하나의 촉매 용매는 또한 유기 액체 희석 용매로 사용되지 않으며, 또한 적어도 하나의 유기 액체 희석 용매는 또한 촉매 용매로서 사용되지 않는다. 선택된 기간 동안 올리고머화 반응기 내로 도입된 모든 유기 액체 희석 용매와 올리고머화 반응기 내로 도입된 모든 촉매 용매의 질량비는 15:1과 4500:1 사이이다.

(72) 발명자

몽골드완나 팔레사

남아프리카 1448 알버톤 매이베리 파크 6 크노피에스도링 스트릿

오버레트 매튜 재임스

남아프리카 요하네스버그 바소니아 76 바스로이드 드라이브

브란 케빈

남아프리카 1452 알버톤 메여스달 8 와이단 파크

스타크 니콜라우스 라디스라우스

남아프리카 1929 베레니깅 트리 리버스 스페이 드라이브 5 패어해븐 가던스

맥그레거 크라이그

남아프리카 1947 사솔버그 리에트폰테인 251 마랄디 에스테이츠 비7

발쉬 리카르드 네일

남아프리카 1911 반데르비즐파크 에스이4 33 발리비에르 스트릿

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매를 대기압 이상의 증가된 압력 상태인 올리고머화 반응기로 주입하는 단계로서, 상기 유기 액체 희석 용매는 1-헥센의 정상 끓는점 아래이지만 -20℃ 이상인 정상 끓는점을 가지고, 또는 상기 유기 액체 희석 용매는 1-헥센의 정상 끓는점 아래이지만 -20℃ 이상인 정상 끓는점을 가지는 유기 액체 희석 용매를 구성하는 적어도 70질량%의 용매 혼합물을 갖는 용매 혼합물의 형태이고, 및 상기 올리고머화 반응기는 올리고머화 반응기로 도입된 촉매 시스템과 혼합되어 올리고머화 반응기에서 형성되는 적어도 하나의 공단량체 생성물을 보유하고, 상기 촉매 시스템은 올리고머화 반응기로 상기 촉매 시스템을 도입하는 것을 촉진시키는 적어도 하나의 촉매 용매에 용해된 촉매를 포함하는, 상기 주입하는 단계;

유기 액체 희석 용매, 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물, 상기 촉매 시스템, 미반응 탄화수소 반응물 및 중합체 부산물을 포함하는 액체 생성물을 갖는 액체 생성물의 부분으로서 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물 및 중합체 부산물을 형성시키기 위하여 반응기에서 탄화수소 반응물의 적어도 일부분을 올리고머화하는 단계; 및

반응기로부터 유기 액체 희석 용매, 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물, 상기 촉매 시스템, 미반응 탄화수소 반응물 및 상기 중합체 부산물을 포함하는 액체 생성물을 배출하는 단계를 포함하고,

여기에서, 단지 하나의 촉매 용매 및 단지 하나의 유기 액체 희석 용매가 존재할 때, 상기 촉매 용매 및 상기 유기 액체 희석 용매는 동일한 용매가 아니고, 하나 이상의 촉매 용매 또는 하나 이상의 유기 액체 희석 용매가 존재할 때, 적어도 하나의 촉매 용매는 유기 액체 희석 용매로 사용되지 않거나, 적어도 하나의 유기 액체 희석 용매는 촉매 용매로 사용되지 않고, 여기에서, 선택된 시간 동안 올리고머화 반응기로 도입된 모든 유기 액체 희석 용매와 올리고머화 반응기로 도입된 모든 촉매 용매의 질량비는 15:1과 4500:1 사이인 단계;

를 포함하는 적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하기 위한 탄화수소를 올리고머화하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

올리고머화 반응기로 도입된 모든 유기 액체 희석 용매와 올리고머화 반응기로 도입된 모든 촉매 용매의 질량비는 150:1과 1500:1 사이인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

탄화수소 반응물 없는 기준 상에서 상기 액체 생성물 내의 유기 액체 희석 용매의 질량 분율이 0.4와 0.8 사이로 유지되도록 올리고머화 반응기로 유기 액체 희석 용매를 주입하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

유기 액체 희석 용매는, 동일한 온도와 압력하에서 프로판에서 액체 에틸렌의 용해도와 비교하여 유기 액체 희석 용매에서 탄화수소 반응물로서 액체 에틸렌의 증가된 용해도를 갖기 위하여 선택되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

유기 액체 희석 용매는 이소부탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2,2-디메틸부탄, 및 이들 2 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

촉매 용매는 1-헥센, 1-옥텐, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸렌시클로펜탄, 및 이들 2 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

탄화수소 반응물은 에틸렌이고, 에틸렌의 테트라머화를 선호하는 촉매 시스템을 사용하며, 형성된 액체 생성물의 적어도 30질량%는 1-옥텐인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

미반응 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매로부터의 공단량체 생성물 및 어떠한 중합체 부산물을 분리하기 위하여 배출된 액체 생성물을 처리하는 단계를 포함하고, 미반응 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매로부터의 공단량체 생성물 및 어떠한 중합체 부산물을 분리하기 위하여 배출된 액체 생성물을 처리하는 단계는,

적어도 하나의 플래시 단계에서 배출된 액체 생성물을 플래싱하는 단계;

적어도 하나의 플래시 단계로부터 적어도 하나의 증류 공정까지 오버헤드 증기 흐름을 적용하는 단계; 및

증류 공정으로부터 오버헤드 흐름으로서 미반응 탄화수소 반응물 및 희석 용매를 배출하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

배출된 미반응 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매는 올리고머화 반응기로 단일 흐름으로 함께 재사용되는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

미반응 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매로부터의 공단량체 생성물 및 어떠한 중합체 부산물을 분리하기 위하여 배출된 액체 생성물을 처리하는 단계는,

상기 적어도 하나의 플래시 단계로부터 상기 적어도 하나의 플래시 단계보다 낮은 압력인 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계까지 하부 흐름을 적용하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 적어도 하나의 플래시 단계로부터의 하부 흐름은, 상기 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계에서 플래시되기 전에 적어도 190℃의 온도로 가열되고, 상기 적어도 하나의 플래시 단계로부터의 가열된 하부 흐름은 상기 적어도 하나의 플래시 단계의 공정 압력보다 적어도 2기압 미만인 압력에서 상기 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계에서 플래시되어, 상기 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계는 대부분의 중합체 부산물을 포함하는 농축된 중합체 하부 흐름을 제공하고, 또한 약간의 미반응 탄화수소 반응물, 약간의 증기 유기 액체 희석 용매 및 약간의 공단량체 생성물을 포함하는 오버헤드 증기 흐름을 제공하고,

상기 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계로부터의 상기 오버헤드 증기 흐름을 압축하고, 어떠한 미반응 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매가 회수되고 올리고머화 반응기로 재사용되는 상기 적어도 하나의 증류 공정으로 압축된 오버헤드 증기 흐름을 재사용하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

적어도 하나의 추가적인 플래시 단계의 공정 조건은, 상기 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계로부터의 상기 오버헤드 증기 흐름이 20℃와 40℃ 사이의 온도에서 플랜트 냉각수와 함께 10기압 미만의 압력으로, 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계로 압축되는 것을 리포트하는 95질량% 이상의 미반응 탄화수소 반응물과 함께 압축되도록 선택되는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

올리고머화 반응기는 벌크 액체상의 부분으로서 상기 액체 생성물을 유지하는 버블 컬럼 반응기이고,

탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매를 올리고머화 반응기로 주입하는 단계는, 버블 컬럼 반응기의 벌크 액체상으로 압축된 프레시 탄화수소 반응물 및 상기 유기 액체 희석 용매 및 상기 촉매 시스템을 주입하는 단계를 포함하고,

상기 적어도 하나의 공단량체 생성물 및 중합체 부산물을 형성시키기 위하여 반응기에서 탄화수소 반응물의 적어도 일부분을 올리고머화하는 단계는, 벌크 액체상을 통하여 증가하는 버블을 형성하기 위하여 탄화수소 반응물의 적어도 일부분 및 유기 액체 희석 용매를 증기화하는 것을 가능하게 하고, 탄화수소 반응물과 함께 벌크 액체상의 부분으로서 형성하기 위하여 유기 액체 희석 용매, 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물, 상기 촉매 시스템, 미반응 탄화수소 반응물 및 상기 중합체 부산물을 포함하는 상기 액체 생성물을 올리고머화하고, 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매 모두의 증발과 함께 벌크 액체상으로부터 열 제거를 일으키는 단계를 포함하고,

반응기로부터 유기 액체 희석 용매, 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물, 상기 촉매 시스템, 미반응 탄화수소 반응물 및 상기 중합체 부산물을 포함하는 액체 생성물을 배출하는 단계는, 원하는 수준으로 벌크 액체상을 유지하기 위하여 약간의 벌크 액체상을 배출하는 단계를 포함하고,

방법은,

어떠한 미반응 증기 탄화수소 반응물 및 증기 유기 액체 희석 용매를 포함하는 기체 성분 및 증기상으로 리포트하는 어떠한 올리고머화 생성물이 벌크 액체상으로부터 벌크 액체상 위의 버블 컬럼 반응기 내의 헤드 공간으로 분리되는 것을 가능하게 하는 단계;

헤드 공간으로부터 기체 성분을 배출하는 단계;

헤드 공간으로부터 배출된 기체 성분을 냉각시켜 적어도 부분적으로 기체 성분을 압축하고, 미반응 탄화수소 반응물, 유기 액체 희석 용매 및 올리고머화 생성물의 혼합물을 포함하는 증기 분획 및 액체 분획 모두를 형성하는 단계;

버블 컬럼 반응기 내의 벌크 액체상으로 압축된 액체 분획을 재사용하는 단계; 및

증기 분획을 배출하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

프레시 기체 탄화수소 반응물 및 배출된 벌크 액체상으로부터의 선택적으로 재사용된 증기 미반응 탄화수소 반응물 및 선택적으로 재사용된 증기 유기 액체 희석 용매는 기체 성분이 냉각되고 압축되기 전에 헤드 공간으로부터 배출된 기체 성분과 함께 결합되고 압축되고,

벌크 액체상 내의 유기 액체 희석 용매는, 40기압과 80기압 사이의 버블 컬럼 반응기 압력에서, 헤드 공간으로부터의 기체 성분, 프레시 기체 탄화수소 반응물, 배출된 벌크 액체상으로부터 회수된 어떠한 재사용 미반응 탄화수소 반응물 및 어떠한 재사용 유기 액체 희석 용매의 99.5질량% 이상이 35℃ 미만의 온도에서 압축되도록 하는 질량 농도에서 선택되고 유지되는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

35℃ 미만의 온도에서 상기 압축은 흡수 냉각 시스템을 사용하여 에틸렌의 초임계 압력 미만의 압력에서 수행되

는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하도록 탄화수소를 올리고머화하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반응 용매 또는 희석 용매, 즉, 올리고머화 반응에 참여하지 않으며, 올리고머화 반응이 일어나는 것을 보장하기 위해 필요하지 않은 불활성 액체 성분 또는 불활성 액체 성분의 혼합물은, 일차 올리고머화 반응 생성물 또는 생성물들의 농도를 희석함으로써, 예를 들면, 1-헥센 또는 1-옥텐과 같은 알파 단량체 또는 공단량체 생성물이 가치가 떨어지는 보다 긴 사슬 생성물로 이차적 통합되는 것을 감소시키기 위하여, 일반적으로 에틸렌과 같은 탄화수소의 테트라머화, 예를 들어, 테트라머화에 사용한다. 이 희석 용매는 올리고머화 공정에 요구되는 촉매 시스템의 성분들을 용해하기 위하여 전형적으로 요구되는 촉매 용매와는 구별될 수 있다.

[0003] 따라서, 알파 단량체 또는 공단량체 생성물을 형성하도록 탄화수소를 올리고머화하는 제조 공정에서 촉매 용매는 일반적으로 올리고머화에서 일어나는 촉매 원료 공급으로부터 벌크 액체상으로 촉매 운반을 용이하도록 용해된 하나 이상의 촉매 전구체 성분(예를 들면, 금속 전구체, 리간드 또는 촉매 활성화제)인 액체 성분이다.

[0004] 이전에 고려되어 온 대표적인 지방족 희석 용매는 이소-옥탄, 시클로헥산 및 메틸시클로헥산을 포함하고, 이들 모두는 1-헥센 및 1-옥텐의 끓는점 사이의 끓는점을 갖는다. 또한, -42.1℃, 즉, 1-헥센의 끓는점 보다 훨씬 낮은, 정상 끓는점을 갖는 희석 용매 및 증기 냉각 매질로서 프로판이 제안되었다.

[0005] 재순환을 위한 희석 용매의 회수는 에너지 집약적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 적합한 희석 용매의 신중한 선택은 탄화수소 올리고머화를 위한 공정에서 에너지 소비 및 촉매 선택성의 감소와 관련하여 중요하고 기대하지 않은 장점을 가질 수 있는 것으로 여겨진다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따르면, 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매를 대기압 이상의 증가된 압력 상태인 올리고머화 반응기로 주입하되, 상기 유기 액체 희석 용매는 1-헥센의 정상 끓는점 아래이지만 -20℃ 이상인 정상 끓는점을 가지고, 또는 상기 유기 희석 용매는 1-헥센의 정상 끓는점 아래이지만 -20℃ 이상인 정상 끓는점을 가지는 유기 희석 용매를 구성하는 적어도 70질량%의 용매 혼합물을 갖는 용매 혼합물의 형태이고, 및 상기 올리고머화 반응기는 올리고머화 반응기로 도입된 촉매 시스템과 혼합되어 올리고머화 반응기에서 형성되는 적어도 하나의 공단량체 생성물을 보유하고, 상기 촉매 시스템은 올리고머화 반응기로 상기 촉매 시스템을 도입하는 것을 촉진시키는 적어도 하나의 촉매 용매에 용해된 촉매를 포함하는 단계;

[0008] 유기 액체 희석 용매, 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물, 상기 촉매 시스템, 미반응 탄화수소 반응물 및 중합체 부산물을 포함하는 액체 생성물을 갖는 액체 생성물의 부분으로서 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물 및 중합체 부산물을 형성시키기 위하여 반응기에서 탄화수소 반응물의 적어도 일부분을 올리고머화하는 단계; 및

[0009] 반응기로부터 유기 액체 희석 용매, 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물, 상기 촉매 시스템, 미반응 탄화수소 반응물 및 상기 중합체 부산물을 포함하는 액체 생성물을 배출하되, 여기에서, 단지 하나의 촉매 용매 및 단지 하나의 유기 액체 희석 용매가 존재할 때, 상기 촉매 용매 및 상기 유기 액체 희석 용매는 동일한 용매가 아니고, 하나 이상의 촉매 용매 또는 하나 이상의 유기 액체 희석 용매가 존재할 때, 적어도 하나의 촉매 용매는 유기 액체 희석 용매로 사용되지 않거나, 적어도 하나의 유기 액체 희석 용매는 촉매 용매로 사용되지 않고, 여기에서, 선택된 시간 동안 올리고머화 반응기로 도입된 모든 유기 액체 희석 용매와 올리고머화 반응기로 도입된 모든 촉매 용매의 질량비는 15:1과 4500:1 사이인 단계를 포함하는 적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하기 위한 탄화수소를 올리고머화하는 방법이 제공된다.

[0010] 본 명세서에서, 촉매 용매로부터 탄화수소 반응물에 대한 희석 용매를 구별하고 일관되게 하기 위해서, 희석 용

매는 일반적으로 유기 액체 희석 용매로서 언급된다. 그러나, 유기 액체 희석 용매로서 언급될 수 있다하더라도 유기 액체 희석 용매는 항상 액체 형태로 되지 않는다는 것을 이해해야한다.

[0011] 본 발명의 올리고머화 제조 공정은 배치 공정 달리, 일반적으로 연속적인 공정이다.

[0012] 바람직하게는, 올리고머화 반응기로 도입되는 모든 유기 액체 희석 용매와 올리고머화 반응기로 도입되는 모든 촉매 용매의 질량비는 150:1과 1500:1, 가장 바람직하게는 500:1과 1500:1 사이다. 즉, 예를 들면, 1000의 비율, 1,000kg(프레시(fresh) 또는 재순환 둘 중 하나)의 유기 액체 희석 용매를 올리고머화 반응기에 1시간 선택된 시간 주기에 걸쳐 공급되는 경우에, 1kg의 촉매 용매(플래시 또는 재순환 중 하나)는 동일 기간 동안 올리고머화 반응기로 공급된다. 물론, 선택된 시간 주기는 올리고머화 반응기에 도달하거나 실질적으로 정상 상태에서 작동할 수 있도록 충분히 길어야 한다.

[0013] 바람직하게 제조 공정은 올리고머화 반응기에 유기 액체 희석 용매를 공급 하는 것을 포함하고, 탄화수소 반응물 없는 기준(free basis)에서 상기 액체 생성물 내의 유기 액체 희석 용매의 질량 분율은 약 0.4와 약 0.8 사이, 더욱 바람직하게는 약 0.4와 약 0.7 사이, 가장 바람직하게는 약 0.45와 약 0.6 사이로 유지된다.

[0014] 알 수 있는 바와 같이, 따라서, 희석 용매는 단일 유기 액체 희석 용매로 이루어질 수 있거나 하나 이상의 유기 액체 희석 용매의 혼합물의 형태일 수 있다. 마찬가지로, 촉매 시스템은 단일 촉매 용매를 포함할 수 있거나 촉매 용매의 혼합 용매를 포함할 수 있다. 단일 유기 액체 희석 용매 및 단일 촉매 용매가 존재하는 경우 이들은 상이하다. 하나 이상의 유기 액체 희석 용매 및 하나 이상의 촉매 용매가 존재하는 경우, 유기 액체 희석 용매 중 적어도 하나는 또한 촉매 용매로 사용되지 않거나 촉매 용매 중 적어도 하나는 또한 유기 액체 희석 용매로서 사용되지 않는다.

[0015] 바람직하게, 적어도 80질량%, 더욱 바람직하게는 90질량%, 가장 바람직하게는 실질적으로 모든 유기 액체 희석 용매는 1-헥센의 정상 끓는점 아래, 하지만 -20℃ 이상의 정상 끓는점을 갖는다.

[0016] 중합체 부산물은 올리고머 부산물을 포함할 수 있다. 단순화를 위해, 이하 본 명세서에서는 중합체 부산물을 의미하지만, 의도는 중합체 부산물에 대한 참조는 올리고머 부산물 및 복수의 다른 중합체 및/또는 올리고머를 포함할 수 있는 중합체 부산물에 대한 참조라는 것을 주목하여야 한다.

[0017] 반응기는 액체 생성물을 포함하는 벌크 액체상을 보유할 수 있다. 유기 액체 희석 용매는 벌크 액체상 내 액체 탄화수소 반응물의 용해도를 증가시키기 위해 선택될 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 유기 액체 희석 용매는 동일한 온도 및 압력에서, 프로판 내의 액체 에틸렌의 용해도에 비해 유기 액체 희석 용매 내의 탄화수소 반응물로서 액체 에틸렌의 용해도가 증가하도록 선택된다.

[0019] 유기 액체 희석 용매는 이소 부탄, 이소 펜탄 (2-메틸부탄), 네오펜탄 (2,2-디메틸프로판), 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2,2-디메틸부탄 및 이들의 2종 이상(즉, 적어도 2종의 혼합물)의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 유기 액체 희석 용매는 이소부탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 및 이들의 2종 또는 3종의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0021] 하나 이상의 촉매 용매는 유기 액체 희석 용매 및 촉매 시스템의 촉매 및 조촉매 성분과 호환 가능해야 하며, 촉매 시스템의 구성 요소에 대한 매우 양호한 용해성을 갖도록 선택될 수 있고, 액체 생성물 및 유기 액체 희석 용매로부터 쉽게 분리되거나 액체 공단량체 생성물 자체여야 한다.

[0022] 용매 촉매는 필수적으로 제한되지는 않지만 C4에서 C20까지의 올레핀과 같은 탄화수소(바람직하게는 1-헥센, 1-옥텐 또는 C10 내지 C14의 올레핀 올리고머화 생성물), 노르보르넨, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸렌시클로펜탄, 에틸시클로헥산, C5 내지 C30의 선형, 분지형 및 고리형 파라핀 및 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란, 아세토니트릴, 디클로로메탄, 클로로포름, 클로로벤젠 및 이들의 유사체와 같은 극성 용매를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0023] 바람직하게, 촉매 용매는 1-헥산, 1-옥텐, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸렌시클로펜탄, 및 이들의 두개 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0024] 제조 공정는 액체 생성물로부터 미반응 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매를 배출하도록 액체 생성물을 처리하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 처리는 일반적으로, 올리고머화 반응기보다 낮은 압력에서 작동하고 올리고머화 반응기로 재순환을 위한 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매를 배출하는, 적어도 하나의 증류 단

계를 포함할 수 있다.

[0025] 올리고머화 반응기에 탄화수소 반응물을 공급하는 것은 올리고머화 반응기에 탄화수소 반응물의 초과량을 공급하는 것을 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명의 올리고머화 제조 공정에서, 올리고머화 반응 또는 반응들은 발열반응이며, 반응기 내의 액체 생성물 또는 벌크 액체상의 냉각 방법을 필요로 한다. 냉각 또는 열 제거의 방법은 사용되는 올리고머화 반응기의 유형에 의존한다.

