



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월18일
(11) 등록번호 10-2591168
(24) 등록일자 2023년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 2/08 (2006.01) B01J 19/00 (2018.01)
C07C 11/02 (2006.01) C07C 7/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 2/08 (2013.01)
B01J 19/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0177426
(22) 출원일자 2017년12월21일
심사청구일자 2020년12월07일
(65) 공개번호 10-2018-0073501
(43) 공개일자 2018년07월02일
(30) 우선권주장
16/63.200 2016년12월22일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020050861 A*
US20120142989 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
악상스
프랑스 92500 튀에이-말메종 불바르 플랭클린 루즈멜트, 89
아이에프피 에너지스 누벨
프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와쁘레오 1 & 4
(72) 발명자
부드로 까뜨린
프랑스 78400 샤푸 아브뉴 폴 두메르 8
자노 니콜라
프랑스 92150 쉬렌 튀 오노르 데스띠엔 도르브 7
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 16 항

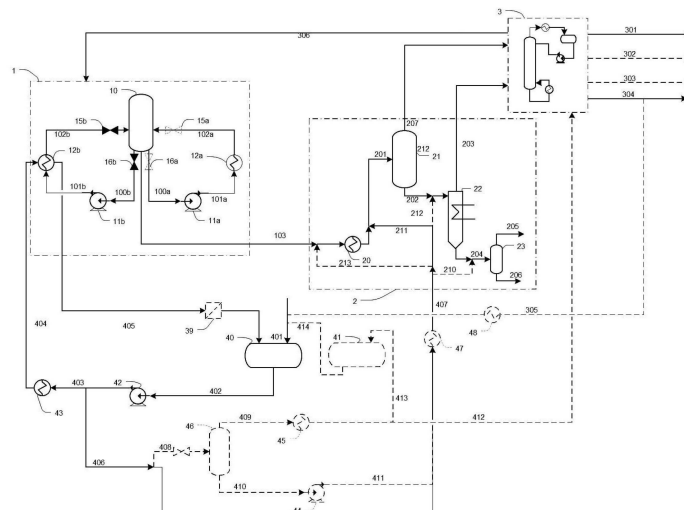
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 세정 장치를 이용한 올레핀의 올리고머화 방법

(57) 요약

본 발명은 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법으로서, 에틸렌의 올리고머화 단계, 촉매의 불활성화 단계, 및 생성물의 분리 단계를 포함하고, 상기 반응기에는 냉각 루프 (100, 101, 102) 가 구비되어 있으며, 상기 루프에 의해 반응 유출물의 적어도 일부가 적어도 2 개의 스위칭 가능한 열 교환기를 통해 이동하고, 상기 열 교환기가 교대로 통합된 세정 장치에 의해 세정되는, 올리고머화 방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07C 11/02 (2013.01)

C07C 7/04 (2013.01)

B01J 2208/00026 (2013.01)

B01J 2219/00054 (2013.01)

Y02P 20/582 (2020.08)

(72) 발명자

리에쥬 사비에

프랑스 75004 파리 뤼 드 라 따세리 8

니테르코른 에띠엔

프랑스 92500 뤼에유-말메종 뤼 뒤 샤프 42

피구리에 제롬

프랑스 92190 피동 루뜨 데 가르드 60

비넬 다니엘-장

프랑스 78130 레 무로 뤼 드 라 꼬루와 베르뜨 4

파브르 프레데릭

프랑스 69005 리옹 뤼 프랑수아 게냉 30

마그나 리오넬

프랑스 69007 리옹 뤼 엠-마들렌 푸르까드 22

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법으로서,

- 촉매, 및 임의로 희석제 존재 하에서, 반응기 (10) 을 포함하는 반응 섹션 (1) 에서의, 에틸렌의 올리고머화 단계,
- 반응 유출물 중에 함유된 촉매의 불활성화 단계,
- 증발 섹션 (2) 에서 수행되는, 반응 유출물 중에 함유된 생성물을 불활성화된 촉매로부터 분리하기 위한 반응 유출물 중에 함유된 생성물의 증발 단계,
- 분리 섹션 (3) 에서의, 반응 유출물 (103) 중에 함유된 생성물의 분리 단계

를 포함하고,

상기 반응기에는 적어도 하나의 냉각 루프 (100a/b, 101a/b, 102a/b) 가 구비되어 있으며, 상기 적어도 하나의 냉각 루프에 의해, 반응 매질이 적어도 하나의 냉각 루프에 연결될 수 있는 적어도 2 개의 스위칭 가능한 열 교환기를 통해 이동하게 되어서, 적어도 하나의 열 교환기가 적어도 하나의 냉각 루프에 작동 연결될 때, 다른 연결되지 않은 열 교환기는 상기 열 교환기를 세정할 수 있는 용매를 루프 내에서 이동시키는 세정 장치에 의해 세정 단계를 거치게 되고, 상기 세정 장치는:

- 세정 용매용 저장 드럼 (40),
- 상기 연결되지 않은 열 교환기 내에 퇴적된 (deposited) 폴리머가 용해되도록 하는 방식으로, 세정 용매를 130℃ 초과 온도 가열하기 위한 열 교환기 (43);
- 상기 세정 용매용 저장 드럼 (40), 세정 용매용의 상기 열 교환기 (43) 과 세정하고자 하는 상기 연결되지 않은 열 교환기 사이에서 상기 세정 장치 내 루프의 세정 용매를 이동시키기 위한 재순환 펌프 (42)

를 포함하는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 세정 장치의 용매 루프로부터 수득된 세정 용매의 적어도 일부 (406) 가 증발 섹션 (2) 에서의 생성물 증발 단계로 보내지는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 반응 유출물 (103) 이 증발 섹션 (2) 에서 기화되는 열 교환기 (20) 에서 이동되는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 분리 섹션 (3) 에서의 분리 단계에서 분리된 미반응된 에틸렌이 반응기로 재순환되는 (스트림 306), 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 열 교환기 (43) 가, 연결되지 않은 열 교환기 내에 퇴적된 폴리머를 용해시키는 방식으로, 세정 용매를 150℃ 초과 온도 가열하는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 충전된 용매 중의 폴리머 및 중질 올리고머의 농도가 세정 용매에 대하여 5 중량% 미만인, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 세정 용매가 포화 탄화수소; 불포화 탄화수소; 방향족 탄화수소; 가솔린, 디젤 또는 케로센 커트; 및 이소파라핀 (단독으로 또는 혼합물로서 사용됨) 으로부터 선택되는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 세정 용매의 적어도 일부가 분리 섹션 (3) 에서의 분리 단계로부터 유래하는 (스트림 305), 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 세정 용매의 적어도 일부가 중질 화합물 분획 및/또는 분리 단계에서 분리된 임의적 회석제로부터 유래하는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 필터 (39) 가 세정 용매의 이동을 위한 루프 (402, 403, 404, 405) 상에서 이용되는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 폴리머가 세정 용매 중에 용해되면, 적어도 하나의 증기상 (409) 및 적어도 하나의 액체상 (410) 을 제조하기 위하여, 충전된 세정 용매의 적어도 일부가 플래시 드럼 (46) 에 의해 감압되고 부분 기화 단계로 향하게 되는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 올리고머화 방법이 에틸렌의 1-부텐으로의 이량체화 방법인, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 올리고머화 방법이 에틸렌의 1-헥센으로의 삼량체화 방법인, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 올리고머화 방법이 에틸렌의 1-옥텐으로의 사량체화 방법인, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법.