[0027] 올리고머화 반응기는 버블 컬럼 반응기, 연속 교반 탱크 반응기, 루프 반응기, 플러그 유동 반응기, 또는 제트 루프 반응기 일 수 있다. 알 수 있는 바와 같이, 탄화수소 반응물의 초과량을 올리고머화 반응기로 공급하는 경우, 과량의 탄화수소 반응물의 증발은 액체 생성물 또는 벌크 액체상으로부터 열을 제거할 수 있다. 마찬가지로, 유기 액체 희석 용매의 증발은 액체 생성물 또는 벌크 액체상으로부터 열을 제거할 수 있다.

[0028] 탄화수소 반응물은 올레핀 원료, 즉, 하나 이상의 올레핀 단량체를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 올레핀 공급 원료는 주로 α-올레핀, 예를 들어, 에틸렌을 포함한다. 에틸렌은 액체 형태로 올리고머화 반응기에 공급될 수 있다.

[0029] 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 본 발명의 공정은 공정이 주로 트리머화 공정이 되도록 트리머화를 선호하는 촉매 시스템을 사용한다. 본 발명의 또 다른 구체예에 있어서, 본 발명의 공정은 공정이 주로 테트라머화 공정이 되도록 테트라머화를 선호하는 촉매 시스템을 사용한다.

[0030] 본 발명의 또 다른 구체예에 있어서, 본 발명의 공정은 공정이 주로 트리머화 공정 및 테트라머화 공정 모두가 되도록 트리머화 및 테트라머화 모두를 선호하는 촉매 시스템을 사용한다.

[0031] 본 발명의 공정은 바람직하게는 적어도 30질량%의 형성된 액체 생성물이 1-옥텐이 되는 테트라머화 공정이다. 다시 말하면, 올리고머화 반응기의 작동 온도 및 압력에서 액체상 형태인, 발생하는 올리고머화 반응의 적어도 30질량%의 생성물은 1-옥텐일 것이다. 따라서, 에탄과 같은 올리고머화 반응기의 작동 온도 및 압력에서 기체 형태인 올리고머화 반응의 임의의 생성물 및 부산물은 고려되지 않는다.

[0032] 본 발명의 공정은 일반적으로 증기로서 프레시 탄화수소 반응물 또는 탄화수소 반응물 보급 주입(make-up feed)을 도입하는 것을 포함한다. 증기, 예를 들면, 에틸렌 기체는 올리고머화 반응기에 액체로서 공급되기 전에 압축될 수 있다.

[0033] 특히, 탄화수소 반응물이 에틸렌인 경우, 올리고머화 반응기는 적어도 약 10기압, 바람직하게는 적어도 약 30기압(bar(a)), 예를 들면 약 45기압 및 약 80기압 사이의 작동 압력일 수 있다. 올리고머화 반응기의 온도는 약 30℃에서 약 120℃, 바람직하게는 약 40℃에서 약 80℃, 예를 들면 약 50℃와 70℃ 사이일 수 있다. 그러나, 이러한 동작 조건은 반드시 탄화수소 반응물이 에틸렌인 경우에 한정되지 않는다.

[0034] 본 발명의 공정는 적어도 두 개의 올리고머화 반응기, 따라서 반응기 시스템을 형성하는 올리고머화 반응기를 채택할 수 있다. 따라서, 상기 공정는 제 1의 올리고머화 반응기로부터 제 2의 올리고머화 반응기로 배출된 액체 생성물을 공급하는 것을 포함할 수 있으며, 프레시 탄화수소 반응물(압축될 수 있는)을 또한 제 2의 올리고머화 반응기로 공급하여 또한 액체 생성물을 형성한다. 즉, 공정는 를러쉬 탄화수소 반응물과 임의로 유기 액체 희석 용매를 포함하는 액체 생성물에 대해 연속적으로 적어도 두 개의 올리고머화 반응기를 사용할 수 있으며, 각각의 올리고머화 반응기로 공급된다(즉, 올리고머화 반응기는 탄화수소 반응물에 대해 병행하지만 올리고머화 반응기에 대해 연속적이다).

[0035] 적어도 하나의 촉매는 제 1의 올리고머화 반응기로 도입되어야 한다; 그러나, 이들의 일부는 또한 제 2의 올리고머화 반응기에 도입되어 상기 적어도 하나의 촉매 용매와 상기 적어도 하나의 유기 액체 희석 용매가 관련되는 한 동일한 제약이 제 1의 올리고머화 반응기에 적용되고, 제 2의 올리고머화 반응기에도 적용된다.

[0036] 바람직하게는, 본 발명의 공정은 제 2의 올리고머화 반응기의 벌크 액체상으로 유기 액체 희석 용매를 공급하는 것을 포함하고 탄화수소 반응물 없는 기준에서 제 2의 올리고머화 반응기의 벌크 액체상 내 유기 액체 희석 용매의 질량 분율은 약 0.4와 약 0.8 사이, 보다 바람직하게는 약 0.4와 0.7 사이, 가장 바람직하게는 약 0.45와 0.6 사이를 유지한다.

[0037] 본 발명의 공정는 일반적으로 미반응 탄화수소 반응물과 희석 용매로부터 공단량체의 생성물과 임의의 중합체 부산물을 분리하도록 배출된 액체 생성물을 처리하는 것을 포함한다.

[0038] 미반응 탄화수소 반응물과 유기 액체 희석 용매로부터 공단량체의 생성물과 임의의 중합체 부산물을 분리하도록 배출된 액체 생성물을 처리하는 것은 적어도 하나의 플래시 단계에서 배출된 액체 생성물을 플래싱하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 배출된 액체 생성물은 130℃, 보다 바람직하게는 적어도 155℃, 적어도 하나의 플래시 단계에서 플래시 전에 예를 들면 167℃ 온도로 가열된다.

[0039] 바람직하게는, 배출된 액체 생성물은 적어도 12기압, 더욱 바람직하게는 20기압, 올리고머화 반응기 또는 반응기의 작동 압력 이하인 예를 들면, 약 30기압의 압력에서 플래시된다.

[0040] 미반응 탄화수소 반응물과 유기 액체 희석 용매로부터 공단량체의 생성물과 임의의 중합체 부산물을 분리하도록 배출된 액체 생성물을 처리하는 것은 적어도 하나의 플래시 단계로부터 적어도 하나의 증류 조작까지 오버헤드 증기 흐름을 실시하고, 증류 조작으로부터 오버헤드 흐름으로서 미반응 탄화수소 반응물과 희석 용매를 배출하는 것을 포함할 수 있다.

[0041] 유리하지만 예기치 않게, 에틸렌 트리머화 또는 테트라머화 공정 단일 증류 컬럼에서, 1-헥센의 정상 끓는점 이하의 정상 끓는점을 갖는 유기 액체 희석 용매의 적어도 70질량%는 공단량체 생성물로부터 유기 액체 희석 용매의 벌크를 분리하도록 채택될 수 있다.

[0042] 배출된 미반응 탄화수소 반응물과 유기 액체 희석 용매는 올리고머화 반응기에서, 즉 단일 또는 조합 흐름으로서 함께 재사용될 수 있다.

[0043] 알 수 있는 바와 같이, 적어도 하나의 증류 조작으로부터 하부 흐름은 공단량체 생성물 예를 들면 1-헥센 및/또는 1-옥텐의 대부분을 포함할 것이며, 상기 적어도 하나의 증류 조작의 분리 효율 및 유기 액체 희석 용매의 끓는점 또는 유기 액체 희석 용매 혼합물을 구성하는 각각의 유기 액체 희석 용매의 끓는점에 따라, 오직 소량의 유기 액체 희석 용매 및 미반응 탄화수소 반응물을 포함할 것이다.

[0044] 적어도 하나의 증류 조작으로부터 하부 흐름은 상기 적어도 하나의 증류 조작보다 낮은 압력에서 작동되는 생성물 워크-업 조작을 실시할 수 있다. 하나 이상의 올레핀 생성물 흐름, 예를 들면 1-헥센 및/또는 1-옥텐을 일반적인 증류에 의해서 제조할 수 있다. 일부 탄화수소 반응물, 예를 들면 에틸렌 및/또는 일부 기체 부산물 또는 불활성 기체, 예를 들면, 에탄 및/또는 메탄을 포함하는 증기 퍼지(vapour perge)는 생성물 워크-업 조작에 의해 제조될 수 있다. 유리하게는, 실질적으로 모든 유기 액체 희석 용매가 에틸렌 트리머화 또는 테트라머화 공정에서 1-헥센의 정상 끓는점 이하의 정상 끓는점을 갖는 경우, 상기 적어도 하나의 증류 조작으로부터 하부 흐름 내 임의의 유기 액체 희석 용매의 실질적인 부재로 인해, 생성물 워크-업 섹션은 C8 및 더 높은 생성물로부터 C6 생성물을 분리하기 위해 단일 증류 컬럼을 채택할 수 있다.

[0045] 미반응 탄화수소 반응물과 유기 액체 희석 용매로부터 공단량체 생성물 및 임의의 중합체 부산물을 분리하기 위해 배출된 액체 생성물을 처리하는 것은 상기 적어도 하나의 플래시 단계로부터 상기 적어도 하나의 플래시 단계보다 더 낮은 압력에서 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계까지 하부 흐름을 실시하는 것을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 적어도 하나의 플래시 단계로부터 하부 흐름은 상기 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계에서 플래싱하기 전, 적어도 190℃의 온도, 보다 바람직하게는 적어도 210℃, 예를 들면 225℃까지 가열된다.

[0046] 바람직하게는, 적어도 하나의 플래시 단계로부터 하부 흐름은 적어도 2기압, 보다 바람직하게는 적어도 4기압, 예를 들면 상기 적어도 하나의 플래시 단계의 작동 압력 미만인 약 15기압의 압력에서 상기 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계에서 플래시된다.

[0047] 일반적으로, 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계는 대부분의 중합체 부산물을 포함하는 압축된 중합체 하부 흐름을 제공하고, 미반응 탄화수소 반응물, 일부 증발된 유기 액체 희석 용매 및 일부 공단량체 생성물을 일반적으로 포함하는 오버헤드 증기 흐름을 포함한다. 원하는 경우, 이러한 오버헤드 증기 흐름은 미반응 탄화수소 반응물과 유기 액체 희석 용매가 올리고머화 반응기로 배출되거나 재순환되는 적어도 하나의 증류 조작으로 압축되고 재순환될 수 있다. 대신, 이러한 오버헤드 증기 흐름은 생성물 워크-업 조작으로 공급될 수 있다.

[0048] 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계의 작동 조건(예를 들면, 온도 및 압력)은 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계로부터의 오버헤드 증기 흐름은 10기압 미만,약 20℃와 약 40℃ 사이의 온도에서 플랜트 냉각수와, 바람직하게는 5기압 미만의 압력에서 압축되도록 선택되고, 95질량% 이상 바람직하게는 적어도 하나의 추가적인 플래시 단계에서 탄화수소 반응물 99질량% 이상으로 압축된다. 그 다음 압축된 탄화수소 반응물은 임의의 미반응 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매를 올리고머화 반응기로 배출하여 재순환하는 적어도 하나의 증류 조작으로 재순환될 수 있다.

[0049] 올리고머화 반응기는 벌크 액체상의 일부로서 상기 액체 생성물을 보유하는 버블 컬럼 반응기일 수 있으며, 이 경우

[0050] 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매를 올리고머화 반응기로 주입하는 것은 버블 컬럼 반응기로 압축된 프레시 탄화수소 반응물 및 상기 유기 액체 희석 용매 및 상기 촉매 시스템을 주입하는 것을 포함하고,

[0051] 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물 및 중합체 부산물을 형성하기 위하여 반응기에서 탄화수소 반응물의 적어도 일부분을 올리고머화하는 것은 벌크 액체상을 통하여 증가하는 버블을 형성하기 위하여 탄화수소 반응물의 적어도 일부분 및 유기 액체 희석 용매를 증기화하는 것을 가능하게 하고, 탄화수소 반응물과 함께 벌크 액체상의 부분으로서 형성하기 위하여 유기 액체 희석 용매, 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물, 상기 촉매 시스템, 미반응 탄화수소 반응물 및 상기 중합체 부산물을 포함하는 상기 액체 생성물을 올리고머화하고, 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매 모두의 증발과 함께 벌크 액체상으로부터 열 제거를 일으키는 것을 포함하고, 그리고

[0052] 반응기로부터 유기 액체 희석 용매, 상기 적어도 하나의 공단량체 생성물, 상기 촉매 시스템, 미반응 탄화수소 반응물 및 상기 중합체 부산물을 포함하는 액체 생성물을 배출하는 것은 원하는 수준으로 벌크 액체상을 유지하기 위하여 약간의 벌크 액체상을 배출하는 것을 포함하고,

[0053] 방법은

[0054] 어떠한 미반응 증기 탄화수소 반응물 및 증기 유기 액체 희석 용매를 포함하는 기체 성분 및 증기상으로 리포트하는 어떠한 올리고머화 생성물이 벌크 액체상으로부터 벌크 액체상 위의 버블 컬럼 반응기 내의 헤드 공간으로 분리되는 것을 가능하게 하는 단계;

[0055] 헤드 공간으로부터 기체 성분을 배출하는 단계;

[0056] 헤드 공간으로부터 배출된 기체 성분을 냉각시켜 적어도 부분적으로 기체 성분을 압축하고, 미반응 탄화수소 반응물, 유기 액체 희석 용매 및 올리고머화 생성물의 혼합물을 포함하는 증기 분획 및 액체 분획 모두를 형성하는 단계;

[0057] 버블 컬럼 반응기 내의 벌크 액체상으로 압축된 액체 분획을 재사용하는 단계; 및

[0058] 증기 분획을 배출하는 단계;

[0059] 를 더 포함한다.

[0060] 버블 컬럼 반응기에서, 상승하는 버블은 벌크 액체상에서 난류를 생성하고, 그로 인해 벌크 액체상도 혼합된다. 액체 또는 압축된 탄화수소 반응물 및 액체 또는 압축된 유기 액체 희석 용매는 일반적으로 버블 컬럼 반응기의 하단이나 근처에 공급되는 반면 촉매 시스템은 헤드 공간 내, 보다 바람직하게는 벌크 액체상, 가장 바람직하게는 버블 컬럼 반응기의 하단 근처에 도입될 수 있다.

[0061] 버블 칼럼 반응기가 올리고머화 반응기로서 선택되면, 열 제거는 적어도 주로 과잉 액체 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매의 증발에 요구되는 잠열에 의해 영향을 받는다. 충분히(과량) 압축된 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매는 벌크 액체상에 공급되고 재순환되어 임의의 반응 발열의 균형을 잡고, 그로 인해 등온 동작에 접근하면서, 즉 벌크 액체상 내에서 안정된 온도를 유지한다.

[0062] 본 발명의 이러한 특징은 중요한데, 벌크 액체상과 직접 접촉하는 열교환기의 부재가 표면적을 감소시키기 때문에, 상기 중합체 부산물의 형성의 결과로 종종 올리고머화 공정에서 문제가 되는 오염에 민감할 수 있다. 또한, 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 탄화수소 반응물과 유기 액체 희석 용매가 벌크 액체상에 들어가서 상승하는 버블을 형성할 때 이들의 액적의 증발로 야기되는 격렬한 혼합은 교반기에 대한 필요성을 제거하고, 또한 오염에 민감할 수 있다.

[0063] 프레시 기체 탄화수소 반응물은 헤드 공간으로부터 기체 성분과 결합되고 축합될 수 있다.

[0064] 버블 컬럼 반응기의 경우, 배출된 벌크 액체상으로부터 회수되는 프레시 기체 탄화수소 반응물 및 임의로 기화 재순환된 미반응 탄화수소 반응물 및 임의로 재순환 기화 유기 액체 희석 용매는 기체 성분을 냉각 및 압축하기 전에 헤드 공간으로부터 배출된 기체 성분과 결합되고 축합된다. 마찬가지로, 배출된 벌크 액체상으로부터 회수되는 프래시 메이크업 유기 액체 희석 흐름 및/또는 재순환 압축 미반응 탄화수소 반응물 및 재순환 유기 액체 희석 용매(액체 형태)는 기체 성분이 냉각되고 압축되기 전에 기체 성분과 결합될 수 있다.

[0065] 그러나, 일반적으로, 프래시 메이크업 유기 액체 희석 용매는 벌크 액체상에 공급되기 전에, 액체 분획과 결합된다. 바람직하게는, 이 경우, 액체 분획은 과냉각이다. 바람직하게는, 과냉각의 정도는 벌크 액체상으로 액체 분획을 공급하는데 사용되는 공급 라인 및/또는 노즐의 액체 분획의 조기 플래싱을 방지하기에 충분하다.

[0066] 바람직하게는, 벌크 액체상 내 유기 액체 희석 용매는 약 40기압과 약 80기압 사이, 바람직하게는 약 40기압과 약 60기압 사이, 보다 바람직하게는 약 45기압과 약 50기압 사이, 예를 들어 약 48기압의 반응기 압력에서, 헤드 공간으로부터의 기체 성분, 프레시 기체 탄화수소 반응물, 배출된 벌크 액체상으로부터 회수된 어떠한 재사용 미반응 탄화수소 반응물 및 어떠한 재사용 유기 액체 희석 용매의 99.5질량% 이상, 더욱 바람직하게는 99.85질량% 이상이 35℃ 미만의 온도에서 압축되도록 하는 질량 농도에서 선택되고 유지된다. 바람직하게는, 이들 압축 온도는 약 4℃와 약 35℃ 사이, 더욱 바람직하게는 약 10℃와 약 30℃ 사이, 가장 바람직하게는 약 12℃와 약 20℃ 사이이다. 올리고머화 반응기 내 벌크 액체상으로 공급되는 액체 분획의 온도는 상기 압축 온도보다 높지 않다.

[0067] 그러므로 액체 분획의 온도(즉, 일반적으로 액체상 분획을 생산하는데 사용되는 압축기의 출구 온도)는 벌크 액체상의 온도보다 낮고, 벌크 액체상으로 공급된 압축된 탄화수소 반응물 및 유기 액체 희석 용매의 적어도 일부가 증발하도록 구동력을 적합한 온도에 대해 제공한다. 놀랍고 유리하게도, 에틸렌의 임계 압력 이하의 압력에서, 심지어는 수소가 존재하고, 압축 기반의 냉각 시스템 대신 흡수 냉각 시스템을 사용하여 10℃에서 30℃의 온도에서 압축기에 유입되는 기체 성분 99.5% 이상을 압축하는 것은 가능하다. 더욱 놀랍고 유리하게는, 단일 단계 흡수 냉각 시스템을 사용하여 압축기에 유입하는 기체 성분의 99.5% 이상 압축시킬 수 있다. 알 수 있는 바와 같이, 압축 기반의 냉각 시스템을 필요로 하는 공정에 비해, 본 발명의 공정에 상당한 경제적 이점을 제공한다.

[0068] 에틸렌의 임계 압력 이하의 압력에서, 압축 기반의 냉각 시스템의 사용은 피할 수 없다고 믿어졌다는 것은 놀라운 일이다. 그러므로, 벌크 액체상 내 정확한 농도 범위 내에서, 본 발명의 공정에서 용매를 선택된 유기 액체 희석 용매의 주의 깊은 사용은 버블 컬럼 반응기를 작동하는데 필요한 냉동 장치의 운영비용과 자본 둘다의 실질적인 감소를 허용한다.

[0069] 따라서, 버블 컬럼 반응기의 경우, 전술한 바와 같이 버블 컬럼 반응기 내 혼합 및 열 제거를 위해 필요한 특성을 갖게 하기 위해 벌크 액체상으로 재순환하기 전 기체 성분의 압축을 용이하게 하는 경우, 유기 액체 희석 용매의 사용은 특히 중요하다. 유기 액체 희석 용매가 탄화수소 반응물보다 더 높은 이슬점 온도를 가질 때, 기체 성분의 증가된 이슬점 온도의 장점이 달성된다. 이는 헤드 공간으로부터 기체 성분을 압축하기 위한 보다 낮은 냉각 요건으로 결과된다.

[0070] 유기 액체 희석 용매 내 촉매의 용해도는 낮고, 따라서, 유기 액체 희석 용매와 다르고 유기 액체 희석 용매보다 촉매 대한 높은 용해도를 갖는 하나 이상의 촉매 용매의 사용은 유기 액체 희석 용매를 함유하고 용액에서 촉매를 유지하는 벌크 액체상에 촉매 시스템의 공급을 허용한다. 그러나, 액체 생성물 또는 벌크 액체상에 용해된 촉매 용매의 농도는 유기 액체 희석 용매 내의 에틸렌이 매우 가용성이므로, 유기 액체 희석 용매의 변위의 결과로서 액체 생성물 또는 벌크 액체상 내 용해된 에틸렌의 농도에 악영향을 주지 않도록 충분히 낮아야 한다. 따라서, 선택된 시간 동안 올리고머화 반응기로 도입된 모든 유기 액체 희석 용매와 올리고머화 반응기로 도입된 모든 촉매 용매의 질량비에 대한 요구는 15:1과 4500:1 사이다.

[0071] 액체 생성물 또는 벌크 액체상 내 0.3 이상의 유기 희석 용매 질량 분율로 올리고머화 반응기를 작동하면 전술한 바와 같이 유기 액체 희석 용매 탄화수소 반응물의 더 높은 용해도로 인해 유용한 공단량체 생성물 쪽으로 선택성의 증가와 덜 유용한 이차 혼입되는 생성물에 대응하는 감소를 제공하고 따라서 공단량체 생성물에 대한 탄화수소 반응물의 더 높은 비율을 허용한다. 액체 생성물 또는 벌크 액체상 내 0.8 이하의 질량 분율로 올리고머화 반응기를 작동하면 재순환되어야 하는 유기 액체 희석 용매 및 탄화수소 반응물 유속을 감소시킨다. 알 수 있는 바와 같이, 이는 이들 성분의 재순환에 관련된 자본 및 운영 비용을 감소시킨다.

[0072] 또한, 액체 생성물 또는 벌크 액체상 내 0.8 이하의 유기 희석 용매 질량 분율로 올리고머화 반응기의 작동은 유기 액체 희석 용매에서 난용성이 되는 것으로 알려진, 용액 외부로부터 오는 촉매의 가능성을 감소시킨다.

[0073] 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 본 발명의 공정는 촉매 시스템을 채용하고, 올레핀의 Schuiz Flory 또는 Poisson 분포를 산출하는 광범위한 에틸렌 올리고머화 공정이다. 이 공정에서 올레핀은 세제, 가소제 알코올, 선형 알킬 벤젠에 대한 공급 원료로서 폴리에틸렌의 제조를 위한 공단량체로서 적용된다. 이러한 촉매시스템의 비제한적인 예는 α-디이민 리간드를 함유하는 니켈 기반 시스템이고, (예를 들어 WO 0010945에 기재된 바와 같

은) 디 알킬 알루미늄 할라이드 조촉매에 의해 활성화되고, 또는 수산화 붕소 환원제와 결합하는 (예를 들면, 미국 특허 3676523에 기재된 바와 같은) 2-디페닐 포스핀 벤조산 같은 킬레이트 리간드를 갖는 니켈 기반 시스템이다. 또한, 알파 올레핀의 광범위한 제조를 위한 트리알킬알킬알루미늄 촉매의 사용이 가능하다.

[0074] 본 발명의 또 다른 구체예에 있어서, 본 발명의 공정는 주로 에틸렌 공정 트리머화이다. 1-헥센 에틸렌의 트리머화는 상당한 상업적인 조작이다. 특정 화학 물질로 사용하는 것 외에도, 1-헥센은 광범위하게 중합 공정에서 단량체 또는 공단량체로서 사용된다. 에틸렌 트리머화 촉매 시스템의 비제한적인 예는 Dixon, J.T., Green, M.J., Hess, F.M., 및, Morgan, D.H., 유기 금속 화학 저널, 2004, 689, 3641 -3668의 리뷰에서 제공된다. 몇몇 실시예는 Phillips Cr/pyrollide/TEA 시스템, 네덜란드 중합체 연구소 Ti/벤질 교체된 CP/MAO 시스템, BP Cr/o- methoxyphenylPNP/MAO 시스템 및 Sasol Cr/SNS/MAO 및 Cr/o-alkylphenylPNP/MAO 시스템을 포함한다. 리간드-프리, 탄탈계 촉매 시스템의 예는 또한 Arteaga-Muller, R, Tsurugi, H., Saito, T, Yanagawa, M, Oda, S. 및 Mashima, K., J.A.C.S Communications, 2009, 131, 5370-5371에 의해 보고된 바 있다.

[0075] 본 발명의 또 다른 구체예에 있어서, 본 발명의 공정는 주로 에틸렌 공정 테트라머화이다. 상술한 1-헥센의 경우와 같이, 1-옥텐은 선형 저밀도 폴리에틸렌의 제조에서 공단량체로 또한 사용된다. 선택적 에틸렌 테트라머화 촉매 시스템의 비 제한적인 예는 P-원자에 결합된 페닐 고리에 치환기를 함유하지 않는 PNP 리간드(예를 들면 WO 2004/056479에 기재된 바와 같이)와 페닐 고리의 P-메톡시기를 갖는 것들(예를 들면 WO 2004/056480에 기재된 바와 같이) 시작하는 유비퀴터스 Cr/PNP/MAO 시스템을 포함한다. 이 외에도, 페닐 고리에 O-플루오로기를 함유하는 PNP 시스템은 US2008/0242811에 기재되고, 질소 링커에 펜던트 도너 원자를 갖는 PNP 시스템은 WO2007/088329에 기재된다. 멀티 사이트 PNP 리간드는 US 2008/0027188에서 설명된다.

[0076] Cr/PNP 시스템에 추가하여, PPN 리간드(예를 들면 WO 2008/077911 및 WO 2008/077908에 기재된 바와 같이)를 포함하는 시스템뿐만 아니라 N,N-두자리 리간드를 갖는 크롬 시스템(예를 들면, WO 2006/0247399에 기재된 바와 같이)을 사용할 수 있다. PNPNP 리간드 뿐만 아니라 PNPNH 리간드는 WO 2009/006979에 기재되어 있다. 마지막으로, 크롬/PCCP/MAO 시스템은 WO 2008/088178 및 WO 2009/022770에 기재되어 있다.

[0077] 또 다른 구체예에 있어서, 본 발명에 따른 공정는 주로 트리머화 공정과 테트라머화 공정 모두이다. 또 다른 구체예에 있어서, WO 2005/123884에 기재된 바와 같이 본 발명의 제 2 측면에 따른 공정는 에틸렌 공정 트리머화 또는 에틸렌 공정의 광범위한 올리고머화와 결합하는 에틸렌 공정의 테트라머화이다. 공정는 WO 2005/123884, WO 2007/057455 및 WO 2006/108803에 기재된 바와 같이, 에틸렌의 테트라머화 및 에틸렌 공정의 트리머화의 결합일 수 있다. 또한, 공정는 WO 2004/056480에 설명된 바와 같이 탠덤 올리고머화/폴리머화 과정일 수 있다.

[0078] 전술 한 바와 같이, 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 본 발명의 공정는 바람직하게는 적어도 30% 1-옥텐을 제조하는 테트라머화 공정이다.

[0079] 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 촉매는 헤테로원자 또는 호모원자 리간드를 갖는 전형적으로 활성화제로 사용되는 예를 들어 크롬 촉매인 용해된 전이 금속 화합물 촉매이다. 용해된 전이 금속 화합물 촉매의 개수는, 예를 들면 US 4,668,838; EP 0668105; US 5,750,817; US 6,031,145; US 5,811,618; WO 03/053890; WO 2004/056478; WO 2004/056477; WO 2004/056479; WO 2004/056480; WO 2005/123633 및 WO 2007/007272에 기재된 바와 같이 올레핀을 트리머화 또는 테트라머화하기 위한 용도로 개발되었다.

[0080] 이들 촉매 중 일부는 C_6 및 C_8 올리고머 생성물, 예를 들면 1-헥센 및 1-옥텐을 위해 선택되고, 에틸렌으로부터 1-헥센 및 1-옥텐의 선택적 생산이 상업적으로 중요하기 때문에, 출원인은 이러한 촉매가 본 발명의 제 2 측면에 따른 공정에 사용하기에 특히 바람직할 것으로 생각한다.

[0081] 본 발명에 따른 공정의 바람직한 구체예에 있어서, 촉매는 또한 하나 이상의 활성화제를 포함한다. 활성화제가 전이 금속의 소스와 결찰 화합물이 조합될 때 이러한 활성화제는 활성 촉매를 생성하는 화합물일 수 있다.

[0082] 적합한 활성화제는 WO 2010/092554 및 WO 2011/048527에 공개된 것들을 포함하는 유기 알루미늄 화합물, 붕소 화합물, WO 2008/038173 및 WO 2007/039851에 공개된 것들을 포함하는 알루미네이트, 예를 들면 트리틸 퍼플루오로-트리부틸 알루미네이트 등을 포함한다. 이러한 활성화제는 임의로 알킬알루미늄 또는 알킬아연 화합물과 조합하여 사용될 수 있다.

[0083] 적합한 유기 알루미늄 화합물은 화학식 $Al(R^1)_3$(R^1은 동일하거나 상이함)의 화합물을 포함하며, 여기서 각 R^1 은 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, 산소 포함 잔기 또는 할라이드, 알루미녹산 및 $LiAlH_4$ 등과 같은 화합물이다. 당해 분야

에서 알루미녹산은 일반적으로 알킬알루미늄 화합물에 물을 추가로 조절하여 제조될 수 있는 올리고머 화합물, 예를 들면 트리메틸알루미늄으로 잘 알려져 있다. 이러한 공정에서 알킬알루미늄 화합물은 알루미녹산의 제조시 알루미늄 하이드록사이드의 형성을 방지하거나 적어도 감소시키기 위해 부분적으로만 가수 분해된다. 시판 알루미녹산은 결과적으로 미반응 알킬알루미늄을 포함한다. 결과는 시판되는 알루미녹산은 일반적 알루미녹산 및 알킬알루미늄의 혼합물로 되어 있다는 것이다. 이러한 화합물은 선형, 고리, 케이지 또는 이들의 혼합물 일 수 있다. 유기알루미늄 활성화제의 형태로 적합한 알루미늄 화합물의 예로는, 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄(TEA), 트리-이소부틸알루미늄(TIBA), 트리-n-옥틸알루미늄, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 알루미늄 이소프로폭사이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 메틸알루미늄세스퀴클로라이드, $[Ph_3C][Al\{OC(CF_3)_3\}]$, 메틸알루미녹산(MAO), 에틸알루미녹산(EAO), 이소부틸알루미녹산(iBuAO), 변형된 메틸알루미녹산(MMAO)과 같은 변형된 알킬알루미녹산 및 전술한 화합물의 혼합물을 포함한다.

[0084] 본 명세서에서 용어 "알루미녹산"은 일반식$(R^a\text{-Al-O})_n$ 및 $R^b(R^c\text{-Al-O})_n\text{-AlR}^d_2$로 표시되는 화합물을 나타내는데 사용되며, 여기서 R^a, R^b, R^c, 및 R^d는 독립적으로 C_1-C_{30} 알킬 또는 할로-알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 2-메틸-프로필, 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 시클로펜틸, 헥실, 이소헥실, 시클로헥실, 헵틸, 옥틸, 이소-옥틸, 2-에틸-헥실, 데실, 2-페닐-프로필, 2-(4-플루오로페닐)-프로필, 2,3-디메틸-부틸, 2,4,4-티메틸-펜틸 및 도데실이고; n은 2 내지 50의 값을 갖고, 바람직하게는 n은 적어도 4이다.

[0085] 특히, 선호하는 알루미녹산 생성물은 메틸알루미녹산 및 변형된 메틸알루미녹산이다. 변형된 메틸알루미녹산은 보다 긴 알킬 사슬 조절제의 부분을 포함하는 메틸알루미녹산 생성물이다.

[0086] 적합한 유기 붕소 화합물의 예는 보록신, $NaBH_4$, 트리에틸보란, 트리(펜타 플루오로페닐)보란, 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 트리부틸 보레이트, 디알킬메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트이고, 여기서 알킬 = C_2 에서 C_{22} 등이다. 화합물을 함유하는 이들 붕소는 상술한 $Al(R^1)_3$ 화합물과 연계하여 사용될 수 있다.

[0087] 활성화제는 또한 소듐 또는 아연 금속 등 또는 수소 또는 산소 등과 같은 환원제 또는 산화제로 작용하는 화합물이거나 이를 포함할 수 있다.

[0088] 활성화제는 변형된 메틸알루미녹산(MMAO)과 같은 변형된 알킬알루미녹산 뿐만 아니라 메틸알루미녹산(MAO), 높은 안정성의 메틸알루미녹산(MAO HS), 에틸알루미녹산(EAO), 이소부틸알루미녹산(iBuAO)과 같은 알킬알루미녹산으로부터 선택될 수 있다.

[0089] 전이 금속 공급원 및 알루미녹산은 약 1:1에서 10000:1까지, 바람직하게는 약 1:1에서 1000:1까지, 더 바람직하게는 1:1에서 500:1까지의 Al/전이 금속의 몰비를 제공하는 비율로 조합될 수 있다.

[0090] 본 발명에 따른 공정은 촉매 시스템에 알킬알루미녹산 몰당 0.01 내지 1000몰의 양으로 트리알킬알루미늄 화합물을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0091] 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 올리고머화 촉매는 다음의 조합을 포함할 수 있다:

[0092] i) Cr 소스; 및

[0093] ii) 화학식 $(R^1)_mX^1(Y)X^2(R^2)_n$의 결찰하는 화합물;

[0094] 여기서,

[0095] X^1과 X^2는 N, P, As, Sb, Bi, O, S 및 Se로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 P 및 N, 가장 바람직하게는 P,

[0096] Y는 바람직하게는 -N(R)-, -N(R)-N(R′)-, -C(R)(R′)-N(R″)- 또는 하이드로카르빌렌기(여기서 R, R′ 및 R″은 수소, 하이드로카르빌 또는 헤테로하이드로카르빌기, 바람직하게는 하이드로카르빌 또는 헤테로하이드로카르빌)로 이루어지는 X^1과 X^2사이의 연결 그룹이고;

[0097] m 및 n은 독립적으로 0, 1 또는 보다 큰 정수이고, 바람직하게는 m 및 n은 모두 2이고; 및

[0098] R^1과 R^2는 독립적으로 수소, 하이드로카르빌기 또는 헤테로하이드로카르빌기이고, m > 1인 경우, R^1은 동일하거나 상이하고, n > 1인 경우, R^2는 동일하거나 상이하다.

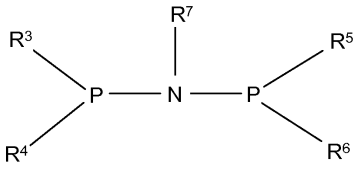
[0099] 본 명세서에서는 다음 정의를 적용한다:

[0100] IUPAC에 의하면, "하이드로카르빌기"는 탄화수소로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 1가(univalent)의 기이다.

[0101] IUPAC에 의하면, "하이드로카르빌렌기"는 탄화수소로부터 두 개의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 2가(divalent)의 기이고, 그것의 자유 원자가는 이중 결합에 연관되지 않는다.

[0102] "헤테로하이드로카르빌기"는 헤테로탄소수소의 탄소 원자로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 1가의 기이고, 적어도 하나의 헤테로 원자(즉, 수소 또는 탄소가 아닌 경우)를 포함하는 탄화수소 화합물이며, 이러한 기는 그 탄소 원자 상에 결과의 자유 원자가를 통해 하나의 다른 잔기(moiety)와 공유 결합된다.

[0103] 가장 바람직하게는, 결찰 화합물은 상기 정의된 바와 같은 R^3 내지 R^6 및 R^7은 하이드로카르빌 또는 헤테로하이드로카르빌기인 다음의 화학식이다:

[0104] 

[0105] 바람직하게는, 각각의 R^3 내지 R^6는 알킬(바람직하게는, 메틸, 에틸 또는 이소프로필) 또는 방향족(바람직하게는, 페닐 또는 치환된 페닐)이다.

[0106] 가장 바람직하게는, R^3 내지 R^6 는 치환된 페닐이다.

[0107] 결찰 화합물의 비제한적인 예는 다음과 같다:

[0108] $(페닐)_2PN(메틸)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(에틸)P(페닐)_2$;

[0109] $(페닐)_2PN(프로필)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(부틸)P(페닐)_2$;

[0110] $(페닐)_2PN(펜틸)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(헥실)P(페닐)_2$;

[0111] $(페닐)_2PN(헵틸)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(옥틸)P(페닐)_2$;

[0112] $(페닐)_2PN(노닐)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(데실)P(페닐)_2$;

[0113] $(페닐)_2PN(시클로프로필)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(시클로부틸)P(페닐)_2$;

[0114] $(페닐)_2PN(시클로펜틸)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(시클로헥실)P(페닐)_2$;

[0115] $(페닐)_2PN(시클로헵틸)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(시클로옥틸)P(페닐)_2$;

[0116] $(페닐)_2PN(시클로데실)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(시클로도데실)P(페닐)_2$;

[0117] $(페닐)_2PN(이소프로필)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(이소부틸)P(페닐)_2$;

[0118] $(페닐)_2PN(sec-부틸)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(tert-부틸)P(페닐)_2$;

[0119] $(페닐)_2PN(네오펜틸)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(1,2-디메틸-프로필)P(페닐)_2$;

[0120] $(페닐)_2PN(알릴)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(메틸헵틸)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(1,5-디메틸헵틸)P(페닐)_2$; $(페닐)_2PN(2-에틸헥실)P(페닐)_2$;

[0121] (페닐)$_2$PN(아다만틸)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(아다만틸메틸)P(페닐)$_2$;

[0122] (페닐)$_2$PN(3-트리메톡시실란-프로필)P(페닐)2; (페닐)$_2$PN(인다닐)P(페닐)$_2$;

[0123] (페닐)$_2$PN(시클로헥실에틸)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(2-메틸시클로헥실)P(페닐)$_2$;

[0124] (페닐)$_2$PN(시클로헥산메틸)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(벤질)P(페닐)$_2$;

[0125] (페닐)$_2$PN(페닐)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN((4-메톡시)-페닐)P(페닐)$_2$;

[0126] (페닐)$_2$PN((3-메톡시)-페닐)P(페닐)$_2$;

[0127] (페닐)$_2$PN((2-메톡시)-페닐)P(페닐)$_2$;

[0128] (페닐)$_2$PN((4-t-부틸)-페닐)P(페닐)$_2$;

[0129] (페닐)$_2$PN((4-니트로)-페닐)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(1-나프틸)P(페닐)2;

[0130] (페닐)$_2$PN(2-나프틸)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(4-피리딜)P(페닐)$_2$

[0131] (페닐)$_2$PN(3-(N-모르폴린)-프로필)P(페닐)$_2$;

[0132] (페닐)$_2$PN(2-나프틸-에틸)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(1-나프틸메틸)P(페닐)$_2$;

[0133] (페닐)$_2$(디페닐메틸)P(페닐)$_2$;

[0134] (페닐)$_2$PN(1,2-디페닐-에틸)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(페닐에틸)P(페닐)$_2$;

[0135] (페닐)$_2$PN((2-메틸)페닐)P(페닐)$_2$;

[0136] (페닐)$_2$PN((3-메틸)페닐)P(페닐)$_2$;

[0137] (페닐)$_2$PN((4-메틸)페닐)P(페닐)$_2$;

[0138] (페닐)$_2$PN((2,6-디메틸)페닐)P(페닐)$_2$;

[0139] (페닐)$_2$PN((2-에틸)-페닐)P(페닐)$_2$;

[0140] (페닐)$_2$PN(1,2,3,4-테트라히드로나프틸)P(페닐)$_2$;

[0141] (페닐)$_2$PN((2-메틸)시클로헥실)P(페닐)$_2$;

[0142] (페닐)$_2$PN((3-메틸)시클로헥실)P(페닐)$_2$;

[0143] (페닐)$_2$PN((4-메틸)시클로헥실)P(페닐)$_2$;

[0144] (페닐)$_2$PN((2-에틸)시클로헥실)P(페닐)$_2$;

[0145] (페닐)$_2$PN((2-이소프로필)시클로헥실)P(페닐)$_2$;

[0146] (페닐)$_2$PN((2,6-디메틸)시클로헥실)P(페닐)$_2$;

[0147] (페닐)$_2$PN(exo-2-노르보르나닐)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(이소피노캄페일)P(페닐)$_2$;

[0148] (페닐)$_2$PN(디메틸아미노)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(프탈이미도)P(페닐)$_2$;

[0149] (페닐)$_2$PN(피롤릴)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$(트리메틸실릴)P(페닐)$_2$;

[0150] (페닐)$_2$PN(디메틸터셔리부틸실릴)P(페닐)$_2$;

[0151] [(페닐)$_2$P]$_2$N(1,1′ -비스(시클로헥실)-4,4′ -메틸렌))N[P(페닐)$_2$]$_2$;

[0152] ([(페닐)$_2$P]$_2$N(1, 6-hexylene-)N[P(페닐)$_2$]$_2$;

[0153] (2,2′ ,2″-트리에틸아미노)[N[P(페닐)$_2$]$_2$]$_3$; (4-비페닐)PN(메틸)P(4-비페닐)$_2$;

[0154] (2-나프틸)$_2$PN (메틸)P(2-나프틸)$_2$;

[0155] (4-메틸페닐)$_2$PN(메틸)P(4-메틸페닐)$_2$;

[0156] (3-메틸페닐)$_2$PN(메틸)P(3-메틸페닐)$_2$;

[0157] (2-나프틸)$_2$PN(메틸)P(페닐)$_2$;

[0158] (2-나프틸)(페닐)PN(메틸)P(2-나프틸)(페닐);

[0159] (2-나프틸)$_2$PN(메틸)P(2-나프틸)(페닐);

[0160] (2-나프틸)(페닐)PN(메틸)P(페닐)$_2$;

[0161] (2-메틸페닐)$_2$PN(메틸)P(2-메틸페닐)$_2$;

[0162] (2-에틸페닐)$_2$PN(메틸)P(2-에틸페닐)$_2$;

[0163] (2-이소프로필페닐)$_2$PN(메틸)P(2-이소프로필페닐)2;

[0164] (2-메틸페닐)$_2$PN(에틸)P(2-메틸페닐)$_2$;

[0165] (2-메틸페닐)$_2$PN(메틸)P(2-메틸페닐)(페닐);

[0166] (2-메틸페닐)(페닐)PN(이소프로필)P(2-메틸페닐)(페닐);

[0167] (2-메틸페닐)$_2$PN(메틸)P(페닐)$_2$;

[0168] (2-메틸페닐)(페닐)PN(이소프로필)P(페닐)$_2$;

[0169] (에틸)$_2$PN(메틸)P(에틸)$_2$; (에틸)$_2$PN(이소프로필)P(에틸)$_2$;