청구항 15

- 반응기 (10) 을 포함하는 반응 섹션 (1),
- 반응 유출물의 증발 섹션 (2),
- 분리 섹션 (3)

을 포함하는 설비로서,

상기 반응기에는 적어도 하나의 냉각 루프 (100a/b, 101a/b, 102a/b) 가 구비되어 있으며, 상기 적어도 하나의 냉각 루프에 의해, 적어도 하나의 반응 매질이 적어도 하나의 냉각 루프에 연결될 수 있는 적어도 2 개의 스위칭 가능한 열 교환기를 통해 이동하게 되어서, 적어도 하나의 열 교환기가 적어도 하나의 냉각 루프에 작동 연결될 때, 다른 연결되지 않은 열 교환기는 상기 열 교환기를 세정할 수 있는 용매를 루프 내에서 이동시키는 세정 장치에 의해 세정 단계를 거치게 되고, 상기 세정 장치는:

- 세정 용매용 저장 드럼 (40),
- 상기 연결되지 않은 열 교환기 내에 퇴적된 폴리머가 용해되도록 하는 방식으로, 세정 용매를 130℃ 초

과의 온도로 가열하기 위한 열 교환기 (43);

- 상기 세정 용매용 저장 드럼 (40), 세정 용매용의 상기 열 교환기 (43) 과 세정하고자 하는 상기 연결되지 않은 열 교환기 사이에서 상기 세정 장치 내 루프의 세정 용매를 이동시키기 위한 재순환 펌프 (42)

를 포함하는, 설비.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 세정 장치가 세정 용매의 적어도 일부를 반응 유출물의 증발을 위한 상기 섹션 (2) 로 보내는데 사용될 수 있는 적어도 하나의 도관을 통해 증발 섹션 (2) 에 연결되는, 설비.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에틸렌의 올리고머화 분야에 관한 것이다. 이러한 올리고머화는 폴리에틸렌의 제조 방법에서 공단량체로서 사용되는 알파-올레핀의 제조를 목표로 한다. 올리고머화 반응은 통상적으로 액체상 촉매작용 공정으로 수행된다. 이는 또한 고도로 발열성으로, 열 교환기를 통한 외부 냉각을 필요로 한다. 2차 올리고머화 반응은 매우 장래의 올리고머 및/또는 폴리머의 제조이다. 대부분의 경우, 이러한 폴리머는 막힘(clogging) 을 야기하며; 특히, 이는 열 교환기의 튜브 상에 퇴적된다. 이는 막힌 열 교환기를 분리하고 세정하기 위하여 빈번한 공정의 중단을 필요로 하며, 이는 공정의 효율 및 작동 능력에 유해한 영향을 미치고, 이의 제조 비용에 영향을 미친다.

배경 기술

[0002] 공정의 장비 내 폴리머 퇴적물과 관련된 문제를 완화시키려는 시도는 당업자에게 공지되어 있다. 이러한 시도는 통상적으로, 예를 들어 고압 하에서 물을 프로젝팅함으로써 세정하는 것과 같은 각종 기계적 수단의 사용을 초래하였다. 이러한 방법은, 습기가 이러한 유형의 촉매작용에서 공지된 독(poison) 이기 때문에, 오픈되는 교환기가 요구된다는 단점이 있으며, 또한 교환기가 다시 이용되기 전 이의 강한 건조가 요구된다.

[0003] 폴리에틸렌은 적합한 온도 조건 하에서 대부분의 경질 탄화수소 중에 용해되기 때문에, 용매를 사용한 세정이 가능하다. 따라서, 세정을 위해 작용하는 용매는, 폴리머 및 중질 올리고머 뿐 아니라 촉매 (또는 금속과 같은 촉매로부터 수득된 화합물) 와 함께 충전된다. 결과로서, 이는 한편으로는 폴리머, 중질 올리고머 및 촉매 (또는 촉매로부터 수득된 화합물) 의 분리와 관련된, 및 다른 한편으로는 용매로부터의 장비 비용에 더하여, 용매의 외부 공급이 요구된다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 출원인의 연구는, 공정 중 상기 장비의 세정을 위한 공정의 통합된 사용 또는 사실상 올레핀 올리고머화 유형의 상기 공정에 사용되는 열 교환기로 인해, 장비를 세정하는데 보다 적은 중단을 필요로 하며 보다 효율적인, 에틸렌의 올리고머화를 위한 신규한 방법의 개발로 이어졌다.

[0005] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에서의 사용을 위한 설비에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법으로서,

[0007] - 촉매, 및 임의로 희석제 존재 하에서, 반응기 (10) 을 포함하는 반응 섹션 (1) 에서의, 에틸렌의 올리고머화 단계,

[0008] - 반응 유출물 중에 함유된 촉매의 불활성화(deactivation) 단계,

[0009] - 증발 섹션 (2) 에서 수행되는, 반응 유출물 중에 함유된 생성물을 불활성화된 촉매로부터 분리하기 위한 반응 유출물 중에 함유된 생성물의 증발 단계,