[0170] (에틸)$_2$PN(터트아릴부틸)P(에틸)$_2$; (메틸)$_2$PN(이소프로필)P(메틸)$_2$;

[0171] (이소프로필)$_2$PN(메틸)P(이소프로필)$_2$; (에틸)$_2$PN(이소프로필)P(에틸)(페닐);

[0172] (에틸)(페닐)PN(이소프로필)P(에틸)(페닐); (에틸)$_2$PN(이소프로필)P(페닐)$_2$;

[0173] (에틸)(페닐)PN(이소프로필)P(페닐)$_2$;

[0174] (2-티오페닐)$_2$PN(이소프로필)P(2-티오페닐)$_2$;

[0175] (디페닐포스포나이트)N(이소프로필)(디페닐포스포나이트);

[0176] (디벤조티아포스포닌)N(이소프로필)(디벤조티아포스포닌);

[0177] (디벤조옥사포스포닌)N(이소프로필)(디벤조옥사포스포닌);

[0178] (페닐)$_2$PN(메틸)N(메틸)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(에틸)N(에틸)P(페닐)$_2$;

[0179] (페닐)$_2$PN(페닐)N(페닐)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(이소프로필)N(이소프로필)P(페닐)$_2$;

[0180] (페닐)$_2$PN(이소프로필)N(메틸)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PN(이소프로필)N(메틸)P(페닐)$_2$;

[0181] (4-메틸페닐)$_2$P-N(CH_3)N(CH_3)-P(4-메틸페닐)$_2$;

[0182] (3-메틸페닐)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(3-메틸페닐)$_2$;

[0183] (2-메틸페닐)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(2-메틸페닐)$_2$;

[0184] (2-에틸페닐)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(2-에틸페닐)$_2$;

[0185] (2-이소프로필페닐)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(2-이소프로필페닐)$_2$;

[0186] (2-메틸페닐)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(2-메틸페닐)(페닐);

[0187] (2-메틸페닐)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(페닐)$_2$; (에틸)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(에틸)$_2$;

[0188] (메틸)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(메틸)$_2$; (이소프로필)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(이소프로필)$_2$;

[0189] (에틸)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(에틸)(페닐);

[0190] (에틸)(페닐)P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(에틸)(페닐);

[0191] (에틸)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(페닐)$_2$;(에틸)(페닐)P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(페닐)$_2$;

[0192] (2-티오페닐)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(2-티오페닐)$_2$;

[0193] (2-나프틸)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(2-나프틸)$_2$;

[0194] (4-바이페닐)$_2$P-N(CH$_3$)N(CH$_3$)-P(4-바이페닐)$_2$;(페닐)$_2$P-1,8-나프틸-P(페닐)$_2$;

[0195] (페닐)$_2$P-9,10-페난트렌-P(페닐)$_2$;

[0196] (페닐)$_2$P-4,5-페난트렌-P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$P-C(CH$_3$)$_2$-P(페닐)$_2$;(페닐)$_2$P-C(CH $_2$)$_2$-P(페닐)$_2$;(페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(페닐)$_2$;

[0197] (4-메틸페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(4-메틸페닐)$_2$;

[0198] (3-메틸페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(3-메틸페닐)$_2$;

[0199] (2-메틸페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(2-메틸페닐)$_2$;

[0200] (2-에틸페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(2-에틸페닐)$_2$;

[0201] (2-이소프로필페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(2-이소프로필페닐)$_2$;

[0202] (2-메틸페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(2-메틸페닐)(페닐);

[0203] (2-메틸페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(페닐)$_2$; (에틸)$_2$P-1,2-벤젠-P(에틸)$_2$;

[0204] (메틸)$_2$P-1,2-벤젠-P(메틸)$_2$; (이소프로필)$_2$P-1,2-벤젠-P(이소프로필)$_2$;

[0205] (에틸)$_2$P-1,2-벤젠-P(에틸)(페닐);

[0206] (에틸)(페닐)P-1,2-벤젠-P(에틸)(페닐);

[0207] (에틸)$_2$P-1,2-벤젠-P(페닐)$_2$; (에틸)(페닐)P-1,2-벤젠-P(페닐)$_2$;

[0208] (2-티오페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(2-티오페닐)$_2$;

[0209] (2-나프틸)$_2$P-1,2-벤젠-P(2-나프틸)$_2$;

[0210] (4-바이페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(4-바이페닐)$_2$; (페닐)$_2$P-CH$_2$CH$_2$-P(페닐)$_2$;

[0211] (4-메틸페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(4-메틸페닐)$_2$;

[0212] (3-메틸페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(3-메틸페닐)$_2$;

[0213] (4-메틸페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(4-메틸페닐)(페닐);

[0214] (4-메틸페닐)(페닐)P-CH_2CH_2-P(4-메틸페닐)(페닐);

[0215] (4-메틸페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(페닐)$_2$;

[0216] (4-메틸페닐)(페닐)P-CH_2CH_2-P(페닐)$_2$;

[0217] (2-메틸페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(2-메틸페닐)$_2$;

[0218] (2-에틸페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(2-에틸페닐)$_2$;

[0219] (2-이소프로필페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(2-이소프로필페닐)$_2$;

[0220] (2-메틸페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(2-메틸페닐)(페닐);

[0221] (2-메틸페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(페닐)$_2$; (에틸)$_2$P-CH_2CH_2-P(에틸)$_2$;

[0222] (메틸)$_2$P-CH_2CH_2-P(메틸)$_2$; (이소프로필)$_2$P-CH_2CH_2-P(이소프로필)$_2$;

[0223] (에틸)$_2$P-CH_2CH_2-P(에틸)(페닐); (에틸)(페닐)P-CH_2CH_2-P(에틸)(페닐);

[0224] (에틸)$_2$P-CH_2CH_2-P(페닐)$_2$; (에틸)(페닐)P-CH_2CH_2-P(페닐)$_2$;

[0225] (2-티오페닐)$_2$P-CH_2CH_2-P(2-티오페닐)$_2$; (페닐)$_2$PB(페닐)P(페닐)$_2$;

[0226] (페닐)$_2$PP(페닐)P(페닐)$_2$; (페닐)$_2$PSi(메틸)$_2$P(페닐)$_2$;

[0227] (페닐)$_2$AsN(이소프로필)As(페닐)$_2$; (페닐)SN(이소프로필)S(페닐);

[0228] (페닐)$_2$PN(이소프로필)S(페닐); (페닐)$_2$PN(이소프로필)As(페닐)$_2$;

[0229] (페닐)$_2$PN(이소프로필)P(=O)(페닐)$_2$; (페닐)$_2$P(=O)N(이소프로필)P(=O)(페닐)$_2$;

[0230] (페닐)$_2$PN(이소프로필)P(=S)(페닐)$_2$; (페닐)$_2$P(=S)N(이소프로필)P(=S)(페닐)$_2$;

[0231] (페닐)$_2$P(=O)N(이소프로필)P(=S)(페닐)$_2$;

[0232] (4-트리플루오로메틸페닐)$_2$PN(이소프로필)P(4-트리플루오로메틸페닐)$_2$;

[0233] (4-클로로페닐)$_2$PN(이소프로필)P(4-클로로페닐)$_2$;

[0234] (4-메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(4-메톡시페닐)$_2$;

[0235] (4-메톡시페닐)$_2$PN(이소프로필)P(4-메톡시페닐)$_2$;

[0236] (3-메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(3-메톡시페닐)$_2$;

[0237] (4-메톡시페닐)$_2$PN(이소프로필)P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0238] (4-메톡시페닐)(페닐)PN(이소프로필)P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0239] (4-메톡시페닐)$_2$PN(이소프로필)P(페닐)$_2$;

[0240] (4-메톡시페닐)(페닐)PN(이소프로필)P(페닐)$_2$;

[0241] (4-메톡시페닐)$_2$P-N(CH_3)N(CH_3)-P(4-메톡시페닐)$_2$;

[0242] (3-메톡시페닐)$_2$P-N(CH_3)N(CH_3)-P(3-메톡시페닐)$_2$;

[0243] (4-메톡시페닐)$_2$P-N(CH_3)N(CH_3)-P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0244] (4-메톡시페닐)(페닐)P-N(CH_3)N(CH_3)-P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0245] (4-메톡시페닐)$_2$P-N(CH_3)N(CH_3)-P(페닐)$_2$;

[0246] (4-메톡시페닐)(페닐)P-N(CH_3)N(CH_3)-P(페닐)$_2$;

[0247] (4-메톡시페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(4-메톡시페닐)$_2$;

[0248] (3-메톡시페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(3-메톡시페닐)$_2$;

[0249] (4-메톡시페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0250] (4-메톡시페닐)(페닐)P-1,2-벤젠-P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0251] (4-메톡시페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(페닐)$_2$;

[0252] (4-메톡시페닐)(페닐)P-1,2-벤젠-P(페닐)$_2$;

[0253] (3-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(3-메톡시페닐)$_2$;

[0254] (3-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(3-메톡시페닐)(페닐);

[0255] (3-메톡시페닐)(페닐)P($CH_2CH_2CH_2$)P(3-메톡시페닐)(페닐);

[0256] (3-메톡시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(3-메톡시페닐)(페닐);

[0257] (3-메톡시페닐)(페닐)P(CH_2)P(3-메톡시페닐)(페닐);

[0258] (3-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0259] (3-메톡시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0260] (4-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(4-메톡시페닐)$_2$;

[0261] (4-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0262] (4-메톡시페닐)(페닐)P($CH_2CH_2CH_2$)P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0263] (4-메톡시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0264] (4-메톡시페닐)(페닐)P(CH_2)P(4-메톡시페닐)(페닐);

[0265] (4-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0266] (4-메톡시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0267] (2-메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(2-메톡시페닐)$_2$;

[0268] (2-메톡시페닐)$_2$PN(에틸)P(2-메톡시페닐)$_2$;

[0269] (2-메톡시페닐)$_2$PN(페닐)P(2-메톡시페닐)$_2$;

[0270] (2-메톡시페닐)$_2$PN(메틸)N(메틸)P(2-메톡시페닐)$_2$;

[0271] (2-메톡시페닐)$_2$P(CH_2)P(2-메톡시페닐)$_2$;

[0272] (2-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(2-메톡시페닐)$_2$;

[0273] 트리(2-메톡시페닐)포스판; 트리(2-메톡시메톡시페닐)포스판;

[0274] (2-메톡시페닐)$_2$PN(이소프로필)P(2-메톡시페닐)(페닐);

[0275] (2-메톡시페닐)(페닐)PN(이소프로필)P(2-메톡시페닐)(페닐);

[0276] (2-메톡시페닐)$_2$PN(이소프로필)P(페닐)$_2$;

[0277] (2-메톡시페닐)(페닐)PN(이소프로필)P(페닐)$_2$;

[0278] (2-메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(2- 메톡시페)(페닐);

[0279] (2-메톡시페닐)(페닐)PN(메틸)P(2-메톡시페닐)(페닐);

[0280] (2-메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(페닐)$_2$;

[0281] (2-메톡시페닐)(페닐)PN(메틸)P(페닐)$_2$;

[0282] (2-에폭시페닐)$_2$PN(메틸)P(2-에폭시페닐)$_2$;

[0283] (2-이소프로폭시페닐)$_2$PN(메틸)P(2-이소프로폭시페닐)$_2$;

[0284] (2-하이드록시페닐)$_2$PN(메틸)P(2-하이드록시페닐)$_2$;

[0285] (2-니트로페닐)$_2$PN(메틸)P(2-니트로페닐)$_2$;

[0286] (2-(디메틸아미노)페닐)$_2$PN(메틸)P(2-(디메틸아미노)페닐)$_2$;

[0287] (2,3-디메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(2,3-디메톡시페닐)$_2$;

[0288] (2,4-디메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(2,4-디메톡시페닐)$_2$;

[0289] (2,6-디메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(2,6-디메톡시페닐)$_2$;

[0290] (2,4,6-트리메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(2,4,6-트리메톡시페닐)$_2$;

[0291] (2-메톡시페닐)(2-메틸페닐)PN(메틸)P(2-메틸페닐)$_2$;

[0292] (2-메톡시메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(2-메톡시메톡시페닐)$_2$;

[0293] (2-메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(2-메톡시페닐)(페닐);

[0294] (2-메톡시페닐)(페닐)PN(메틸)P(2-메톡시페닐)(페닐);

[0295] (2-메톡시페닐)$_2$PN(메틸)P(페닐)$_2$;

[0296] (2-메톡시페닐)(페닐)PN(메틸)P(페닐)$_2$;

[0297] (2-메톡시페닐)$_2$P-N(CH_3)N(CH_3)-P(2-메톡시페닐)$_2$;

[0298] (2-메톡시페닐)$_2$P-1,2-벤젠-P(2-메톡시페닐)$_2$;

[0299] (2-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(2-메톡시페닐)$_2$;

[0300] (2-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(2-메톡시페닐)(페닐);

[0301] (2-메톡시페닐)(페닐)P($CH_2CH_2CH_2$)P(2-메톡시페닐)(페닐);

[0302] (2-메톡시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(2-메톡시페닐)(페닐);

[0303] (2-메톡시페닐)(페닐)P(CH_2)P(2-메톡시페닐)(페닐);

[0304] (2-메톡시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0305] (2-메톡시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0306] (2-에폭시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(2-에폭시페닐)$_2$;

[0307] (2-에폭시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(2-에폭시페닐)(페닐);

[0308] (2-에폭시페닐)(페닐)P($CH_2CH_2CH_2$)P(2-에폭시페닐)(페닐);

[0309] (2-에폭시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(2-에폭시페닐)(페닐);

[0310] (2-에폭시페닐)(페닐)P(CH_2)P(2-에폭시페닐)(페닐);

[0311] (2-에폭시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0312] (2-에폭시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0313] (2-이소프로폭시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(2-이소프로폭시페닐)$_2$;

[0314] (2-이소프로폭시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(2-이소프로폭시페닐)(페닐);

[0315] (2-이소프로폭시페닐)(페닐)P($CH_2CH_2CH_2$)P(2-이소프로폭시페닐)(페닐);

[0316] (2-이소프로폭시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(2-이소프로폭시페닐)(페닐);

[0317] (2-이소프로폭시페닐)(페닐)P(CH_2)P(2-이소프로폭시페닐)(페닐);

[0318] (2-이소프로폭시페닐)$_2$P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0319] (2-이소프로폭시페닐)(페닐)P(CH_2CH_2)P(페닐)$_2$;

[0320] (페닐)$_2$PCH_2CH_2NHCH_2CH_2P(페닐)$_2$; (에틸)$_2$PCH_2CH_2NHCH_2CH2P(에틸)$_2$;

[0321] (페닐)$_2$PCH_2CH_2NHCH_2CH_2P(에틸)$_2$; (페닐)(에틸)PCH_2CH_2NHCH_2CH_2P(페닐)$_2$;

[0322] (페닐)SCH_2CH_2NHCH_2CH_2S(페닐); (에틸)$_2$PCH_2CH_2NHCH_2CH_2P(에틸)$_2$;

[0323] (데실)$_2$PCH_2CH_2NHCH_2CH_2P(데실)$_2$; (페닐)$_2$PCH_2CH_2NHCH_2CH_2S(에틸);

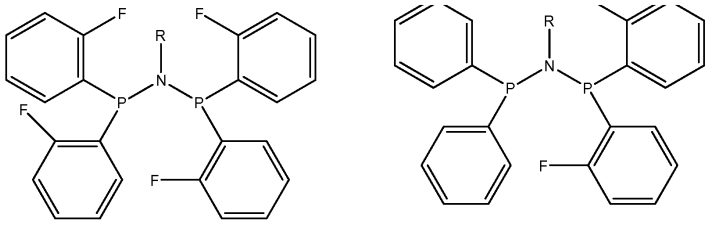
[0324] (페닐)$_2$PCH_2CH_2P(페닐)CH_2CH_2P(페닐)$_2$ 및

[0325] (페닐)$_2$P$CH_2CH_2CH_2$NHCH_2CH_2P(페닐)$_2$.

[0326] (2-플루오로페닐)2PN(이소프로필)P(2-플루오로페닐)$_2$, Ph_2PN(Me)P(2-메톡시페닐)$_2$,

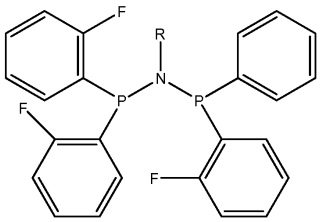
[0327] (페닐)$_2$PN(이소프로필)P(페닐)NH(이소프로필),

[0328] (페닐)$_2$PN(이소프로필)P(페닐)N(페닐)H, (페닐)$_2$PN(이소프로필)P(페닐)N(t-부틸)H, (페닐)$_2$PN(이소프로필)P(페닐)N(CH(CH_3)(페닐))H, (페닐)$_2$PN(CH_2)(2-메톡시페닐)P(페닐)$_2$, (페닐)$_2$PN(CH_2)$_2$(2-메톡시페닐)P(페닐)$_2$, (페닐)$_2$PN(CH_2)$_3$(2-메톡시페닐)P(페닐)$_2$,

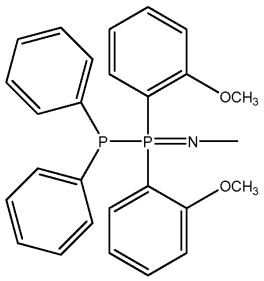


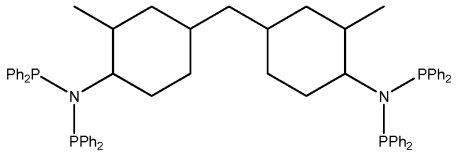
R = iPr

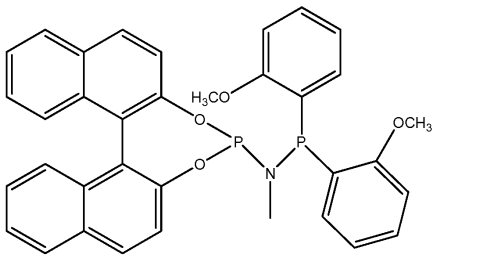
R = iPr



R = iPr







[0329]

[0330] 또한, 적합한 리간드 시스템은 전술한 리간드의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0331] 결찰 화합물은 전이 금속의 공급원의 반응 생성물 및 예를 들어 25℃보다 높은 온도에서 가용성이고, 25℃보다 낮은 온도에서 불용성인 상기 결찰 화합물의 반응 생성물을 만들기 위하여 폴리머 부분을 포함할 수 있다. 이 접근법은 재사용 반응 혼합물로부터의 복잡한 회복을 가능하게 하고, D.E. Bergbreiter et al., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 177-179에 기재된 다른 촉매에 대해 사용되어 왔다. 유사한 맥락에서, 또한, 이러한 전이 금속 촉매는 예를 들면 백금화합물 고정화를 위한, 실리카, 실리카겔, 폴리실록산 또는 알루미나 기본골격에 결찰 화합물을 결합함으로써 고정화될 수 있다.

[0332] 결찰 화합물은 이들 복수의 결찰 단위 또는 결찰 유도체를 포함할 수 있다. 이러한 리간드의 비제한적인 예는 리간드 뿐만 아니라 덴드리머 리간드를 포함하고 개별 결찰 유닛은 R기 중 하나 이상, Y 연결기 둘 중 하나를 통해 보다 결합된다. 보다 구체적으로, 비 제한적이지만, 이러한 리간드의 예는 1,2-디-(N(P(페닐)$_2$)$_2$) -벤젠, 1,4-디-(N(P(페닐)$_2$)$_2$)-벤젠, N(CH_2CH_2N(P(페닐)$_2$)$_2$)$_3$, 1,4-디-(P(페닐)N(메틸)P(페닐)$_2$)-벤젠, 1,2-디-(N(P(p-메톡시페닐)$_2$)$_2$)벤젠, 1,4-디-(N(P(p-메톡시페닐)$_2$)$_2$)-벤젠, N(CH_2CH_2N(P(p-메톡시페닐)$_2$)$_2$)$_3$ 및 1, 4-디-(P(p-메톡시페닐)N(메틸)P(p-메톡시페닐)$_2$)-벤젠을 포함할 수 있다.

[0333] 결찰 화합물은 종래 기술의 일부를 형성하는 기술 분야에서 당업자에게 공지 된 방법 및 절차를 사용하여 제조될 수 있다.

[0334] 본 발명은 이하 첨부 도면을 참조하여 실시예 1 및 실시예 2에 제공된 시뮬레이션을 참조하여, 예로서 설명될 것이다

도면의 간단한 설명

[0335] 도 1은 적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하도록 탄화수소를 올리고머화하기 위한 본 발명에 따른 공정의 일 구체예를 나타내고;

도 2는 적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하도록 탄화수소를 올리고머화하기 위한 본 발명에 따른 방법의 더 복잡한 구체예를 나타내고;

도 3은 적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하도록 탄화수소를 올리고머화하기 위한 본 발명에 따른 방법의 또 다른 구체예를 나타내고;

도 4는 적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하도록 탄화수소를 올리고머화하기 위한 본 발명에 따른 공정에서 올리고머화 반응기로 채택된 버블 컬럼 반응기의 벌크 액체상 위 헤드 공간으로부터 회수된 기체 성분의 압축 온도의 함수로서 냉동 압축 듀티 및 전기 비용 절감의 그래프를 나타내고;

도 5는 실시예 2에서 시뮬레이션된 공정의 공정도를 도시하고;

도 6은 에틸렌/희석 용매 회수 증류 칼럼 리보일러 듀티 및 실시예 2에서 시뮬레이션된 공정를 위한 반응기 액체상 내 유기 액체 희석 용매의 함수로서 압축된 재순환 분율의 그래프를 나타내고;

도 7은 총 알파 선택성에서 반응기 액체상 내 유기 액체 희석 용매 농도, 지정된 조건에서 모든 반응기 증기를 압축할 수 있는 수소 분압, 액체상 내 에틸렌 농도 및 실시예 2에서 시뮬레이션된 공정를 위한 증기 내 희석 용매 농도의 영향의 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0336] 도 1을 참조하면, 참조 부호 10은 일반적으로 적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하도록 탄화수소 올리고머화를 위한 본 발명에 따른 공정를 나타낸다. 도면에 나타낸 바와 같이, 공정(10)은 특히 에틸렌의 더 적은 함량의 트리머화를 위한 테트라머화에 대한 것이며, 그러나 또한 다른 올레핀 공급 원료의 올리고머화에 사용될 수 있다.