[0010] - 분리 섹션 (3) 에서의, 반응 유출물 (103) 중에 함유된 생성물의 분리 단계

- [0011] 를 포함하고,
- [0012] 상기 반응기에는 적어도 하나의 냉각 루프 (100a/b, 101a/b, 102a/b) 가 구비되어 있으며, 상기 적어도 하나의 냉각 루프에 의해, 반응 매질이 적어도 하나의 냉각 루프에 연결될 수 있는 적어도 2 개의 스위칭 가능한 열 교환기를 통해 이동하게 되어서, 적어도 하나의 열 교환기가 적어도 하나의 냉각 루프에 작동 연결될 때, 다른 연결되지 않은 열 교환기는 상기 열 교환기를 세정할 수 있는 용매를 루프 내에서 이동시키는 세정 장치에 의해 세정 단계를 거치게 되고, 상기 세정 장치는:
- [0013] - 세정 용매용 저장 드럼 (40),
- [0014] - 연결되지 않은 열 교환기 내에 퇴적된 폴리머가 용해되도록 하는 방식으로, 세정 용매를 130℃ 초과 온도로 가열하기 위한 열 교환기 (43);
- [0015] - 용매용 저장 드럼 (40), 용매용의 열 교환기 (43) 과 세정하고자 하는 연결되지 않은 열 교환기 사이에서 세정 장치 내 루프의 세정 용매를 이동시키기 위한 재순환 펌프 (42)
- [0016] 를 포함하는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 방법의 이점 중 하나는, 올리고머화 방법의 수율 및 작동 능력에 해를 끼치지 않으면서, 공정 장비, 특히 이용되는 교환기를 신속하고 효율적으로 세정하는 수단을 제공하는 것이다.
- [0018] 상기 방법의 또 다른 이점은, 특히 공정 그 자체로부터의 세정 용매를 사용함으로써, 수행이 용이하고 공정의 여러 단계와 통합되는 것이다.
- [0019] 본 발명에 따른 방법은 장비 비용 및/또는 생산성의 손실을 최소화하고/하거나, 세정 용매의 소비를 최소화함으로써, 선행 기술의 단점을 극복하는데 사용될 수 있다. 이는, 열 교환기의 벽에 형성 및 퇴적된 폴리머를 탄화수소 용매를 사용하여 용해시킴으로써, 열 교환기를 세정하는데 사용될 수 있다. 이는 또한 중질 올리고머 및/또는 폴리머 및/또는 소비된 촉매로 충전된 세정 용매의 적어도 일부와 올리고머화 섹션으로부터의 유출물을 혼합함으로써, 촉매 불활성화 및 증발 섹션에서의 세정 용매 중에 함유된 중질 올리고머 및/또는 폴리머 및/또는 소비된 촉매의 제거를 통합하는데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1 은, 하나의 열 교환기 (12a) 가 작동하고 다른 하나 (12b) 가 세정 장치로 세정될 때, 본 발명에 따른 세정 장치로 수행되는 공정의 배치 (layout) 를 기재한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법으로서,
- [0022] - 촉매, 및 임의로 희석제 존재 하에서, 반응기 (10) 을 포함하는 반응 섹션 (1) 에서의, 에틸렌의 올리고머화 단계,
- [0023] - 반응 유출물 (103) 중에 함유된 촉매의 불활성화 단계,
- [0024] - 증발 섹션 (2) 에서 수행되는, 반응 유출물 중에 함유된 생성물을 불활성화된 촉매로부터 분리하기 위한 반응 유출물 중에 함유된 생성물의 증발 단계,
- [0025] - 분리 섹션 (3) 에서의, 반응 유출물 중에 함유된 생성물의 분리 단계
- [0026] 를 포함하고,
- [0027] 상기 반응기에는 적어도 하나의 냉각 루프 (100a/b, 101a/b, 102a/b) 가 구비되어 있으며, 상기 적어도 하나의 냉각 루프에 의해, 반응 매질이 적어도 하나의 냉각 루프에 연결될 수 있는 적어도 2 개의 스위칭 가능한 열 교환기를 통해 이동하게 되어서, 적어도 하나의 열 교환기가 적어도 하나의 냉각 루프에 작동 연결될 때, 다른 연결되지 않은 열 교환기는 상기 열 교환기를 세정할 수 있는 용매를 루프 내에서 이동시키는 세정 장치에 의해 세정 단계를 거치게 되고, 상기 세정 장치는:
- [0028] - 세정 용매용 저장 드럼 (40),