[0337] 공정(10)은 버블 컬럼의 형태로 벌크 액체상(14)을 포함하는 반응기(12)를 포함한다. 따라서, 반응기(12)는 버블 컬럼 반응기이다. 희석 용매의 적어도 70질량%가 되도록 적어도 하나의 희석 용매를 포함하는 탄화수소 반응물과 재순환된 유기 액체 희석 용매(액체 형태)로서 재순환되고 압축된 액체 에틸렌은 1-헥센의 정상 끓는점(63℃) 이하의 정상 끓는점, 그러나 -20℃ 이상이며, 예를 들어, 이소부탄(정상 끓는점-11.7℃), 2-2, 디-메틸프로판(네오펜탄)(정상 끓는점 9.5℃) 또는 2-메틸부탄 (이소펜탄)(정상 끓는점 27℃)는 라인(32)로부터 반응기(12)의 하단으로 들어가고 압축된 액체 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매는 사용시 벌크 액체상 (14)의 버블 컬럼의 하단으로 들어간다. 촉매 라인(25)은 유기 액체 희석 용매와 다른 적어도 하나의 촉매 용매에 용해되는 크롬 촉매를 포함하는 촉매 혼합물 또는 촉매 시스템을 공급하기 위해 반응기(12)로 이어진다. 본 발명의 공정(10)에서, 적어도 하나의 촉매 용매 및 유기 액체 희석 용매는 서로 다른 목적을 성취하도록 선택된 것과 같이 동일하지 않다. 촉매 용매는 촉매 용액, 즉 반응기(12)로 쉽게 이송되고 반응기(12) 내부에 분산될 수 있는 용해된 촉매 혼합물을 형성하기 위해 촉매의 용해를 용이하게 하기 위해 선택되는 반면, 유기 액체 희석 용매는 액체상에서 에틸렌 용해성을 용이하게 하거나 촉진시키도록 선택되었고, 반응기(12)로부터 배출되는 에틸렌이 풍부한 오버 헤드 기체 생성물 흐름(아래 참조)의 이슬점 온도를 증가시키도록 선택된다. 일반적으로 크롬 촉매는 위에서 나열된 유기 액체 희석 용매에 거의 용해되지 않는다. 촉매 및 유기 액체 희석 용매는 온-스페시피케이션(on-specification) 올리고머화 생성물로 액체상 반응기 생성물 슬레이트의 분리를 용이하게 하기 위해 선택된다. 촉매 용매의 경우, 이는 촉매 용매로서 올리고머 생성물 중 하나를 사용함으로써 달성될 수 있다. 이는 유기 액체 희석 용매에 대한 경우가 아니며, 불활성이어야 한다.

[0338] 촉매 용매에 대한 유기 액체 희석 용매의 비율은 다음과 같은 기준을 충족하도록 최적화되어야한다; 크롬 촉매가 완전히 용해되는 것을 보장하는 충분한 촉매 용매여야 하지만, 촉매 용매가 선택된 유기 액체 희석 용매 내 높은 에틸렌 용해성의 이점이 부정적으로 영향을 미치는 범위에서 유기액체 희석 용매에 희석될 정도로 그렇게 많지는 않아야 한다.

[0339] 바람직하게는 반응기(12)에 바닥 배출 지점을 따른 액체상 배출 라인(18)은 처리 단계(20)에 이르고 올리고머 생성물 라인(22)을 따르며(적어도 하나의 공단량체 생성물 및 올리고머화 부산물을 포함하는 사용), 기체 에틸렌 및 기체 또는 증기화된 유기 희석 용매 재순환 라인(24), 액체 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매 재순환 라인

(57) 및 고체 라인 (27)은 처리 단계(20)를 떠난다. 기체 성분 라인(26)은 반응기(12)의 상단에서 부분 압축기(28)(본 발명의 방법의 대안적인 구체예에서 완전 압축기가 될 수 있다)로 떠나고 부분 압축기(28)로부터 분리기(30)로 이어진다. 처리 단계(20)로부터 기체 재순환 라인(24) 및 액체 재순환 라인(57)은 기체 성분 라인(26)과 연결되어 부분 압축기(28)로 이어진다.

[0340] 유기 액체 희석 용매 메이크업 라인(56)은 라인(32)으로 연결되고 프레시 기체 에틸렌 라인(54)은 복구된 에틸렌과 희석 용매 라인(24)으로 연결된다.

[0341] 유기 액체 희석 용매 액체로서 공정(10)에 공급될 수 있거나 먼저 압축될 필요가 있다(도시 생략). 특히, 유기 액체 희석 용매가 기체 형태이며 반응기(12)에 공급되기 전에 압축되어야하는 경우라면, 유기 액체 희석 용매 메이크업 라인(56)은 부분 압축기(28)(도시 생략) 전에 선택적으로 도입될 수 있다.

[0342] 따라서 라인(32)은 분리기(30)에서 반응기(12)로 이어지는 압축된 액체 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매(액체 형태) 재순환 라인이고, 기체 퍼지 라인(34) 또한 분리기(30)로부터 이어진다. 일반적으로, 라인(32) 내 압축된 액체 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매는 약 35℃ 이하의 온도이다.

[0343] 1-헥센 및 1-옥텐을 생산하도록 트리머화 및 테트라머화하기 위해서, 압축된 액체 에틸렌(주로 재순환하지만 신선한 에틸렌의 작은 부분) 및 유기 액체 희석 용매는 라인(32)에 의해 반응기(12) 내부에 벌크 액체상(14)의 하단으로 공급된다. 일반적으로 반응기(12)는 약 45기압과 50기압 사이의 압력에서 작동되고, 벌크 액체상(14)은 반응기(12)의 작동 압력에서 반응기의 끓는점 이하의 온도에서 존재한다. 일반적으로 이 온도는 약 60℃이다.

[0344] 버블 컬럼 반응기(12)의 벌크 액체상(14)은 에틸렌의 혼합물, 올리고머화 생성물 및 부산물(적어도 하나의 공단량체 생성물 포함), 용해된 촉매 시스템, 유기 액체 희석 용매를 포함하는, 적어도 하나의 촉매 용매 및 소량의 바람직하지 않은 반응에 의해 형성된 중합체 고형물을 포함한다.

[0345] 액체상(14)에 용해된 전형적인 질량 농도는 약 20 내지 약 35질량%의 에틸렌, 약 25 내지 약 60질량% 올리고머화 생성물과 부산물 및 약 40 내지 약 80질량% 유기 액체 희석 용매이다. 벌크 액체상(14)은 적어도 하나의 촉매 용매를 포함할 것이며, 또한 여기서 반응기 액체 생성물(라인(24)로부터)로부터 회수된 재순환 희석 용매를 통해 버블 컬럼 반응기로 도입되는 촉매 용매에 대한 유기 액체 희석 용매의 비율, 촉매 용액 공급 흐름(라인(25)) 및 프래시 희석 용매 메이크업 흐름(라인(56))은 약 15:1과 약 4500:1 사이, 보다 바람직하게는 약 150:1과 약 1500:1 사이 및 가장 바람직하게는 약 500:1과 약 1500:1사이다. 공급 라인(32)에서 에틸렌의 유기 액체 희석 용매의 질량 비율은 일반적으로 약 0.1과 약 0.5 사이, 보다 바람직하게는 약 0.2와 약 0.3 사이다.

[0346] 기화된 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매의 빠른 상승 버블은 컬럼 버블을 보장하는 벌크 액체상(14)의 컬럼을 통해 상방으로 통과하고, 컬럼은 높은 난류를 나타낸다.

[0347] 도 1에 나타낸 본 발명의 구체예에서, 촉매 시스템은 Cr(크롬), (페닐)$_2$PN(이소프로필)P(페닐)$_2$ 리간드 및 메틸알루미 녹산의 활성화제로 이루어진다.

[0348] 특정 촉매 시스템으로 반응기(12)는 주로 에틸렌으로부터 1-헥센 및 1-옥텐 을 생성한다. 바람직하게 공정(10)은 적어도 30옥텐%를 생성한다. 즉, 반응기(12)는 주로 에틸렌을 테트라머화고, 보다 적은 함량으로 트리머화한다. 반응기(12) 내부에서 일어나는 올리고머화 반응은 발열이다. 액체 에틸렌과 유기 액체 희석 용매를 증발시키는데 필요한 증발 잠열과 함께 60℃에 대한 라인(32)으로 유입되는 액체 에틸렌과 유기 액체 희석 용매의 가열에 필요한 비열은 그것의 끓는점 이하 온도에서 벌크 액체상(14)을 유지하도록 반응열을 제거하기에 충분한다. 그러나 액체 에틸렌과 유기 액체 희석 용매 혼합물의 끓는점 이상은 그에 의해 벌크 액체상(14) 내액체 에틸렌과 유기 액체 희석 용매를 증발시켜 벌크 액체상(14)이 버블 컬럼을 형성하는것이 확실시된다. 액체 에틸렌과 유기 액체 희석 용매의 증발, 따라서 빠르게 상승하는 기체 버블의 형성은 벌크 액체상(14) 내부에서 격렬한 혼합을 만들어 벌크 액체상(14)에서 버블 컬럼으로 되게 한다. 반응기(12)가 교반기 없이 동작할 수 있는 바와 같이, 이 반응기(12)가 존재하는 경우, 오염에 민감할 수 있으며, 도 1에 나타낸 본 발명의 구체예에서 중요하고 바람직하다. 반응기(12)의 온도 제어는 벌크 액체상(14) 내 액체 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매의 플래싱에 의해 영향을 받고 적어도 본 구체예에서는 벌크 액체상(14)로부터 열을 제거하기 위해 벌크 액체상(14)과 직접 접촉 열교환은 필요없다(즉, 직접 접촉 냉각 또는 소위 "핫 냉각"은 과량의 액체 에틸렌 반응물의 증발과 결합하여 증발 냉각 매체로서 유기 액체 희석 용매를 이용하여 채택한다).

[0349] 반응기(12)에서 액체상은 반응기(12) 내부 원하는 수준의 벌크 액체상(14)을 유지하기 위해 액체상 배출 라인(18)을 통해 배출된다. 촉매 죽임 시약(catalyst kill reagent), 예를 들면 에탄올과 같은 알코올, 또는 물은

상기 반응을 방지하기 위해 배출 액체 생성물 흐름에 도입될 수 있다(도시 생략). 액체상은 처리 단계(20)에서 처리되는데, 미반응 또는 회수된 기체 에틸렌을 제공하면 라인(24)을 따라 배출되는 유기 희석 용매 흐름과 라인(57)을 따라 배출되는 미반응 또는 회수된 액체 에틸렌 및 유기 희석 용매 흐름을 증발시키고, 이들 모두는 압축기(28), 분리기(30) 및 재순환라인(32)을 거쳐 결국 반응기(12)에서 액체 형태로 변한다(메이크업 희석 용매 라인(56)에 의해 공급되 임의의 메이크업 희석 용매 및 기체 에틸렌 라인(54)에 의해 공급되는 프래시 에틸렌과 함께).

[0350] 바람직한 올리고머 생성물 및 덜 유용한 올리고머 부산물의 혼합물로 이루어진 올리고머 생성물 흐름은 올리고머 생성물 라인(22)에 의해 처리 단계(20)로부터 배출되고, 소량의 고체는 고체 라인(27)을 통해 분리하여 배출한다.

[0351] 도 1에서, 처리 단계(20)는 하나의 블록으로 나타낸다. 실제로, 미반응 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매, 올리고머 생성물, 액체상으로부터 형성할 수 있는 올리고머 부산물 및 중합체 고체는 일반적으로 적어도 하나의 증류 조작 및 적어도 하나 일반적으로 두 개의 플래시 단계, 일반적으로 하나의 압축 단계, 일반적으로 하나 이상의 흡착 정화 단계 및 가능한 하나 이상의 압력 증가 단계(예를 들면, 펌프 또는 압축기)를 포함하는 복잡한 일련의 분리 단계를 요구한다. 본 발명의 공정의 이러한 측면에 대한 추가 세부 사항은 도 3을 참조하여 제공된다.

[0352] 미반응 증발된 에틸렌 및 반응기(12)에 형성될 수 있는 증발된 유기 희석 용매 및 임의의 기체 생성물을 포함하는 기체 성분은 벌크 액체상(14) 위의 헤드 공간에서 수집되고 기체 성분 라인(26)을 통해 배출된다. 또한, 기체 성분은 수소와 같은 광 첨가제, 미량의 올리고머 생성물 및 부산물, 에틸렌 공급과 함께 공정(10)에 들어갈 수 있는 메탄과 같은 광 불순물 및 부산물로서 반응기(12)에서 형성되는 에탄을 포함할 수 있다. 특히, 촉매가 알루미늄 정화와 알코올의 반응의 결과로서 알루미늄 정화를 포함하는 경우, 메탄은 또한 촉매 불활성화 반응에서 해방될 수 있다. 반응기(12)에서 광 불순물, 예를 들면 메탄과 에탄의 분압은 에틸렌 분압을 증가시키도록 실질적 가능한 최소화되어야 하며, 그로 인해 벌크 액체상(14)에서 에틸렌 농도가 증가하고, 따라서 반응기(12)의 생산성이 증가한다.

[0353] 알 수 있는 바와 같이, 정상적인 끓는점은 -20℃ 또는 그 미만이지만, 1-헥센보다 더 심하게 끓는 유기 액체 희석 용매로서, 심지어> 45기압의 반응기 압력에서, 에틸렌은 매우 낮은 끓는점(정상 끓는점 -103.7℃)을 갖기 때문에, 만약 무언가 반응기 오버헤드의 압축 온도를 증가시키지 위해 수행하지 않는다면, 반응기 오버헤드의 대부분을 압축하기 위하여 반응기 오버헤드 내 에탄, 메탄 및 수소와 같은 가벼운 성분의 농도에 따라 특정 값, -5℃ 내지 2℃ 범위로 기체 성분 라인(26)에서 오버헤드 흐름은 냉각되어야한다. 본 발명의 공정에서, -20℃ 이상이지만 1-헥산의 정상 끓는점 이하 정상 끓는점을 갖는 유기 액체 희석 용매는 반응기 오버헤드의 압축 온도를 증가시키는데 사용된다.

[0354] 따라서, 부분적인 압축기(28)(전체 압축기일 수 있음)에, 기체 성분 라인(26)을 따라 배출된 기체 성분은 냉각되고, 압축된 에틸렌과 분리기(30)에서 탈락되는 희석 용매의 혼합을 형성하여, 액체상 에틸렌 재순환 라인(32)에 의하여 반응기(12)에 액체상률(liquid fraction)로 반환된다. 전술한 바와 같이, 기체 성분의 부분적인 압축 대신, 본 발명의 선택적인 구체예에서 기체 성분은 충분히 압축될 수 있다. 에틸렌이 풍부한 반응기 증기 오버헤드에 보고하기에 충분히 휘발성인 적합한 유기 액체 희석 용매의 선정, 하지만 에틸렌에 비해 충분히 무거운 비등요구되는 압축 온도를 증가시키는 것은 중요하다. 따라서, 바람직하게는, 벌크 액체상(14)에서 적합한 작동 조건 및 적합한 유기 액체 희석 용매의 농도를 선택함으로써, 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매 혼합물의 이슬점 온도를 충분히 높게 상승시키는 것이 가능하다. 바람직하게는, 10℃ 내지 30℃의 순서로 이슬점 온도, 심지어 수소가 존재해도, 압축기 기반 냉각 시스템 또는 이단 흡수 냉각 시스템 대신 단일 단계 흡수 냉각 시스템인 벌크 액체상(14) 위의 헤드 공간으로부터 배출된 기체 성분을 냉각시키는 것이 가능하다. 이와 같이, 냉각의 자본 비용 및 운용 비용이 상당히 감소될 수 있다.

[0355] 시뮬레이션 결과는 본 발명의 공정에서 사용되는 유기 액체 희석 용매가 반응기 압력 40~50기압 범위 및 반응기 온도 50~70℃에서 증기 오버헤드 흐름의 20~35%를 포함할 수 있음을 보여준다. 이러한 구성 요소의 존재는 가능한 증기 오버헤드의 원하는 압축 온도를 얻도록 반응기 압력을 조작한다. 이 점을 설명하기 위해, 표 1은 에틸렌/에탄/유기 액체 희석 용매 흐름의 압축 온도에서 0.5바의 수소 추가 없는 본 발명의 공정에서 잠재적으로 유용한 유기 액체 희석 용매의 농도 및 압력의 효과를 나타내고, 또한 유기 액체 희석 용매로서 본 발명의 범위를 벗어난 프로판에 대한 비교 정보를 포함한다.

[0356] 표 1 : 각종 유기 액체 희석 용매 농도 및 반응기 압력에서 필요한 압축 온도

반응기 오버헤드 내에 희석 용매의 농도 [질량%]	반응기 압력 [기압]	다양한 희석 용매에 대한 수소 없는 경우의 요구되는 압축 온도 [°C]				
		희석 용매 없음	프로판	이소부탄	이소펜탄	네오펜탄
15	40	-1.2	5.7	5.4	4.5	4.6
	45	3.9	11.7	11.5	10.6	10.7
	50	8.8	19.8	17.6	16.5	16.7
	55	-	25.1	21.7	22.7	21.2
20	40	-1.2	8.2	7.9	6.5	6.8
	45	3.9	14.4	14.2	12.8	13.1
	50	8.8	20.5	20.5	18.9	19.4
	55	-	29.0	26.3	25.0	25.7
25	40	-1.2	10.9	10.5	8.7	9.1
	45	3.9	17.4	17.1	15.2	15.7
	50	8.8	23.7	23.7	21.5	22.2
	55	-	33.1	30.4	27.8	28.8
		다양한 희석 용매에 대한 0.5기압의 부분압 수소에 대한 요구되는 압축 온도 [°C]				
		희석 용매 없음	프로판	이소부탄	이소펜탄	네오펜탄
15	40	-10.9	-6.8	-7.3	-9.8	-8.4
	45	-2.0	3.1	3.0	0.9	1.9

[0357]

	50	5.2	11.3	11.5	9.3	10.2
	55	1.7	21.3	19.3	16.8	17.9
20	40	-10.9	-4.4	-6.0	-9.0	-7.0
	45	-2.0	6.1	4.8	2.1	3.6
	50	5.2	14.7	13.7	10.9	12.3
	55	1.7	26.7	21.8	18.8	20.3
25	40	-10.9	-2.2	-4.4	-8.2	-5.6
	45	-2.0	8.6	6.8	3.3	5.4
	50	5.2	17.5	16.1	12.6	14.5
	55	1.7	24.7	24.5	20.8	22.8

[0358]

[0359] 따라서, 표 1에 설명된 바와 같이, 45~55기압의 전형적인 반응기 작동 압력에 대하여, 부분 압축기(28)에 유입되는 증기에서 25질량% 이하의 유기 액체 희석 용매 농도는 약 3℃ 내지 약 25℃ 범의 내, 심지어 0.5 바의 수

소 분압에서 압축 온도를 허용할 것이다. 부분 압축기(28)에 대한 단일 단계 흡수 냉각 공정를 허용하도록 여전히 요구되는 유기 액체 희석 용매 농도의 하한은 메탄 및 에탄과 같은 부분 압축기(28)에 유입하는 기체 흐름 내 다른 불활성 라이트(lights)의 농도에 의해 자연스럽게 영향을 받게 될 것이다.

[0360] 본 발명의 공정에 의해 채택된 증발 냉각 시스템의 직접적인 비용 절감이 외에 적합한 유기 액체 희석 용매가 벌크 액체상(14)의 증발 냉각을 돕기 위해 사용되는 경우(즉 압축기 기반 냉동 장치 대신 압축기(28)에 대한 단일 단계 흡수 냉각 공정를 사용하는 가능성), 표 2에 나타낸 바와 같이, 테트라머화 올레핀 생성물 중 에틸렌 또는 높은 끓는점의 지방족 희석 용매(즉, 63℃ 이상 정상 끓는점을 갖는 희석 용매)와 비교하여 유기 액체 희석 용매 중 에틸렌의 높은 용해도(즉, -20℃와 63℃ 사이에서 정상 끓는점을 갖는 희석 용매)는 간접적인 효과다.

[0361] 표 2 : Peng-Robinson 방정식을 사용하여 60℃, 다양한 압력에서 다양한 유기 액체 희석 용매 및 1-옥텐의 시뮬레이션된 에틸렌 용해도

압력(기압)	프로판%	이소부탄%	이소펜탄%	네오펜탄%	이소옥탄%	1-옥텐%
40	21.1	28.0	26.8	27.4	18.5	17.3
45	27.3	33.0	31.3	32.3	21.7	20.2
50	34.0	39.0	36.2	37.6	25.1	23.2

[0362]

[0363] 표 2에 나타낸 바와 같이, 유기 액체 희석 용매 비율에 대한 동일한 올리고머 생성물에 있어서, 반응기 벌크 액체상(14) 중 코노모머 농도에 대한 에틸렌 농도의 비는 본 발명의 공정에서 사용되는 유기 액체 희석 용매에 대해 더 높다. 따라서, 공단량체 생성물의 일정한 생산에 있어서, 이차 생성물의 형성 속도는 낮아진다. 이것은 필요한 냉각의 양의 감소는 주어진 공단량체 생산율을 위해 제거해야 반응기 열이 전반적인 낮아지는 결과를 초래한다. 또한 그것은 공급 에틸렌의 큰 분율이 높은 값의 코모노머 올리고머화 생성물로 변환되도록 허용하고, 낮은 분율이 낮은 값의 이차 혼입 생성물로 변환되도록 허용된다.

[0364] 사용 가능한 종래 기술을 이용하여 본 발명의 당업자는 표 1에 나타낸 바와 같이, 희석제로서 프로판을 사용하도록 유도하여야 한다. 그러나, 표 2의 시뮬레이션 결과 희석제로서 프로판을 사용하는 경우, 반응기 액체상에서 에틸렌의 농도는 이소부탄 및 이소펜탄일때 보다 놀랍게도 낮은 것을 알 수 있다. 또한, 일부 실시 예에서, 여기에 설명되지 않은, 그것은 에탄 축적을 제한하기 위해 반응기로 재순환된 에틸렌/희석제 흐름의 일부를 제거하는 것이 필요할 수 있다. 이러한 시나리오에서, 우선 공정에서 희석제 손실을 최소화하기 위해 증류를 통해 에틸렌 및 에탄으로부터 희석제를 분리하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 시나리오에서, 이소부탄 및 이소펜탄보다 에탄에 가까운 끓는점, 훨씬 더 어려운 분리의 결과를 초래하기 때문에, 희석제로서 프로판을 구현하는 것은 바람직하지 않다.

[0365] 벌크 액체상(14)에서 에틸렌의 증가된 용해도 및 적절한 선택의 결과로서 압축기(28)에 사용될 수 있는 증가된 압축 온도 및 압축기 기반 냉각 시스템에 대한 필요한 에너지 비용으로 유기 액체 희석 용매의 사용의 결합된 시너지 효과는 도 4에서 설명된다.

[0366] 미압축 기체 성분, 즉 기체 생성물 및 일부 기체 불활성 기체는, 기체 제거 라인(34)에 의해 분리기(30)로부터 증기 분율로서 배출된다. 도 1에 나타나지는 않았지만, 공정(10)은 미압축 미반응된 에틸렌 및 기체 퍼지로부터 가능한 미압축된 유기 액체 희석 용매를 회수하기 위해 기체 제거 라인(34)에 의해 배출된 기체 생성물을 처리하는 것을 포함할 수 있다. 일반적으로, 반응기(12)보다 낮은 압력에서 작동하는 적어도 하나의 증류 단계를 포함하는 이러한 처리는, 압축기(28) 또는 반응기(12)로 재순환될 수 있는 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매를 생산한다. 또한, 공정은 에탄 크래커 또는 에탄 크래커 설비의 생성물 워크업 구간에 공급물로서, 에탄을 포함, 제거 라인(34)에서의 기체 성분을 사용하는 것을 포함할 수 있다.

[0367] 물론, 공정(10)은 1-헥센, 1-옥텐, 시클로 C_6 생성물 및 C_{10}+ 생성물 및 촉매 용매와 같은 원하는 성분을 분리하도록 처리 단계(20)로부터 올리고머 생성물을 처리하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 분리는 전형적으로 증류 컬럼에서 일어날 것이며, 또한 처리 단계(20)의 일부를 형성하는 코스일 수 있다.

[0368] 촉매 용매가 1-헥산과 같은 원하는 올리고머 생성물 중 하나라면, 적합한 올리고머 생성물 흐름의 일부는 촉매

메이크업 섹션으로 재순환될 것이다(도시 생략). 촉매 용매가 올리고머 생성물이 아닐 경우, 이는 올리고머 부산물 흐름 중 하나가 일반적으로 나올 것이며, 바람직한 올리고머 생성물로부터의 분리를 용이하게 하기 위해 선택되었다.

[0369] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 공정의 더 복잡한 구체예는 일반적으로 참조 부호에 의해 표시된다(50)(그러나 여전히 임의의 올리고머화 반응 단계의 하류 공정 작업의 내용을 제공하지 않음). 도 2에서, 동일하거나 유사한 부분 또는 특성을 나타내기 위해 가능한 범위에서 도 1에 사용된 바와 같이 동일한 참조 부호를 사용하였다.

[0370] 공정(50)은 두 개의 반응기 12.1와 12.2를 포함한다. 반응기(12.1과 12.2)는 벌크 액체상(14)에 관한 한 직렬이며, 따라서, 액체상 이동 라인(52)은 반응기 (12.1)로부터 반응기(12.2)까지 액체상이 이동하도록 제공된다. 그러나, 압축된 액체 에틸렌 공급에 관한 한, 반응기(12.1과 12.2)는 병렬이어서 액체 에틸렌 공급(유기 액체 희석 용매와 함께)이 반응기 하부에서 반응기(12.1)와 반응기(12.2) 둘다로 라인(32)을 거쳐 유입된다.

[0371] 액체상은 액체상 배출 라인(18)에 의해 배출되기 전에, 액체상 이동 라인(52)에 의해 반응기(12.1)로부터 반응기(12.2)로 이동된다(여기서 이동에 대한 추진력은 반응기 12.1과 12.2 사이의 압력차에 의해 제공된다). 그러나, 기체 에틸렌 공급 라인(54)에 의해 도입되는 재순환 압축된 액체 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매 및 프레시 에틸렌 공급은 반응기(12.1과 12.2) 하부로 액체 에틸렌 재순환 라인(32)에 의해 병렬로 공급된다.

[0372] 도 2에 도시되지 않았지만, 공정(50)은 자연스럽게 액체상 배출 라인(18)에 의해 배출된 액체상에서 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매를 회수하도록 처리 단계 (20)와 같은, 처리 단계를 포함할 뿐만 아니라, 회수 및 재순환 촉매 용매(필요한 경우)를 위한 처리 단계, 원한다면, 기체 제거 라인(34)에 의해 배출된 기체 생성물로부터 미반응 에틸렌 및 압축되지 않은 유기 액체 희석 용매를 회수하기 위한 처리 단계를 포함한다.

[0373] 나타낸 바와 같이, 공정(10, 50)과 같은 적합한 증발 냉각 매체를 사용하는 버블 컬럼의 경우에, 즉 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매의 혼합, 벌크 액체상(14)에서 배출된 대량의 기체 성분을 압축하기 위한 저비용 냉각 공정의 사용은 도시한 바와 같이 탄화수소 올리고머화를 위한 종래 공정와 비교하여 공정(10, 50)에 상당한 자본 및 운영 비용 이점을 제공하는 것이 가능하다.

[0374] 도 3을 참조하면, 탄화수소의 올리고머화를 위한 적어도 하나의 공단량체 생성물을 형성하는 본 발명에 따른 공정의 다른 구체예는 참조 번호(100)에 의해 나타내고 일반적으로 표시된다.

[0375] 도 3은 공정 작업 주변에 대한 더 많은 정보를 제공하고, 에틸렌이 테트라머화 및/또는 삼합체화되는 반응기의 다운 흐름을 제공한다. 도 3에서, 올리고머화 반응기(102)는 참조 부호(102)로 표시된다. 전술한 바와 같이, 반응기(12)는 반응기(12) 또는 반응기(12.1, 12.2)와 동일하거나 유사할 수 있다는 것을 이해해야한다. 그러나, 도 3에서, 반응기(102)에 관한 한 반응기(102)로부터 벌크 액체상 또는 액체 생성물을 중간 압력 플래시 용기(106)로 공급하는 유체 라인(104)에 의해 배출됨을 나타내는 것을 제외하고 실질적으로 상세한 내용은 제공되지 않는다.

[0376] 증기 오버헤드 흐름 라인(108)은 중간 압력 플래시 용기(106)로부터 이어지고 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)으로 공급된다. 중간 압력 플래시 용기(106)로부터 액체 하부 흐름 라인(112)은 벌크 액체상 배출 라인(104)과 합류한 결과 중간 압력 플래시 용기(106)로 되돌아오기 전에 펌프(114)와 증기 히터(116)를 통과한다.

[0377] 저압 플래시 용기 공급 라인(118)은 증기 히터(116)의 하류 액체 하부 흐름 라인(112)으로부터 분리되어 저압 플래시 용기(122)로 공급되도록 히터(120)를 통과한다.

[0378] 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)에는 부분 압축기 시스템(124)(두 축합 단계를 포함할 수 있다), 역류 드럼(126) 및 펌프(128)가 제공된다. 에틸렌 증기 재순환 라인(130)은 부분 압축기(124)를 떠나 반응기로 되돌아온다. 역류 라인(132)은 역류 드럼(126)을 떠나 펌프(128)를 통과한다. 증가된 압력 역류 라인(155)은 펌프(128)로부터 에틸렌 회수 증류 컬럼으로 이어진다. 증가된 압력 역류 라인(155)는 반응기(102)로 되돌아가는 유체 라인(157)으로 분기할 수 있다. 대안으로 유체 라인(157)은 역류 라인(132)을 분기할 수 있다.

[0379] 에틸렌 배출 증류 컬럼(110)으로부터 하부 흐름 라인(134)은 일반적으로 참조 번호 136으로 나타낸 생성물 워크업 섹션으로 공급된다. 라인 138로 나타낸 하나 이상의 올레핀 생성물 라인은 생성물 워크업 섹션(136)으로부터 이어진다. 또한, 생성물 워크업 섹션(136)에는 증기 제거 라인(144)이 제공된다.

[0380] 저압 플래시 용기(122)에는 중합체 하부 라인(140), 오버헤드 증기 라인 (142) 및 부분 압축 시스템(143)이 제공된다(대신 전체 압축기 시스템이 될 수 있으며, 이는 하나 이상의 축합 단계를 더 포함할 수 있다). 부분적으

로 압축된 증기 라인(145)은 부분 압축 시스템(143)으로부터 분리기(147)로 이어진다. 분리기(147)로부터 오버헤드 증기 라인(149)은 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)으로부터 하부 흐름 라인(134)과 연결된다. 분리기(147)로부터 액체 라인(151)은 펌프(153)를 통해 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)으로 진행한다. 액체 라인(151)은 에틸렌 회수 증류 컬럼(110) 자체와 연결할 수 있고, 또한 부분 압축 시스템(124)와 연결할 수도 있다(도시 생략). 결국은 반응기(102)로 재순환될 수 있도록 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)의 작동 압력에서 유기 액체 희석 용매 및 에틸렌의 회수를 허용하기 때문에 본 발명의 공정에서 본 구체예는 중요하다.

[0381] 반응기(12) 또는 반응기(12.1, 12.2)를 참조하여 전술한 바와 같이, 공정(100)에서, 유기 액체 희석 용매 및 촉매의 존재하에 에틸렌은 반응기(102)에서 테트라머화되어 적어도 하나의 촉매 용매에 용해된다. 따라서 전술한 바와 같이 일반적으로 약 60℃의 온도 약 45기압의 압력에서 반응기(12)는 일반적으로 벌크 액체상 또는 액체 생성물을 포함한다. 벌크 액체상, 에틸렌, 올리고머 생성물, 용해된 촉매 시스템, 유기 액체 희석 용매 및 바람직하지 않은 부반응에 의해 형성된 중합체 고체 소량의 혼합물의 형태로, 벌크 액체상 배출 라인(104)에 의해 배출되고 중간 압력 플래시 용기(106)로 들어간다. 중간 압력 플래시 용기(106)으로부터 액체 하부 흐름 라인(112)로 가열된 액체 하부 흐름과 접촉한 결과, 중간 압력 플래시 용기(106)로 들어가기 전에 배출된 벌크 액체상은 약 167℃의 온도로 가열된다.

[0382] 중간 압력 플래시 용기(106)에서, 벌크 액체상 배출 라인(104)에서 가열된 벌크 액체상은 30기압 미만, 예를 들어 약 25기압의 압력에서 플래시되어 증기 오버헤드 흐름 라인(108)에 의해 배출되는 주로 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매 및 코모노머 생성물을 포함하는 증기 오버헤드 흐름 및 액체 하부 흐름 라인(112)에 의해 배출된 액체 하부 흐름을 생산한다. 액체 하부 흐름은 주로 중합체 고체 및 일부 코모노머 생성물 및 유기 액체 희석 용매(및 일부 에틸렌)를 포함하고 스팀 히터(116)를 통과하기 전에 액체 하부 흐름 라인(112)에서 액체 하부 흐름 온도가 190℃ 이상, 예를 들어 약 200℃로 상승되도록 반응기(102)의 작동 압력보다 높은 압력으로 펌핑된다.

[0383] 상술한 바와 같이, 스팀 히터(116)에서 나오는 액체 하부 흐름 라인(112)에서 일부의 액체 하부 흐름은 벌크 액체상 배출 라인(104)으로 되돌아가서 배출된 벌크 액체상을 가열한다. 또 다른 일부는 저압 플래시 용기(122)로 공급되기 전에 약 265℃의 온도로 가열되는 히터(120)를 거쳐 저압 플래시 용기 공급 라인(118)에 의해 공급된다. 저압 플래시 용기(122)는 약 10기압 미만, 예를 들면 약 4.5기압의 압력에서 작동하고 오버헤드 증기 라인(142)에 의해 배출된 오버헤드 증기 흐름(일부 에틸렌 및 기화된 유기 액체 희석 용매과 함께 대부분 코모노머 생성물을 포함한다)및 중합체 하부 라인(140)에 의해 배출된 농축된 중합체 흐름을 내보낸다. 중합체 하부 라인(140)에서 농축된 중합체 흐름은 반응기(102)에서 형성된 고체 중합체 부산물의 대부분을 포함한다.

[0384] 중압 플래시 용기(106)로부터 증기 오버헤드 흐름 라인(108)의 증기 오버헤드 흐름은 일반적으로 참조 번호 150에 의해 나타나는 선택적 열 통합 열교환기를 통과하고, 여기서 증기 오버헤드 흐름이 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)으로 들어가기 전에, 열은 증기 오버헤드 흐름 라인(108)에서 증기 오버헤드 흐름으로부터 제거될 수 있다. 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)에서, 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매는 종래 방식으로 압력에서 회수된다. 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)으로부터 증기 오버헤드 흐름은 부분 압축기 시스템(124)에서 종래 방식으로 부분적으로 압축되고, 역류 드럼(126), 역류 라인(132) 및 펌프(128)에 의해 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)으로 다시 환류한다. 에틸렌 및 유기 희석 용매 증기 흐름은 부분 압축 시스템(124)으로부터 배출되고 에틸렌 증기 재순환 라인(130)에 의해 반응기(102)로 다시 재순환된다. 전형적으로 증기 에틸렌 및 희석 용매 흐름은 올리고머화 반응기(102)의 압력을 증가시키도록 압축되고, 하나 이상의 가드 베드로 정제된 다음, 재순환 에틸렌 및 희석 용매가 액체 혼합물로서 반응기(102)로 되돌아 오기 전에, 도 2에 나타낸 부분 압축기(28)와 같은 부분 또는 완전 압축기에서 반응기(102)의 기체 오버헤드 흐름과 함께 압축된다. 에틸렌 및 유기 희석 용매를 포함하는 에틸렌 증류 컬럼(110)의 환류의 일부는 유체 라인(157)에 의해 분리되고 반응기(102)로 되돌아온다. 전형적으로 에틸렌 및 유기 희석 용매를 포함하는 유체 라인(157) 내의 액체 흐름의 압력은 편리하게 펌프(128)에 의해 반응기 압력을 증가시킨다. 대안으로, 유체 라인(157)에 추가 펌프(도시 생략)는 압력을 증가시키는데 사용된다. 알 수 있는 바와 같이, 재순환하기 위해 그것을 압축하는 대신 반응기(102)로 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매의 일부를 펌핑하는 것이 상당한 운영 및 비용 절감에 이르게 한다. 일반적으로 반응기(102)로 되돌아가기 전에, 유체 라인(157)의 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매는 하나 이상의 가드베드(예를 들면 촉매 킬 에이전트를 제거하기 위해)에서 정제된다.

[0385] 반응기(102)에서 생성된 공단량체 생성물의 대부분을 포함하는 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)으로부터 하부 흐름은 하부 흐름 라인(134)에 의해 배출되고 생성물 워크-업 섹션(136)에 공급된다. 생성물 워크업 섹션(136)은 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)보다 낮은 압력에서 작동되고, 전형적으로 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 증류에 의한 복수의 올레핀 생성물 흐름(유체 라인(138)으로 표시되는)을 생성한다. 일반적으로, 생성물 워크업 섹션(136)은 증

기 제거 라인(144)을 통해 정화되는 증기 퍼지를 생성한다.

[0386] 도 3에 나타낸 본 발명의 공정의 구체예에서, 분리기(147)로부터 오버헤드 증기 라인(149)에 오버헤드 증기 흐름은 생성물 워크업 섹션(136)에 공급되기 전에 에틸렌 회수 증류 컬럼(110)으로부터 라인(134)에 하부 흐름과 결합된다.

[0387] 무거운 비등 지방족 용매를 이소부탄, 네오펜탄 또는 이소펜탄과 같은 유기 액체 희석 용매로 대체하는 장점은 명백하다. 이들 생성물의 높은 휘발성으로 인해, 플래시 드럼(106 및 122)은 요구되는 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매 회수(라인130) 또는 중합체 용액 농도(라인 140)를 달성하기 위해 높은 압력 또는 낮은 온도에서 작동될 수 있다. 표 3에 나타낸 바와 같이, 펌프(114)와 스팀 히터(116)를 통해 결합된 에너지 입력은 따라서 상당히 감소될 수 있다.

[0388] 표 3 : 일정 공단량체 생산을 위한 중합체 분리 및 에틸렌 재순환 섹션에 선택된 희석 용매의 영향 흐름도

	이소-옥탄	프로판	이소부탄	이소펜탄
반응기 생성물에서의 희석 [질량%]	50	50	50	50
압력 프래시 드럼 106 [기압]	15	30	29	20
온도 프래시 드럼 106 [°C]	190	160	160	160
듀티 펌프 114 [kW]	1200	248	256	344
듀티 증기 히터 116 [MW]	4.64	5.0	5.1	5.1
듀티 히더 120 [MW]	420	262	275	322
온도 프래시 드럼 122 [°C]		186	188	190
에틸렌 컬럼 110 오버헤드 압력 [기압]	12.5	12.5	12.5	12.5
에틸렌 컬럼 110 재가열 듀티 [MW]	1.7	1.6	1.9	2.4
에틸렌 컬럼 110 냉각수 압축기 [MW]	2.0	0.1	1.2	3.8
에틸렌 컬럼 110 냉각 압축기 [MW]	0.3	2.3	1.7	0
재사용 냉각기 T	0	12	12	12
재사용 냉각기 듀티	-	0	1.0	0.7
에틸렌 재사용 콤프레서 [kW]	1350	840	650	550

[0389]

[0390] 1-헥센보다 무거운 비등 희석 용매의 경우, 에틸렌 회수 컬럼(110)의 오버 헤드는 에탄 및 메탄과 같은 가벼운 불활성 기체 흔적량을 가진, 주로 에틸렌으로 구성된다. 본 발명의 공정에서 사용되는 유기 액체 희석 용매의 경우에는, 재사용을 위한 에틸렌 회수 컬럼(110)에서 에틸렌과 함께 유기 액체 희석 용매를 회수하는 것이 가능하다. 이와 같이, 에틸렌 회수 컬럼(110)의 오버 헤드는 유기 액체 희석 용매의 유효 농도를 포함하며, 따라서 희석 용매가 컬럼(110)의 하부 흐름(134)에 보고되는 경우보다 높은 압축 온도를 갖는다.

[0391] 유틸리티로서 고압 스팀의 사용을 허용하기 위해 에틸렌 회수 컬럼(110)의 재가열(도시 생략) 온도는 < 230℃로 제한하는 것이 바람직하다. 이것은 컬럼의 작동 압력에서 반드시 상한을 적용한다. 시뮬레이션 결과는 이소부탄, 이소펜탄 및 네오펜탄과 같은 유기 액체 희석 용매에서, 상당한 양의 결합된 유기 액체 희석 용매/에틸렌 재순환이 12℃의 공정 온도, 12.5기압 만큼 낮은 에틸렌 컬럼(110) 작동 압력에서 압축될 수 있음을 나타낸다. 이는 상당한 양의 결합된 재순환 에틸렌/유기 액체 희석 용매 흐름이 흡착/탈착형 냉각 시스템을 사용하여 압축될 수 있다는 것을 의미한다. 알 수 있는 바와 같이, 이 재순환을 압축시키는 장점은 더 비싼 압축기 대신 펌프에 의해 반응기 압력을 높일 수 있다는 점이다.

[0392] 재압축 업무에서 결합된 유기 액체 희석 용매/에틸렌 흐름의 영향은 표 3에 도시된다. 놀랍게도, 시뮬레이션은 컬럼(110)에서 반응기(102)로 증기 재순환 흐름의 전체 유속이 결합된 에틸렌/유기 액체 희석 용매 흐름의 경우 증가할지라도, 이소부탄, 이소펜탄 또는 네오펜탄의 유닛을 압축하는데 필요한 에너지는 에틸렌의 동일한 유닛을 압축하는데 필요한 에너지보다 더 낮은 만큼 요구되는 재압축 업무는 감소될 수 있다.