- [0029] - 연결되지 않은 열 교환기 내에 퇴적된 폴리머가 용해되도록 하는 방식으로, 세정 용매를 130℃ 초과 온도에서 가열하기 위한 열 교환기 (43);
- [0030] - 세정 용매용 저장 드럼 (40), 세정 용매용의 열 교환기 (43) 과 세정하고자 하는 연결되지 않은 열 교환기 사이에서 세정 장치 내 루프의 세정 용매를 이동시키기 위한 재순환 펌프 (42)
- [0031] 를 포함하는, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법에 관한 것이다.
- [0032] 유리하게는, 본 발명에 있어서, 세정 장치의 용매 루프로부터 수득된 세정 용매의 적어도 일부 (406, 407) 는, 증발 섹션 (2) 에서의 생성물 증발 단계로 보내진다.
- [0033] 명확성을 위하여, 본 발명은 명세서의 나머지 부분에서, 공정의 예시적인 배치를 기재한 도 1 을 참조로 기재될 것이다. 도 1 의 참조는, 어떤 경우에는 본 발명의 범위를 제한해서는 안된다.
- [0034] 세정에 사용되고, 중질 올리고머 및/또는 폴리머 및/또는 소비된 촉매를 함유하는 세정 용매는, 명세서의 나머지 부분에서 "충전된 세정 용매" 로 지칭된다.
- [0035] **반응 섹션 (1)**
- [0036] 본 발명에 있어서, 에틸렌의 알파-올레핀으로의 올리고머화 방법은, 반응기 (10) 을 포함하는 반응 섹션 (1) 에서의 촉매 존재 하에 수행되는 에틸렌의 올리고머화 단계를 포함한다. 유리하게는, 에틸렌의 올리고머화를 위한 반응은, 일반적으로 티타늄, 크롬, 지르코늄과 같은 금속의 화합물 및 적어도 하나의 유기알루미늄 화합물을 포함하는 지글러 (Ziegler) 유형 촉매를 사용하여, 희석제의 존재 또는 부재 하에 수행되는, 일반적으로 균질한, 액체상 촉매작용 공정이다. 이러한 반응은 바람직하게는 주위 온도 내지 200℃ 범위, 바람직하게는 30℃ 내지 170℃ 범위의 온도에서, 및 0.5 내지 20 MPa 범위, 바람직하게는 1.0 내지 10 MPa 범위의 압력에서 수행된다. 이러한 올리고머화 반응은 때때로 오르토-자일렌 또는 시클로헥산과 같은 비활성 희석제 중에서 수행된다.
- [0037] 본 발명의 일반적인 맥락에서, 에틸렌 올리고머화 방법은 에틸렌의 1-부텐으로의 이량체화 방법, 에틸렌의 1-헥센으로의 삼량체화 방법 또는 에틸렌의 1-옥텐으로의 사량체화 방법일 수 있다.
- [0038] 에틸렌의 올리고머화를 위한 반응은 발열 반응이다. 반응에 의해 발생된 열은 반응 매질의 온도의 비제어된 상승을 방지하기 위하여 추출되어야 한다. 도달된 온도 수준에 따라, 결과는 촉매 및 반응 생성물의 열적 열화에 의한 선택적 손실일 수 있다. 반응기에서 발생된 반응의 열은 적어도 하나의 열 교환기 (12 a/b) 를 포함하는 적어도 하나의 냉각 루프 (도관 (conduit) 100a/b, 101a/b, 102a/b) 를 사용함으로써 추출된다.
- [0039] 에틸렌의 올리고머화를 위한 반응 섹션 (1) 로부터 수득된 반응 유출물 (103) 은, 미전환된 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 또는 1-옥텐과 같은 알파-올레핀, 및 기타 C₄ 내지 C₃₀+ 반응 생성물 (즉, 분자 당 4 내지 30 개 초과 탄소 원자를 함유함) 뿐 아니라, 올리고머화 반응을 위한 임의의 희석제를 포함한다. 상기 유출물은 또한 촉매의 적어도 일부를 포함한다. 반응 유출물 (103) 은 증발 섹션 (2) 에서 기화되는 열 교환기 (20) 에서 이동될 수 있다.
- [0040] 에틸렌 이량체화 방법의 특정한 경우에서, 열 교환기 (20) 에서의 이러한 기화는 바람직하게는 에틸렌 이량체화 단계와 동일하거나 실질적으로 동일한 압력에서 및 80℃ 의 온도에서 수행되며, 이는 적어도 하나의 기체상 및 적어도 하나의 액체상 증발 섹션 (2) 에서, 특히 증발 섹션 (2) 를 위한 하나 이상의 플래시 드럼에서 분리될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0041] **불활성화 및 증발 섹션 (2)**
- [0042] 본 발명에 있어서, 일반적으로, 올리고머화를 위한 반응 섹션 (1) 의 배출구에서, 유출물 (103) 중에 함유된 촉매는 바람직하게는 증발 섹션 (2) 의 업스트림에서 수행되는, 불활성화 단계를 거친다. 이러한 불활성화는 올리고머화 촉매에 대하여 저해 활성을 갖는 것으로 당업자에게 공지된 임의의 화합물을 사용하여 수행된다. 일례는, 유출물 (103) 에 존재하는 촉매를 전부 실질적으로 불활성화시키는 것으로 의도되는, 극성 산소-함유 또는 질소-함유 화합물이다. 이러한 유형의 질소-함유 촉매 저해제의 예는, 유럽 특허 EP 0 200 654 B 에 기재되어 있다.
- [0043] 불활성화 단계에 사용되는 촉매 저해제는, 일반적으로 아민, 바람직하게는 일반식 R₁R₂NH (식 중 R₁ 은 수소 또는 히드로카르빌 라디칼이고, R₂ 는 히드로카르빌 라디칼임) 를 갖는 1차 또는 2차 아민, 또는 바람직하게는 탄

소수 2 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수 5 내지 15 의 선형 또는 분지형 알코올, 또는 n-옥탄산과 같은 카르복실산, 또는 물, 또는 암모니아로부터 선택된다.

[0044] 촉매 저해제가 아민으로부터 선택되는 경우, 하기 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 저해제가 바람직하게는 사용된다: 시클로헥실아민, 에틸-2-헥실아민, 아릴아민, 스테아릴아민, 올레일아민, 아닐린, N-메틸 아닐린, 디부틸아민, 디데실아민, 및 천연 지방, 예컨대 우지, 팜 오일 또는 코프라 (coprah) 오일로부터 수득되는 아민의 혼합물.

[0045] 촉매 저해제가 알코올로부터 선택되는 경우, 하기와 같은 탄소수 2 내지 20 의 선형 또는 분지형 알코올이 사용된다: 예를 들어 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2-메틸-1-헥산올, 2-에틸-1-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 2-메틸-3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 1-데칸올, 2-데칸올, 3-데칸올, 또는 2-에틸-1-데칸올; 예를 들어 에틸렌 글리콜, 프로판 디올, 부탄 디올과 같은 디올 또는 사실상 글리세롤과 같은 폴리올 (단독으로 또는 혼합물로서 사용됨). 바람직하게는, 2-에틸-1-헥산올이 사용된다.

[0046] 촉매 저해제가 카르복실산으로부터 선택되는 경우, 하기와 같은 탄소수 2 내지 20 의 선형 또는 분지형 산이 사용된다: 예를 들어 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 펜탄산 (발레르산), 헥산산, 또는 2-에틸헥산산, 옥탄산 (카프릴산), 도데칸산, 스테아르산, 벤조산, 2-히드록시벤조산 (단독으로 또는 혼합물로서 사용됨). 바람직하게는, 2-에틸헥산산 및 옥탄산 (카프릴산) 이 사용된다.

[0047] 촉매 불활성화 단계 후, 본 발명에 있어서, 불활성화된 반응기 (103) (불활성화 단계는 도 1 에 도시되지 않음) 으로부터 수득된 반응 유출물은, 한편으로는, 불활성화된 촉매 뿐 아니라 반응으로부터의 중질 부산물을, 다른 한편으로는, 미전환된 에틸렌, 형성된 생성물 뿐 아니라 임의의 회석제와 분리하기 위하여 증발 단계를 거친다. 이러한 증발 단계는 바람직하게는 미전환된 에틸렌, 형성된 생성물 및 임의의 회석제를 함유하는 하나 이상의 증기상을 수득하기 위하여, 반응 유출물의 일부를 기화시킴으로써 수행된다. 이러한 증기상은 유리하게는 분리 섹션 (3) 으로 보내지고 (도관 203, 207 참조), 여기서 형성된 각종 관심 생성물이 서로 분리된다.

[0048] 본 발명에 있어서, 증발 섹션 (2) 에서 수행되는 반응 유출물 (103) 중에 함유된 생성물의 증발 단계에서, 촉매는 반응으로부터의 생성물 세트로부터 분리된다.

[0049] 본 발명의 방법의 일 변형에서, 증발 섹션 (2) 는 적어도 하나의 플래시 드럼 (21, 23) (액체-증기 평형을 갖는 드럼/분리기) 및 요망되는 생성물의 기화를 위한 적어도 하나의 기화기, 또는 박막 또는 강하막 증발기 (22) 를 포함할 수 있다.

[0050] 에틸렌 이량체화 방법의 특정한 경우에서, 바람직하게는 열 교환기 (20) 으로부터 수득된 반응 유출물 (103) 은, 단독으로 또는 스트림 (406-407) 로부터 수득된 세정 용매의 적어도 일부 (스트림 211, 201) 과의 혼합물로서, 1-부텐과 기타 C6 및 C8 탄화수소 생성물과 에틸렌을 본질적으로 함유하는 기체상 (207) 을, 불활성화된 촉매를 함유하는 제 2 액체상 (202) 와 분리할 수 있는 조건 하에서, 제 1 플래시 드럼 (21) 에서 기화될 수 있다. 하나의 구현예에서, 스트림 (406-407) 로부터 수득된 세정 용매의 적어도 일부 (스트림 213) 은, 열 교환기 (20) 의 업스트림에서 유출물 (103) 과의 혼합물로서 보낼 수 있다. 유리하게는, 이어서, 액체상 (202) 의 적어도 일부는, 단독으로 또는 스트림 (406-407) 로부터 수득된 세정 용매의 적어도 일부 (스트림 212) 와의 혼합물로서, 기화기 또는 박막 증발기 (22) 로 향하게 될 수 있으며, 여기서 이는 1-부텐 및 가능하게는 중질 탄화수소 생성물을 본질적으로 함유하는 기체상 (203) 과 농축된 불활성화된 촉매가 풍부한 액체상 (204) 이 분리되는 것을 가능하게 하는 조건 하에서 증발된다. 박막 또는 강하막 증발기에서의 증발물은 일반적으로 증발기로 들어가는 액체상에 대하여 99 중량% 정도이다. 농축된 불활성화된 촉매가 풍부한 액체상 (204) 의 적어도 일부는, 단독으로 또는 스트림 (406-407) 로부터 수득된 세정 용매의 적어도 일부 (스트림 210) 과 혼합되어, 유리하게는 플래시 드럼 (23) 에서 감압 및 플래시되어, 폴리머 및 불활성화된 촉매가 실질적으로 유리된 증기상 (205) 및 폴리머 및 불활성화된 촉매 (206) 가 농축된 액체상 (206) 을 생성한다. 유리하게는, 증발 섹션 (2) 에서 수행되는 증발 단계로부터 수득되고, 1-부텐 및 에틸렌 뿐 아니라 중질 탄화수소 생성물을 본질적으로 함유하는 기체상 (207, 203) 은, 액체 생성물의 형태로 응축되고, 이는 분리 섹션 (3) 에서 수행되는 분리 단계로 보내지고, 여기서 각종 생성물이 서로 분리될 것이다.

[0051] 에틸렌 삼량체화 방법의 특정한 경우에서, 반응기로부터의 반응 유출물은 유리하게는 플래시 드럼을 포함하는 불활성화 및 증발 섹션 (2) 로 바람직하게는 보내진다. 반응 유출물 중의 촉매는 저해제로서 사용되는 2-에틸헥산올을 주입함으로써 불활성화될 수 있다. 혼합물은 동적 인라인 (in-line) 믹서 (도 1 에 도시되어 있지 않음) 를 사용함으로써 제조될 수 있다. 특히, 반응기로부터 수득된 반응 매질은 바람직하게는 2.4 MPa

의 압력에서 제 1 플래시 드럼에서 압력이 해제될 수 있다. 이어서, 상기 감압된 반응 매질은 바람직하게는 175℃ 의 온도로 가열함으로써 기화될 수 있다. 이러한 기화는 열 교환기에서 수행된다. 이어서, 증기상은 드럼에서 액체상으로부터 분리된다. 증기상은 분리 섹션 (3) 으로 보내진다. 제 1 플래시 드럼으로부터의 액체상은 바람직하게는 1.1 MPa 의 압력에서 제 2 플래시 드럼에서 감압된다. 이어서, 상기 감압된 액체상은 바람직하게는 175℃ 의 온도로 가열함으로써 기화된다. 이러한 기화는 열 교환기에서 수행된다. 이어서, 증기상은 드럼에서 액체상으로부터 분리된다. 증기상은 분리 섹션 (3) 으로 보내지고, 제 2 플래시 드럼으로부터의 액체상은 바람직하게는 0.2 MPa 의 압력에서 감압된다. 이어서, 상기 감압된 액체상은 바람직하게는 200℃ 의 온도로 가열함으로써 기화된다. 이러한 기화는 바람직하게는 박층 증발기에서 수행된다. 불활성화 및 증발 섹션 (2) 에서 분리된 불활성화된 촉매 뿐 아니라 이의 증질 부산물은, 펌핑되어 소각로로 보내진다.

[0052] 분리 섹션 (3)

[0053] 본 발명의 일반적인 맥락에서, 본 발명은 올레핀의 올리고머화 방법으로서, 분리 단계가 유리하게는 올레핀 올리고머화 반응에서 형성된 각종 생성물을 분리하는 분리 섹션 (3) 에서 수행되는, 올레핀의 올리고머화 방법에 관한 것이다.

[0054] 에틸렌의 올리고머화로부터 수득된 올리고머 올레핀은 반응하지 않은 에틸렌보다 큰 분자량을 갖는다. 일반적으로, 반응하지 않은 에틸렌은 반응으로부터 수득된 올리고머 올레핀의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는다. 분리하고자 하는 생성물 간의 휘발성 및 분자량에 있어서의 차이를 이용하는 당업자에게 공지된 분리를 위한 임의의 수단이 이용될 수 있다. 유리하게는, 본 발명에 있어서, 분리 섹션 (3) 에서의 분리 단계에서 이용된 분리 수단은 임의의 유형의 증류 컬럼이다.

[0055] 에틸렌의 이량체화 방법의 경우, 미반응된 에틸렌 단독 (스트림 306), 1-부텐 (스트림 301) 및 C6+ 탄화수소 생성물 (스트림 304) 이 바람직하게는 분리된다.

[0056] 에틸렌의 삼량체화 방법의 경우, 미반응된 에틸렌 (스트림 306) 은 바람직하게는 관심 생성물, 예컨대 1-헥센 및 가능하게는 희석제 (스트림 301 및 임의로 302, 303 등) 및 증질 분획 (스트림 304) 으로부터 분리된다.

[0057] 분리 섹션 (3) 은 유리하게는 수 개의 증류 컬럼 (도 1 에 도시되어 있지 않음) 을 구비하고 있다.