[0393] 유기 액체 희석 용매로서 프로판의 경우, 12.5기압 미만의 압력에 대한 결합된 저비점(low-boiling) 유기 액체

희석 용매/에틸렌 재순환 흐름의 상당한 압축을 달성하기 위해 11℃보다 낮은 온도가 요구되는데, 즉, 프로판은 이소부탄, 네오펜탄 및 이소부탄과 같은 -20℃ 이상 정상 끓는점을 갖는 유기 액체 희석 용매처럼 재압축 절감에 대하여 많은 장점을 제공하지 않는다.

[0394] 1-헥센과 1-옥텐 사이 유기 액체 희석 용매 끓는점의 경우, 토핑(topping)/테일링(tailing) 증류 순서는 재순환을 위한 유기 액체 희석 용매를 분리하기 위해 필요하다. 이러한 분리는 두개의 컬럼 또는 결합된 부분(분할된-벽) 증류 컬럼에서 달성될 수 있다. 이 경우에 주요 성분 분리는 중간 끓는점(intermediate-boiling) 유기 액체 희석 용매/1-옥텐 및 C_6 사이클릭 및 1-헥센/중간 끓는점 유기 액체 희석 용매일 것이다.

[0395] 공정(100)의 컬럼(110)의 경우와 같이, 유기 액체 희석 용매가 에틸렌 회수 컬럼에서 회수된다면, 하나의 컬럼은 생성물 워크업 섹션(136)로부터 제거될 수 있다. 또한, 상기 주요 성분 분리는 주요 성분 분리 C_6 사이클릭 및 1-헥센/1-옥텐에 의해 대체된다.

[0396] 이러한 분리는, 중간 끓는점 유기 액체 희석 용매의 경우에 필요한 모든 분리보다 간단하며, 즉 생성물 워크업 섹션(136)으로부터 증류 컬럼을 제거할 뿐만 아니라 증류 컬럼은 제거된 두 개의 컬럼 중 더 크고, 더 높은 1-옥텐 회수는 동일한 수의 이론적 단계 및 비교 에너지 입력에 대하여 나머지 컬럼에서 달성될 수 있다.

[0397] 상술한 점을 설명하기 위해, 테트라머화 생성물로부터, 중간 끓는점 유기 액체 희석 용매, 이소옥탄의 분리를 위한 두 컬럼 시퀀스(sequence)에 대해 얻어진 시뮬레이션 결과는 표 4의 1-옥텐으로부터 1-헥센/C_6 사이클릭의 분리로부터 얻은 것과 비교된다.

[0398] 표 4 : 본 발명의 공정와 같이 중간- 및 유기 액체 희석 용매로 C8+ 및 C6 생성물 분율을 생산하기 위한 생성물 워크업 섹션에서 필요한 증류 용량의 비교

	희석 용매로서 이소옥탄	본 발명의 공정의 경우로서의 유기 액체 희석 용매 경우
컬럼 1	C8/희석 용매 스플리터	-
이론 단계	43	-
재가열 듀티 [MW]	5.6	-
직경 [m]	2.4	-
컬럼 2	C6/희석 용매 스플리터	C6/C8 스플리터
이론 단계	30	30
재가열 듀티 [MW]	1.7	1.4
직경 [m]	1.4	1.5
1-옥텐 회수	<99%	>99%

[0399]

[0400] **실시예 1**

[0401] 희석 선별(screening) 연구는 시뮬레이션에 의해 수행된다. 이소부탄, 이소펜탄, 네오펜탄 및 시클로펜탄은 1-헥센에서 분리의 용이성을 위해 선별되었다. 상기 선별 연구에서, 45기압, 60℃에서 전형적인 에틸렌 테트라머화 반응 및 에틸렌 없는 액체상에서 50%의 유기 액체 희석 용매 농도가 시뮬레이션 된다. 시뮬레이션에서, 반응기의 액체 생성물은 중합체 분리 블록으로 경로된다. 중합체 없는 생성물은 11기압의 압력에서 작동하도록 시뮬레이션된 증류 컬럼으로 경로된다. 상기 칼럼에서, 유기 액체 희석 용매 및 에틸렌은 재순환에 대한 오버 헤드로 테트라머화 반응기에 회수된다. 컬럼의 비교적 높은 작동 압력은 테트라머화 반응기로 재순환의 압축 요건을 감소시키기 위해 실용적으로 높은 압력에서 에틸렌을 회수하기 위해 지정된다.

[0402] 선별 연구에 있어서, 에틸렌/희석 용매 회수 증류 컬럼에 공급은 실제 유기 액체 희석 용매 존재하에서 일정하게 떨어져 유지된다. 공급 온도, 공급 유속(시간당 44톤), 압력 프로파일 및 컬럼(50 단계)의 이론적 단계의 수는 일정하게 유지된다. 공급 흐름에서 유기 액체 희석 용매의 농도뿐만 아니라 테트라머화 생성물의 농도도 일정하게 유지된다. 각 유기 액체 희석 용매에 있어서, 공급점(feed point)은 최적화된다. 증류 컬럼의 중요 성분 분리는 유기 액체 희석 용매(오버헤드에서 보고)와 1-헥센(하부 생성물에서 보고) 사이다. 상기 증류 컬럼의 다운 흐름, 1-헥센은 남은 테트라머화 생성물 슬레이트 중 가장 가벼운 비등 성분이다. 이와 같이, 추가 정제 단

계가 희석 용매/1-헥센 분리 하류에 대해서 추가로 특별히 수행되지 않는다면, 에틸렌/희석 용매 회수 증류 컬럼의 하부 생성물에 대한 유기 액체 희석 용매 보고는 1-헥센 최종 생성물에 보고될 것이다. 요구되는 헥센 최종 생성물 사양을 만족시키기 위해서, 유기 액체 희석 용매 < 0.4kg/h의 유속은 에틸렌/희석 용매 회수 증류 컬럼 하부 생성물에서 요구된다.

[0403] 시뮬레이션에서, 재가열 업무와 증류 컬럼의 오버헤드 유속은 유기 액체 희석 용매 및 1-헥센 사이의 가능한 최상의 분리를 달성하기 위한 시도로 변화된다. 그 결과는 표 5에 나타낸다.

[0404] 표 5 : 1-헥센보다 낮은 끓는점?의 다양한 형태의 유기 액체 희석 용매에 대한 에틸렌/희석 용매 증류 컬럼에 대해 얻어진 결과

희석	이론 단계	재가열 듀티	하부 생성물에서 희석 용매	반응기로 재사용된 1-헥센	추가 희석 용매/ 요구되는 1-헥센 분리
		[MW]	[kg]	[컬럼으로 주입되는 %]	
이소부탄	50	1.4	<0.1	1.0	No
네오펜탄	50	1.7	<0.1	1.0	No
이소펜탄	50	2.3	0.25	1.6	No
시클로펜탄	50	20	1	60	Yes

[0405]

[0406] 보여진 바와 같이, 1-헥센으로부터 이소부탄, 네오펜탄(2,2-디메틸부탄) 및 이소펜탄의 효과적인 분리는 적당한 재가열 업무에서 달성될 수 있다. 그러나 20MW만큼 높은 재가열 업무에서도, 지정된 증류 압력 또는 이론적 단계의 수에 시클로 펜탄에 있어서 필요한 사양을 달성하는 것은 불가능하다. 시클로펜탄을 희석제로 사용하는 경우, 1-헥센으로부터 시클로펜탄을 분리하도록 증류 컬럼의 하부 흐름이 추가 분리 단계로 요구되어, 자본 및 운영 비용의 증가를 초래할 것이다.

[0407] 상기와 같은 관점에서, 조사된 가벼운 비등점 유기 액체 희석 용매, 이소펜탄, 네오펜탄 및 이소부탄은 에틸렌 테트라머화 공정에서 바람직하다는 결론에 이른다.

[0408] **실시예 2**

[0409] 테트라머화 반응의 시뮬레이션은 PNP 기반 리간드를 위한 운동 모델을 이용하여 수행된다. 구현된 Cr효율은 2.8 MMg prod/g Cr이다. 반응은 48.9바 앱솔루트 및 60℃에서 시뮬레이션된다. 단순화된 흐름도는 도 5에 나타낸다.

[0410] 본 실시예에 있어서, 시뮬레이션된 반응기는 과량의 액체상 에틸렌을 증발시킴으로써 제거되는 반응열을 갖는 보일링 버블 컬럼(boiling bubble column)이다. 증발된 에틸렌은 반응기 용기로 나오고, 반응기 용기로 되돌아오기 전에 반응기 오버 헤드 시스템에서 압축된다. 임의로 압축된 증기는 퍼지(purge)된다. 본 실시예의 목적 중 하나는 퍼지가 최소화되거나 제거될 수 있는 조건하에서 결정된다는 것이다. 시뮬레이션된 반응기 블록 외부에, 결합된 흐름이 반응기 블록에 도입되기 전에, 프래시 공급 에틸렌 및 유기 액체 희석 용매는 재순환된 에틸렌 및 재순환된 유기 액체 희석 용매와 결합된다. 적당한 촉매 용매 중 Cr 촉매는 원하는 1-헥센 및 1-옥텐(알파) 생산율을 생산하기에 충분한 양으로 반응기 블록에 공급된다. 액체는 반응기 블록으로부터 중합체 제거 섹션으로 보내진다(상세한 도시 생략). 몇몇 무거운 반응기 생성물과 함께 중합체 워크업으로 경로된다(도시 생략). 미반응된 희석 용매 및 에틸렌을 포함하는 나머지 반응기 폐수는, 희석 용매 및 에틸렌 오버헤드를 회수하도록 재순환을 위해 증류 컬럼으로 경로된다. 상기 컬럼의 주요 구성 성분 분리는 희석 용매 및 1-헥센 사이다. 희석 용매에 사양은 최종 생성물 1-헥센 사양에 의존하는 하부 생성물로 보고할 수 있다. 조사된 모든 경우에 있어서, 상기 사양은 일정하게 유지된다. 증류 칼럼의 오버헤드로 보고되는 1-헥센은 부가 가치가 낮은 이차 반응 생성물을 형성하도록 반응하는 반응기 일부로 되돌아간다. 이와 같이, 재순환하도록 보고하는 헥센의 양은 조사된 모든 경우에 대해 일정하게 유지되는 값으로 제한된다. 본 실시예의 목적 중 하나는 일정 수의 단계에 대하여 생성물 사양을 달성하기 위해 증류 칼럼에 필요한 재가열 업무를 결정하는 것이다. 에틸렌/희석 용매 오버헤드 생성물을 부분적으로 압축되며, 그 결과 생성된 액체는 반응기 압력까지 다시 펌핑된다. 오버헤드의 미

압축 부분은 반응기 압력까지 다시 압축된다. 본 실시예의 또 다른 목적은 10℃에서 압축할 수 있는 오버헤드의 분율을 결정하는 것이다. 컬럼 오버헤드 압력은 11바에서 일정하게 유지된다. 두 개의 에틸렌/희석 용매 재순환 흐름은 그 다음 프래시 에틸렌과 프래시 희석 용매 피드와 함께 결합되어 반응기로 되돌아온다. 일정하게 유지되는 재순환 에틸렌/희석 용매 흐름(도시하지 않음)을 퍼지 오프한다.

[0411] 도 6 및 7에 도시한 바와 같이, 시뮬레이션에서, 에틸렌 없는 반응기 액체 생성물 중의 유기 액체 희석 용매의 농도는 질량 및 결정된 공정 변수의 수에 의해 0.25에서 0.83까지 변화된다. 시뮬레이션에 있어서, 촉매 용액 중 Cr 촉매 농도는 220질량ppm으로 추정된다. 시뮬레이션된 용매 농도 범위에 대응하는 촉매 용매에 대한 유기 액체 희석 용매 비율은 표 6에 나타낸다.

[0412] 표 6 : 시뮬레이션된 유기 액체 희석 용매:촉매 용매에서 220ppm의 Cr농도를 가정하는 촉매 용매 비율

에틸렌 없는 반응기 액체 생성물에서의 유기 액체 희석 용매 농도 [kg/kg]	유기 액체 희석 용매 : 촉매 용매 질량비 [kg/kg]
0.25	219
0.30	295
0.40	488
0.45	624
0.50	779
0.60	1278
0.70	2076
0.80	3557
0.83	4622

[0413]

[0414] 도 6 및 도 7에서, 다음과 같은 결론이 특히 도출된다:

[0415] 1. 일정한 온도와 압력에 있어서, 증가하는 유기 액체 희석 용매 농도는 증기 오버헤드 중 희석 용매 농도뿐만 아니라 반응기 액체상 중 에틸렌 농도 모두 증가한다. 높은 에틸렌 농도는 높은 알파 선택성 및 높은 활성(즉, 일정한 촉매 효율, 작은 반응기 부피 결과)의 결과에 이르고, 오버헤드 중 높은 희석 용매 농도는 동일한 압축 온도를 유지하는 동안 수용할 수 있는 높은 수소 분압의 결과에 이른다.

[0416] 2. 0.4 질량 분율 이하의 유기 액체 희석 용매 농도에서, 에틸렌의 임계 압력보다 낮은 압력, 10℃에서 제거할 필요없이 수용될 수 있는 최대의 수소 분압은 0.5바 이하이다. 0.5바의 수소 분압을 목표로 하는 경우, 이는 0.4 질량 분율 이상 유기 액체 희석 용매의 농도가 본 실시예에서 바람직함을 의미한다.

[0417] 3. 유기 액체 희석 용매 농도가 높을 수록, 알파 선택성도 높아진다. 0.4 질량 분율 이상인 유기 액체 희석 용매 농도는 85% 이상의 알파 선택성을 유지하기 위해 필요하다.

[0418] 4. 유기 액체 희석 용매 농도의 증가와 함께 총 알파 선택성의 증가는 0.6 질량 분율 이상 유기 액체 희석 용매 농도에서 테이퍼(taper)에 나타난다.

[0419] 5. 재순환을 위한 미반응된 에틸렌 및 희석 용매를 회수하기 위해 필요한 증류 컬럼의 리보일러 듀티는 0.5 질량 분율 이상 유기 액체 희석 용매 농도, 특히 0.6 질량 분율 이상 유기 액체 희석 용매 농도에서 급격히 증가한다. 이는 운영 비용의 증가를 의미한다.

[0420] 실시예 2에 대해 수행되는 시뮬레이션 연구는 주어진 온도 및 압력에서 에틸렌 테트라머기의 작동은 0.25 내지 0.83 질량 분율의 범위에 걸쳐 에틸렌 없는 액체상 중 유기 액체 희석 용매 농도가 가능함을 확인한다. 그러나 0.5바의 원하는 수소 분압 목표를 달성하기 위해, > 0.4 질량 분율의 유기 액체 희석 용매 농도가 요구된다. 선택성에 관하여, 내부 반응기 재순환 압축을 위한 전체적인 능력, 외부 에틸렌/희석 용매 재순환의 최대화 압축 및 에틸렌 없는 액체상에서 0.4 내지 0.6 질량 분율의 유기 액체 희석 용매 농도 하류 장비의 작동 비용은 본

실시예에서 최적이다. 예를 들어, 촉매 용매에서 220ppm의 Cr 촉매 농도를 가정하면, 촉매 용매에 대한 유기 용매 액체 희석 용매 질량 비율은 약 500 내지 1500이 최적인 것을 의미한다.

[0421] 실시예 2의 경우, 추가 연구는 촉매 농도의 효과로 행하였다.

[0422] 실험 데이터는 Cr 촉매 농도의 범위가 가능하다는 것을 보여준다. 또한, Cr촉매 효율이 달성됨에 따라, 목표된 알파 생성물의 생산에 필요한 Cr의 양은 다를 것이다. 따라서, 가능한 실험 데이터에 기초한 분석이 수행되고, 반응기 홀드(hold)에서 최적의 유기 액체 희석 용매 농도에 대한 상기 결론에 이른다고 가정한다. 그 결과는 표 7에 나타낸다.

[0423] 표 7 : 유기 액체 희석 용매의 분석:촉매 용매에서 시연된 Cr 농도의 범위에 대한 촉매 용매 비율

									다양한 경우에서 Cr 염의 제시 농도				희석: 다른 경우에 대한 촉매 용매비			
효 율	알파 생성물의 유니트	탈기 액체의 희석용매농도	총 알파	총 생성물	총 희석 용매		요구되는 총 Cr		케이스 1: Cr(acac)3의 파일럿 농도		케이스 2: 시클로헥산 내 Cr(acac)3의 최대 제시농도		케이스 3: 1-헥센 내 Cr(acac)3의 최대 제시농도		케이스 1: Cr(acac)3의 파일럿 농도		케이스 2: 시클로헥산 내 Cr(acac)3의 최대 제시농도	케이스 3: 1-헥센 내 Cr(acac)3의 최대 제시농도
[MMgPrd/gCr]	mu/h	m/m	%	mu/h	mu/h		mu/h		ppm		ppm		ppm					
2.8	100	0.25	82.7	120.9	40.3		4.31854E-05		11		170		500		10		159	467
2.8	100	0.3	83.5	119.8	51.3		4.27716E-05		11		170		500		13		204	600
2.8	100	0.4	85.1	117.5	78.3		4.19674E-05		11		170		500		**21**		**317**	**933**
2.8	100	0.45	85.8	116.6	95.4		4.1625E-05		11		170		500		**25**		**389**	**1145**
2.8	100	0.5	86.5	115.6	115.6		4.12882E-05		11		170		500		**31**		**476**	**1400**
2.8	100	0.6	87.9	113.8	170.6		4.06306E-05		11		170		500		**46**		**714**	**2100**
2.8	100	0.7	89.1	112.2	261.9		4.00834E-05		11		170		500		72		1111	3267
2.8	100	0.8	90	111.1	444.4		3.96825E-05		11		170		500		123		1904	5600
2.8	100	0.83	90.4	110.6	540.1		3.9507E-05		11		170		500		150		2324	6835

[0424]

[0425] *mu= 질량 단위

[0426] 상기 분석은 15:1만큼 낮은 촉매 용매에 대한 유기 액체 희석 용매 질량 비율이 가능함을 보여준다. 그러나 이러한 낮은 비율은 촉매 용액에서 매우 묽은 촉매 농도에서 달성되고, 실제 촉매의 필요한 유속에 대해 높은 촉매 용액의 양을 의미한다. 그러나 촉매 제조/공급 섹션 장비 크기의 관점으로부터, 촉매 용액은 가능한 농축하는 것이 바람직하다. 그러므로 표 7에 나타내는 촉매 용매에 대한 실시예 효율성을 가정하면, 390과 2100 사이

질량 비율이 바람직하다.

[0427] 물론, 기술적으로 가능한 높은 비율은 촉매 효율을 증가시킴으로써 또는 반응기 체류 시간을 증가시켜 바람직한 유기 액체 희석 용매 농도 범위에 대해 획득 될 수도 있지만,이 방법은 반응기 부피의 증가를 수반하여 추가의 자본 비용을 암시한다.

[0428] 결론적으로, 상기에 기초하여, 유기 액체 희석 용매의 적어도 70질량%인 적어도 하나의 유기 액체 희석 용매를 포함하는 유기 액체 희석 용매의 사용은 1-헥센의 정상 끓는점 이하 정상 끓는점을 갖지만 -20℃ 이상이고, 이소부탄, 이소펜탄 및 네오펜탄 등은 전술한 바와 같이 공정 10, 50, 100에서 다음의 장점이 있다:

[0429] ● 반응기 벌크 액체상 에틸렌 용해도 및 그에 따라 높은 활성 및 감소되는 이차 생성물 형성, 즉, 적은 값의 바람직하지 않은 긴 사슬 생성물이 형성. 이는 반응 혼합물에서 낮은 유기 액체 희석 용매 분율의 사용을 허용할 수 있을 뿐만 아니라 반응기의 크기를 줄일 수 있다.

[0430] ● 이러한 성분으로서 반응기 증기 오버헤드에 대한 증발 냉각을 위한 냉각 시스템에 높은 혼합 압축 온도는 에틸렌보다 무거운 비등점인 반면, 반응기 증기 오버헤드에 보고할 만큼 충분히 휘발성이다. 이는 냉각 비용을 절약하게 한다.

[0431] ● 이러한 유기 액체 희석 용매의 높은 휘발성으로 인해 유기 액체 희석 용매 및 알파 모노머 또는 공단량체 생성물을 분리하도록 적은 에너지 투입.

[0432] ● 유기 액체 희석 용매로서 재압축 비용 감소는 미반응 에틸렌으로 재순환되고, 재순환 흐름의 일부의 압출을 허용한다. 또한, 이소부탄 및 이소펜탄과 같은, 1-헥센의 정상 끓는점 이하, 그러나 -20℃ 이상인 정상 끓는점을 갖는 유기 희석 용매를 압축하기 위하여 에틸렌을 압축하는데 요구되는 것 보다 적은 에너지가 요구된다.