[0058] 유리하게는, 본 발명에 있어서, 분리 섹션 (3) 에서의 분리 단계에서 분리된 미반응된 에틸렌은 반응기로 재순환된다 (스트림 306).

[0059] 에틸렌의 삼량체화 방법의 특정한 경우에서, 분리 섹션 (3) 은 하기와 같이 배치된 적어도 4 개의 증류 컬럼을 포함할 수 있다: 미전환된 에틸렌이 헤드 분획 및 나머지 화합물을 함유하는 하부 분획으로 분리되는 제 1 증류 컬럼; 제 1 컬럼으로부터 수득된 하부 분획이 1-헥센 및 1-부텐을 포함하는 헤드 분획 및 하부 분획으로 분리되는 제 2 증류 컬럼. 상기 하부 분획은 주로 희석제; 제 2 증류로부터의 헤드 분획이 1-부텐을 주로 포함하는 헤드 분획 및 1-헥센, 반응 생성물을 주로 포함하는 하부 분획으로 분리되는 제 3 증류 컬럼; 제 2 증류로부터의 하부 분획이 반응기로 재순환될 수 있는 희석제를 주로 포함하는 헤드 분획 및 증질 생성물, 특히 C8+ (8 개 이상의 탄소 원자를 함유함) 을 포함하는 하부 분획으로 분리되는 제 4 컬럼으로 구성된다. 불활성화된 촉매 뿐 아니라 증질 부산물이 배출된다.

[0060] 본 발명에 따른 방법의 일 변형에서, 세정 용매는 희석제로 구성된다. 본 발명에 따른 방법의 일 변형에서, 세정 용매는 제 4 컬럼으로부터 수득된 증질 생성물, 특히 C8+ 을 포함하는 하부 분획으로 구성된다. 본 발명에 따른 방법의 일 변형에서, 세정 용매는 제 2 컬럼으로부터 수득된 하부 생성물로 구성된다.

[0061] 열 교환기 (12a/12b) 에 대한 세정 섹션

[0062] 본 발명에 있어서, 반응 섹션 (1) 에서 사용되는 반응기에는 냉각 루프 (100a/b, 101a/b, 102a/b) 가 구비되어 있으며, 상기 루프에 의해, 적어도 반응 매질은 올리고머화 반응에 의해 발생된 열을 추출하고, 반응기 내 반응 매질의 온도의 비제어된 상승을 피하기 위하여, 적어도 2 개의 열 교환기를 통해 이동된다.

[0063] 본 발명에 있어서, 사용된 열 교환기 (12a, 12b) 는 스위칭 가능하고, 적어도 하나의 열 교환기가 작동되고 적어도 하나의 냉각 루프에 연결될 때, 다른 열 교환기는 연결되지 않고 상기 열 교환기를 세정할 수 있는 용매를 루프 내에서 이동시키는 세정 장치에 의해 세정 단계가 수행되는 방식으로, 적어도 하나의 냉각 루프에 연결될 수 있으며, 상기 세정 장치는:

- [0064] - 세정 용매용 저장 드럼 (40),
- [0065] - 연결되지 않은 열 교환기 내에 퇴적된 폴리머가 용해되도록 하는 방식으로, 세정 용매를 130℃ 초과, 바람직하게는 150℃ 초과, 더욱 바람직하게는 170℃ 초과, 보다 더욱 바람직하게는 180℃ 초과 온도 가열하기 위한 열 교환기 (43);
- [0066] - 세정 용매용 저장 드럼 (40), 세정 용매용의 열 교환기 (43) 과 세정하고자 하는 연결되지 않은 열 교환기 사이에서 세정 장치 내 루프의 세정 용매를 이동시키기 위한 재순환 펌프 (42)
- [0067] 를 포함한다.
- [0068] 세정은 도관 (402, 403, 404, 405) 을 통해 재순환 펌프 (42) 의 도움으로 고온 용매를 이동시킴으로써 수행된다.
- [0069] 본 발명에 있어서, 용매용 저장 드럼 (40) 의 압력은 바람직하게는 세정 용매를 액체 형태로 유지시키는 방식으로 고정된다. 이러한 압력은 바람직하게는 0.5 내지 3 MPa 범위이다.
- [0070] 본 발명에 따른 방법은 올리고머화 반응에 의해 발생된 열을 추출하기 위하여, 적어도 하나의 냉각 루프에 연결될 수 있는 수 개의 열 교환기 (12a, 12b) 를 이용할 수 있다. 바람직하게는, 2 또는 3 또는 4 또는 5 개의 열 교환기가 이용될 수 있다. 도 1 은 각각 하나의 열 교환기를 포함하며, 교대로 사용되는, 2 개의 냉각 루프를 갖는다. 열 교환기 (12a) 가 냉각 루프 (100a, 101a, 102a) 와 함께 작동할 때, 밸브 (15a/16a) 가 오픈되고 반응기 (10) 에 연결된다. 이 시간 동안, 밸브 (15a/16b) 는 잠기게 됨으로써, 반응기 (10) 의 제 2 냉각 루프 (100b, 101b, 102b) 를 격리시키고, 세정 장치로 세정될 수 있게 한다.
- [0071] 세정 용매는 유리하게는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 또는 도데칸과 같은 포화 탄화수소; 예를 들어 탄소수 4 내지 20 의 모노올레핀 또는 디올레핀과 같은 불포화 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 오르토-, 메타- 또는 파라-자일렌, 큐멘, 메틸렌, 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소; 가솔린, 디젤 또는 케로센 커트; Isopar E 또는 C 와 같은 이소파라핀 (단독으로 또는 혼합물로서 사용됨) 으로부터 선택된다. 세정 용매는 공정 그 자체로부터, 특히 분리 섹션 (3) 으로부터 취득될 수 있다. 바람직하게는, 세정 용매의 적어도 일부, 또는 심지어 세정 용매의 전부는, 분리 섹션 (3) 에서의 분리 단계로부터 유래한다 (스트림 305). 바람직하게는, 세정 용매의 적어도 일부, 또는 심지어 세정 용매의 전부는, 중질 화합물의 분획 및/또는 분리 섹션 (3) 의 분리 단계로부터 분리된 임의의 회석제로부터 유래한다.
- [0072] 본 발명의 일 변형에서, 필터 (39) 는 세정 용매의 이동을 위한 루프 (402, 403, 404, 405) 상에서 구현될 수 있다. 이러한 필터는 완전히 용해되지 않고 세정되어지는, 열 교환기로부터 탈착될 수 있는 폴리머의 임의의 가능한 조각을 포획하는데 사용될 수 있다.
- [0073] 유리하게는, 본 발명에 있어서, 세정 장치의 용매 루프로부터 취득된 충전된 세정 용매의 적어도 일부 (406) 는, 증발 섹션 (2) 에서의 생성물의 증발 단계로 보내진다.
- [0074] 예로서, 폴리머가 세정 용매 중에 용해되면, 충전된 세정 용매의 적어도 일부는 생성물의 증발 단계, 특히 증발 섹션 (2) 로 향하게 될 수 있다 (도 1 에서 도관 406, 407, 211, 212, 210 및 213 참조).
- [0075] 방법의 일 변형에서, 폴리머가 세정 용매 중에 용해되면, 충전된 세정 용매의 적어도 일부 (406-407) 는, 열 교환기가 존재하는 경우, 열 교환기 (20) 의 업스트림 (스트림 213) 또는 다운스트림 (스트림 211) 에서 반응 유출물 (103) 의 일부와의 혼합물로서, 증발 섹션 (2) 로 보내진다.
- [0076] 방법의 일 변형에서, 폴리머가 세정 용매 중에 용해되면, 충전된 세정 용매의 적어도 일부 (406-407) 는, 증발 섹션 (2) 에서 이용되는 플래시 드럼 (21) 로부터 취득된 액체상 (202) 와의 혼합물로서 보내진다 (스트림 212).
- [0077] 방법의 일 변형에서, 폴리머가 세정 용매 중에 용해되면, 충전된 세정 용매의 적어도 일부 (406-407) 는, 증발 섹션 (2) 에서 이용되는 기화기 또는 박막 증발기 (22) 로부터 취득된 액체상 (204) 와의 혼합물로서 보내진다 (스트림 210).
- [0078] 충전된 세정 용매 중 폴리머 및 중질 올리고머의 농도는, 세정 용매에 대하여 유리하게는 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만이다.
- [0079] 본 발명의 일 변형에서, 폴리머가 세정 용매 중에 용해되면, 바람직하게는 스트림으로부터 제거된 충전된 세정

용매의 적어도 일부 (406, 408) 는, 적어도 하나의 증기상 (409) 및 적어도 하나의 액체상 (410) 을 제조하기 위하여, 플래시 드럼 (46) 에 의해 감압되고 부분 기화 단계로 향하게 된다. 이러한 감압으로부터 수득된 부분 기화는 2 가지 이점을 갖는다. 첫째로, 이는 교환기 (45) 에서의 임의적 응축 후, 공정의 분리 섹션 (3) 으로 바로 향하게 할 수 있도록 하기에 충분히 낮은 폴리머, 중질 올리고머 및 촉매 함량을 갖는 증기상을 생성시키는데 사용될 수 있다 (라인 409, 412). 교환기 (45) 에서의 응축 후, 이러한 증기상의 적어도 일부는 또한 수용 드럼 (41) 에 수집된 후, 본 발명의 방법에 따라 교환기의 세정을 위해 다시 한번 작용하기 위하여 용매용 저장 드럼 (40) 으로 되돌아 갈 수 있다 (스트림 413, 414).

[0080] 나아가, 이러한 부분 기화는, 바람직하게는 스트림 (407) 과의 혼합물로서, 냉각을 필요로 하지 않는 증발 섹션 (2) 로 이를 재주입할 수 있는 방식으로, 플래시 드럼 (46) 으로부터 회수된 액체상의 스트림 (410/411) 의 온도를 감소시키기 위하여 사용될 수 있다. 사실, 촉매를 완전히 분리하기 전, 반응기의 다운스트림 섹션 내 온도가 너무 높으면, 심지어 그것이 불활성화된 경우라도, 생성물의 열화를 초래할 수 있다. 상기와 같은 구현에서, 재순환 펌프 (44) 는 스트림 (410) 과 (411) 사이에서 구현될 수 있다. 또한, 도관 (407) 내 열 교환기 (47) 를 이용할 수 있다.

[0081] 충전된 세정 용매의 부분 기화는 바람직하게는 감압에 의해 수행되는데, 이는 열 교환기의 사용이 열 교환기 막힘에 대한 높은 위험을 포함할 수 있기 때문이다.

[0082] 본 발명의 방법의 추가의 변형에 있어서, 세정 용매의 적어도 일부는 분리 섹션 (3) 에서의 분리 단계로부터 유래된다 (스트림 305). 바람직하게는, 세정 용매의 적어도 일부는 중질 화합물의 분획 및/또는 분리 단계에서 분리된 임의적 회석제로부터 유래하기 때문에, 세정 용매의 외부 공급을 위한 필요성을 피할 수 있다. 바람직하게는, 세정 용매는 배타적으로 분리 섹션 (3) 에서 회수된 중질 탄화수소 생성물로 구성된다 (스트림 304). 중질 탄화수소 생성물의 분획은 세정 용매용 저장 드럼 (40) 으로 향할 수 있다 (305). 이러한 방식에서, 용매의 외부 공급은 필요하지 않다. 도관 (305) 은 열 교환기 (48) 을 구비하고 있을 수 있다.

[0083] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법을 이용하는 설비에 관한 것이다.

[0084] 본 발명에 따른 설비는:

[0085] - 반응기 (10) 을 포함하는 반응 섹션 (1),

[0086] - 반응 유출물의 증발 섹션 (2),

[0087] - 분리 섹션 (3)

[0088] 을 포함하는 설비로서,

[0089] 상기 반응기에는 적어도 하나의 냉각 루프 (100a/b, 101a/b, 102a/b) 가 구비되어 있으며, 적어도 하나의 냉각 루프에 연결될 수 있는 적어도 2 개의 스위칭 가능한 열 교환기를 통해, 적어도 하나의 열 교환기가 적어도 하나의 냉각 루프에 작동 연결될 때, 다른 연결되지 않은 열 교환기는 상기 열 교환기를 세정할 수 있는 용매를 루프 내에서 이동시키는 세정 장치에 의해 세정 단계를 거치게 되는 방식으로, 상기 냉각 루프에 의해 반응 매질이 이동하게 되고, 상기 세정 장치는:

[0090] - 세정 용매용 저장 드럼 (40),

[0091] - 연결되지 않은 열 교환기 내에 퇴적된 폴리머가 용해되도록 하는 방식으로, 세정 용매를 130℃ 초과 온도에서 가열하기 위한 열 교환기 (43);

[0092] - 세정 용매용 저장 드럼 (40), 세정 용매용의 열 교환기 (43) 과 세정하고자 하는 연결되지 않은 열 교환기 사이에서 세정 장치 내 루프의 세정 용매를 이동시키기 위한 재순환 펌프 (42)

[0093] 를 포함하는, 설비이다.