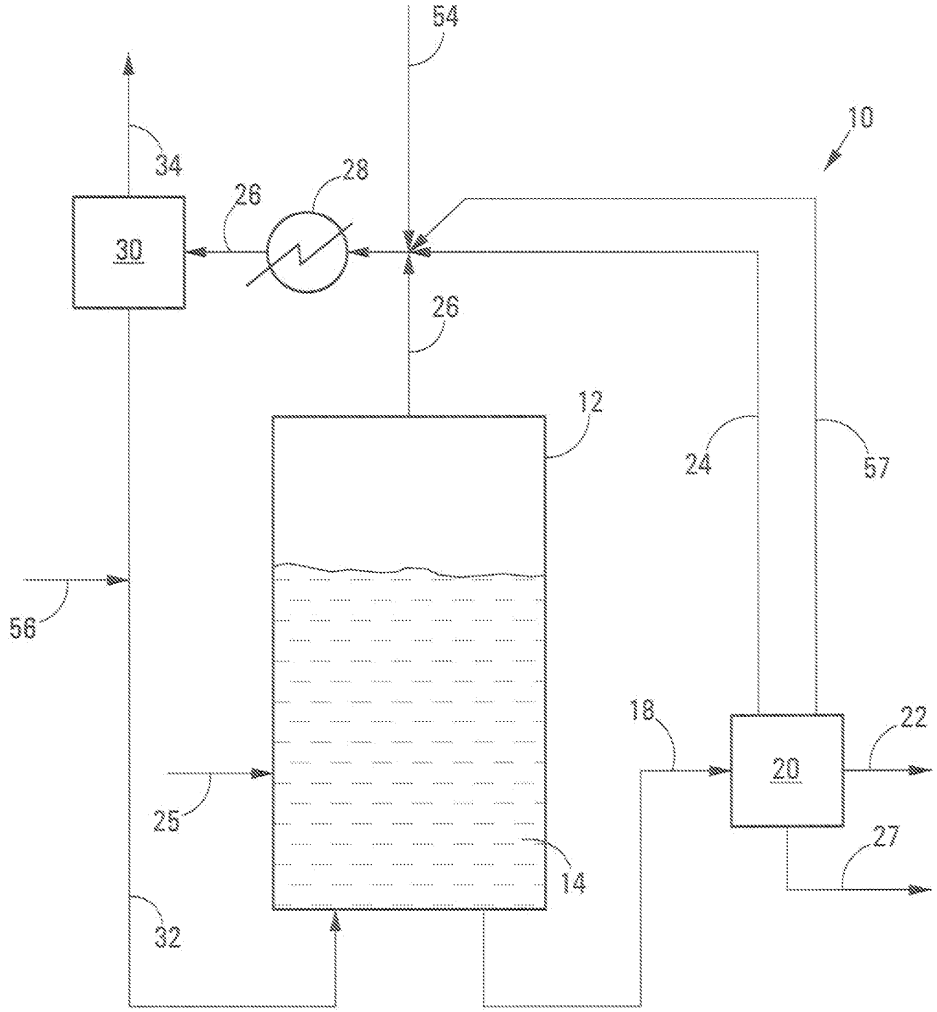
[0433] ● 유기 액체 희석 용매로서 필요한 증류 단계의 감소는 단일 증류 컬럼에서 에틸렌과 함께 회수되고, 추가적인 증류 컬럼 다운 흐름에 대한 필요성을 제거한다.

[0434] ● 1-헥센 및 1-옥텐으로부터 중간 끓는점 유기 액체 희석 용매 사이의 분리로서 요구되는 증류 용량 하부흐름의 감소는 1-옥텐으로부터의 C_6 사이클릭의 비교적 간단한 분리로 대체된다.

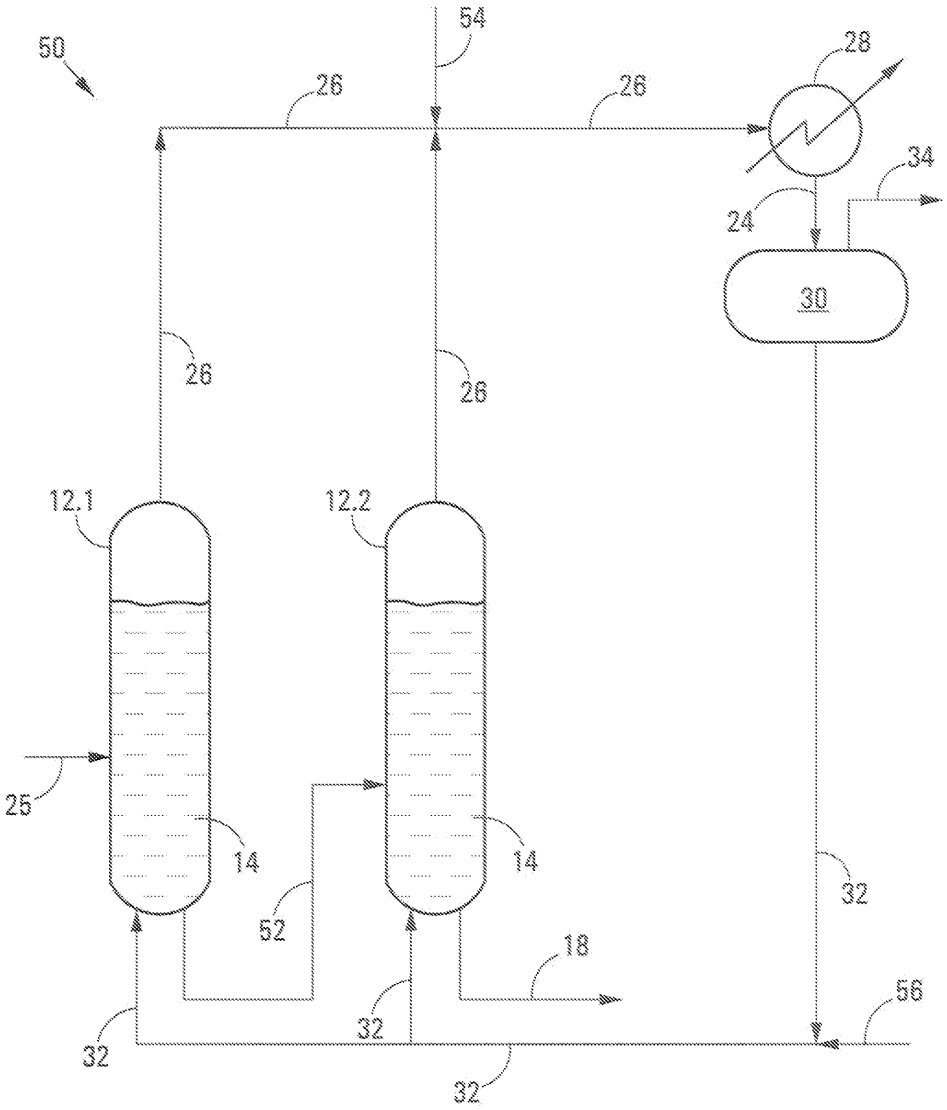
[0435] 본 발명의 공정에서 정의한 바와 같이, 유기 액체 희석 용매를 사용하는 단점은 이런 종류의 용매에서 Cr 촉매의 용해도가 매우 낮은 것으로 나타났다는 것이다. 이와 같이, 분리된 촉매 용매에서의 촉매 시스템 성분은 매우 가용성이고, 이러한 단점을 극복하기 위해 사용되는 유기 액체 희석 용매와 호환된다. 이러한 방법으로, 도시된 바와 같이 본 발명의 공정에서, 촉매 및 유기 액체 희석 용매 모두의 장점이 활용되었고, 촉매 용매에 대한 유기 액체 희석 용매의 정확한 비율이 다음 기준을 만족하도록 유지된다면, 촉매(전형적으로 크롬)가 완전히 용해 확실시되는 충분한 촉매 용매여야 하지만 선택된 유기 액체 희석 용매에서 높은 에틸렌 용해도의 이익에 부정적인 영향을 미치는 범위까지 촉매 용매를 유기 액체 희석 용매로 희석할 만큼 너무 많이는 아니다.

도면

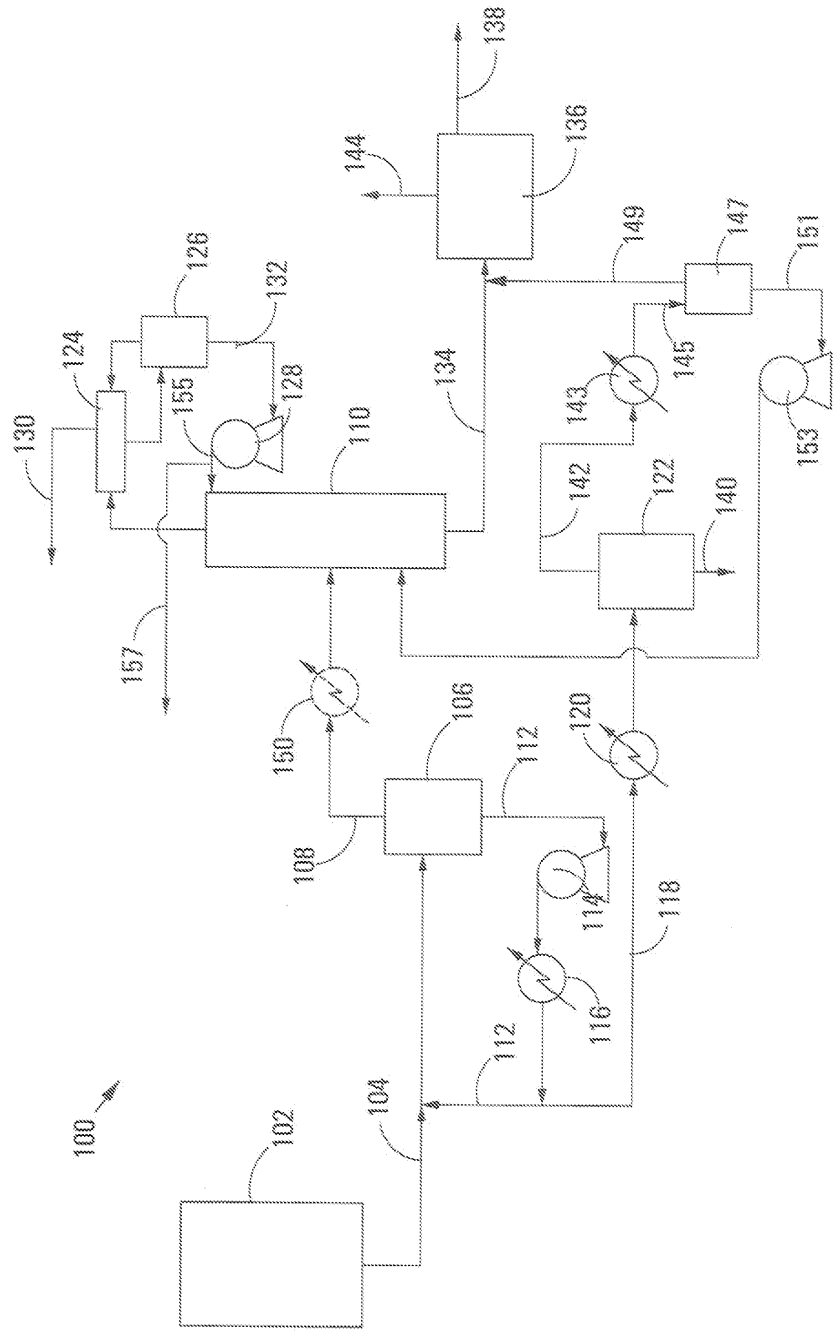
도면1



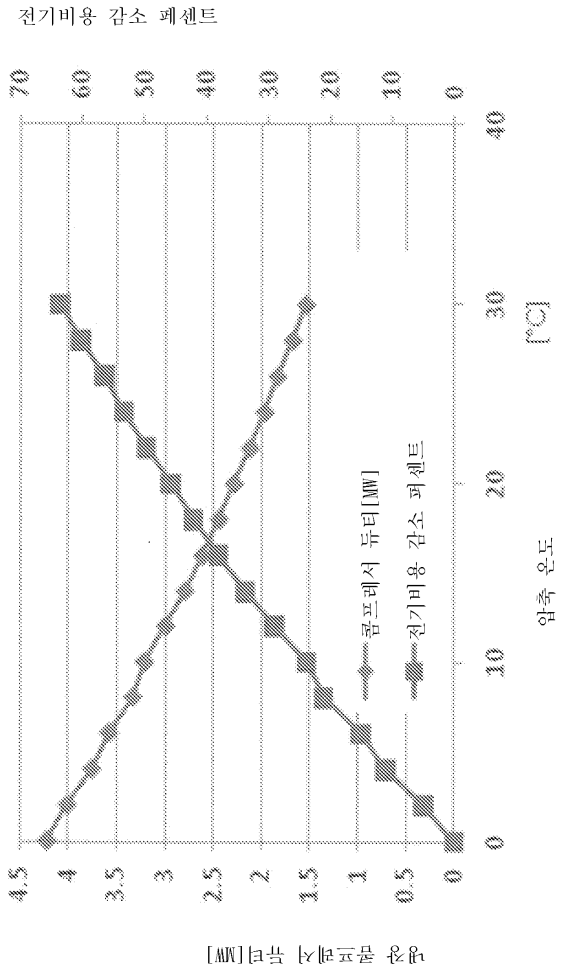
도면2



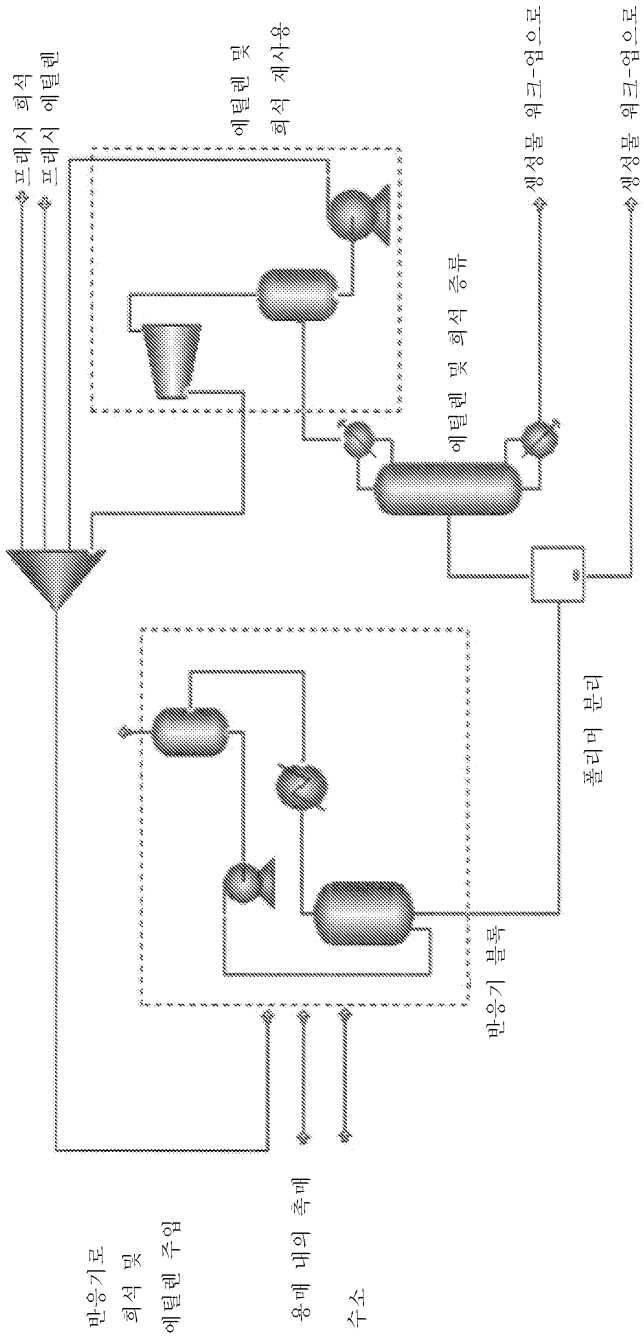
도면3


100
102
104
106
108
110
112
114
116
118
120
122
124
126
128
130
132
134
136
138
140
142
143
144
145
147
149
150
151
153
155
157

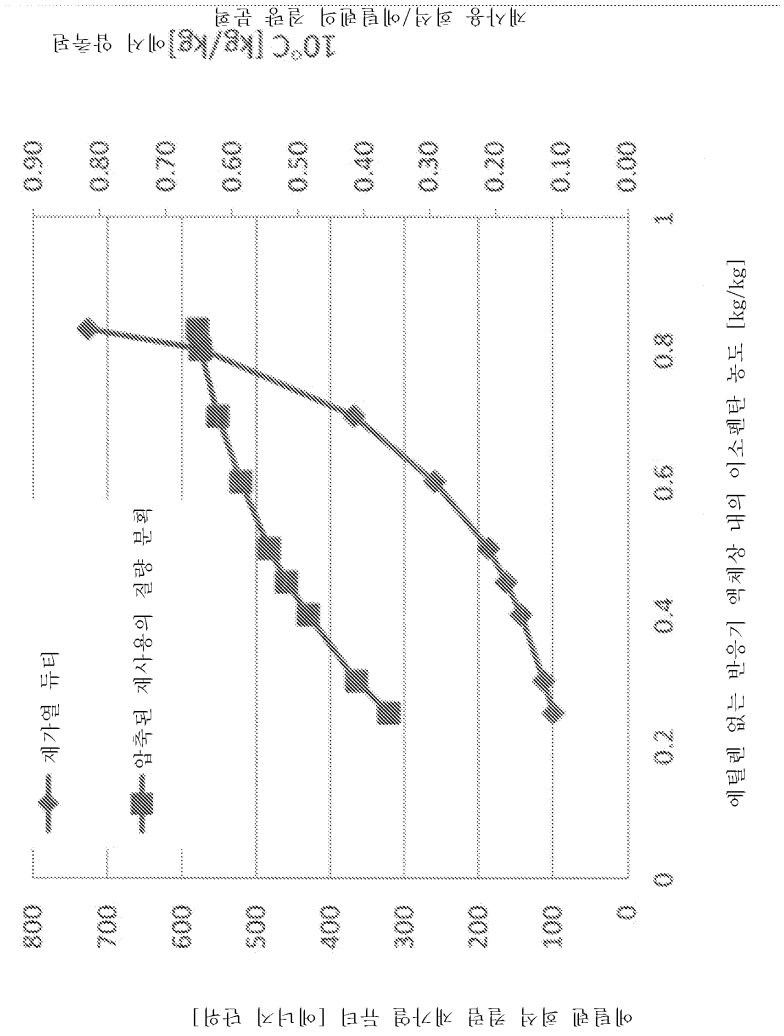
도면4


전기비용 감소 퍼센트
냉장 콤프레서 듀티[MW]
압축 온도 [℃]
콤프레서 듀티[MW]
전기비용 감소 퍼센트
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
0
10
20
30
40
0
10
20
30
40
50
60
70

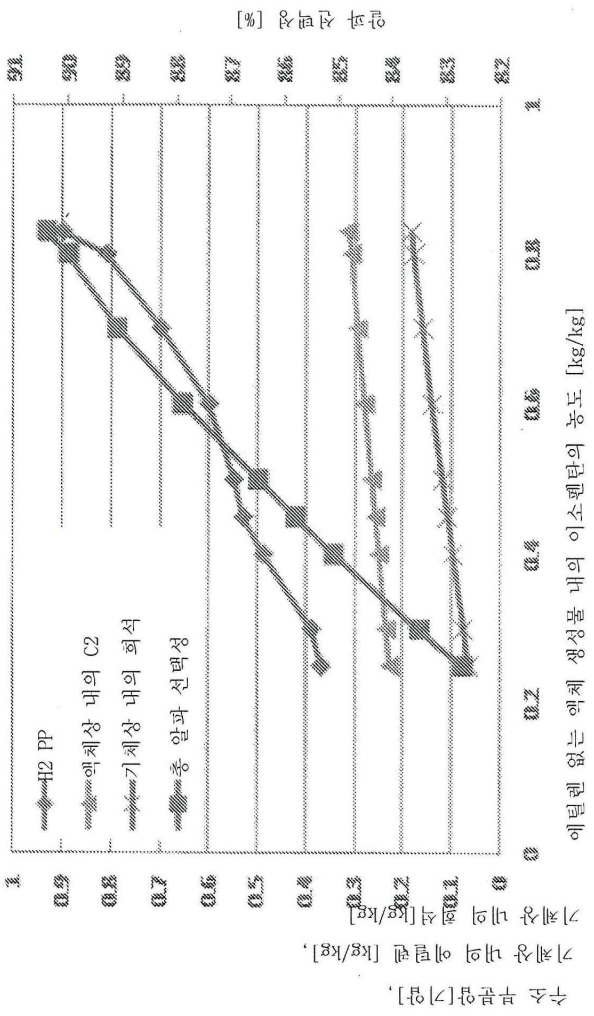
도면5


프레시 희석
프레시 에틸렌
에틸렌 및
희석 재사용
생성물 워크-업으로
생성물 워크-업으로
에틸렌 및 희석 증류
폴리머 분리
반응기 블록
반응기로
희석 및
에틸렌 주입
용매 내의 촉매
수소

도면6


제자열 듀티
압축된 재사용의 질량 분획
에틸렌 회석 질량 재가열 듀티 [에너지 단위]
에틸렌 없는 반응기 액체상 내의 이소펜탄 농도 [kg/kg]
10°C [kg/kg]에서 압축된
재사용 회석/에틸렌의 질량 분획

도면7


알파 선택성 [%]
에틸렌 없는 액체 생성물 내의 이소펜탄의 농도 [kg/kg]
기체상 내의 C2 [kg/kg]
수소 부분압[기압],
기체상 내의 에틸렌 [kg/kg],
H2 PP
액체상 내의 C2
기체상 내의 희석
총 알파 선택성