[0094] 유리하게는, 세정 장치는 세정 용매의 적어도 일부를 반응 유출물의 증발을 위한 상기 섹션 (2) 로 보내는데 사용될 수 있는 적어도 하나의 도관을 통해 증발 섹션 (2) 에 연결된다.

[0095] **실시예 1: 에틸렌의 이량체화 방법에서의 본 발명에 따른 방법의 적용**

[0096] 1-부텐을 액체 에틸렌 상에서 균질 촉매 이량체화에 의해 제조하였다. 도 1 에 기재된 바와 같은 본 발명에 따른 장치를 이용하였다. 촉매를 특허 EP 0 135 441 의 실시예 1 에 기재된 바와 같이, n-부틸 티타네이트,

테트라히드로푸란 및 트리에틸알루미늄의 상호작용에 의해 수득하였다.

[0097] 에틸렌 이량체화 반응 동안, 반응기 (10) 의 압력은 2.2 MPa 였고, 온도는 53℃ 였다.

[0098] 상기 반응기를 각각 열 교환기 (12a 및 12b) 를 포함하는 2 개의 냉각 루프를 사용하여 냉각시켰다. 스위칭 가능한 열 교환기 (12b) 를 2 개월 작동 기간 후 연결 해제하였다. 실시예에서, 이러한 교환기 (12b) 의 세정은 교환기 (12a) 가 작동하는 동안 수행될 수 있다고 가정되었다.

[0099] 반응 유출물 (103) 은 에틸렌, 생성된 1-부텐 뿐 아니라 반응기 (10) 에서의 2 차 반응 동안 형성된 특정한 C6 및 C8+ 탄화수소 생성물 (주로 옥텐) 을 함유하고 있다. 이러한 반응 유출물 (103) 을 불활성화 및 증발 섹션 (2) 에 도입하였다. 이러한 반응 유출물 (103) 을 촉매용 저해제로서 사용되는 데실아민과 접촉시켰다. 섹션 (2) 는, 반응 유출물 (103) 을 2.1 MPa 의 압력에서 및 80℃ 의 온도에서 기화시킨 후, 1-부텐 및 에틸렌을 본질적으로 함유하는 기체상 (207) 과 불활성화된 촉매를 함유하는 제 2 액체상 (202) 을 분리하기 위하여 플래시 드럼 (21) 로 보내는, 열 교환기 (20) 를 포함하고 있다. 다음으로, 플래시 드럼 (21) 로부터 수득된 액체상 (202) 을 박막 기화기 (22) 로 향하게 하여, 여기서 에틸렌, 1-부텐 뿐 아니라 중질 탄화수소 생성물 (C6+) 을 함유하는 기체상 (203) 과, 농축된 불활성화된 촉매가 풍부한 액체상 (204) 의 분리를 가능하게 하는 조건 하에서, 플래시 드럼 (21) 의 압력과 실질적으로 동일한 압력에서 증발시켰다. 수득된 이러한 액체상 (204) 을 플래시 드럼 (23) 에서 감압 및 플래시시켜, 폴리머 및 불활성화된 촉매가 실질적으로 유리된 증기상 (205) 및 폴리머 및 불활성화된 촉매가 농축된 액체상 (206) 을 생성하였다. 불활성화 및 증발 섹션으로부터 수득된 스트림의 조성은 하기 표 1 에 기재되어 있다.

중량%	반응 유출물 (103)	기체상 (207)	기체상 (203)	기체상 (205)	액체, 제 3 플래시 (206)
메탄	0.47	0.92	0.11	0.00	0.00
에틸렌	12.03	20.69	5.41	0.00	0.00
에탄	0.90	1.46	0.48	0.00	0.00
1-부텐	80.84	74.59	86.03	83.33	27.27
n-부탄	0.12	0.10	0.13	0.00	0.00
헥센	5.08	2.10	7.21	16.67	27.27
헥산	0.30	0.10	0.42	0.00	4.55
C8+	0.16	0.03	0.21	0.00	9.09
트리에틸알루미늄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
데실아민	0.01	0.00	0.00	0.00	4.55
불활성화된 촉매	0.09	0.00	0.00	0.00	27.27

[0100]

[0101] 실질적으로 불활성화된 촉매가 유리된, 플래시 드럼 (21) 및 박막 기화기 (22) 로부터 수득된 각종 증기상 (207 및 203) 을, 각종 생성물이 분리될 수 있는 분리 섹션 (3) 에 상응하는 증류 섹션으로 보내질 수 있는 액체 생성물의 형태로 응축시켰다. 증류 섹션 (3) 에서, 한편으로는 에틸렌, 및 다른 한편으로는 1-부텐 + 중질 화합물을 제 2 증류 컬럼 (도시되지 않음) 에서 분리시켰다. 에틸렌이 풍부한 분획을 반응기로 재순환시켰다 (스트림 306). 1-부텐 (스트림 301) 과 중질 화합물 (C6+, 스트림 304) 사이의 분리를 제 2 증류 컬럼 (도시되지 않음) 에서 수행하였다.

[0102] 교환기 (12b) 를 세정하기 위하여, 본 발명에 따른 장치를 이용하였다. 사용된 세정 용매는 n-헥산이었다.

세정 용매의 이동 (라인 402, 403, 404, 405) 을 용매용 저장 드럼 (40) 과 세정하고자 하는 교환기 (12b) 사이에서 펌프 (42) 의 도움으로 확립하였다. 이러한 루프 상의 열 교환기 (43) 을 용매를 180℃ 의 온도로 가열하는데 사용할 수 있었다.

[0103] 세정 용매 (n-헥산) 용 저장 드럼 (40) 의 압력은, 세정 용매를 액체 형태로 유지하기 위하여 약 1.4 MPa (절대) 였다. 세정이 완료되면, 폴리머 및 촉매 잔류물로 충전된 용매를 라인 (406, 407 및 211) 을 통해

플래시 드럼 (21) 로 향하게 하였다.

[0104]

상기 방법은 연속적으로 수행되었는데, 이는 장비, 특히 열 교환기의 세정을 위하여 이를 오픈하는 것을 피할 수 있음으로써; 노동력을 절감하고 사고 위험을 피할 수 있다는 것을 의미한다.

도면

도면1

