

PROCEDE D'OLIGOMERISATION METTANT EN OEUVRE UN RECYCLE DU CIEL GAZEUX**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation mis en œuvre dans un enchaînement d'au moins deux réacteurs gaz/liquide disposés en série comprenant au moins une boucle de recycle
5 du ciel gazeux. En particulier, le procédé concerne l'oligomérisation de l'éthylène en alpha-oléfines linéaires tel que le 1-butène, le 1-héxène, le 1-octène ou un mélange d'alpha-oléfines linéaires.

ART ANTERIEUR

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

Un inconvénient rencontré dans les procédés d'oligomérisation lors de la mise en œuvre de ce type de colonne est la gestion de la phase gazeuse encore appelée ciel gazeux. En effet, ledit ciel gazeux comprend les composés gazeux peu solubles dans la phase liquide, des composés partiellement solubles dans le liquide mais inertes, ainsi que de l'éthylène gazeux non dissout dans ledit liquide. Le passage de l'éthylène gazeux de la phase liquide vers la phase gazeuse (ou ciel) est un phénomène
20 appelé perçage. Or le ciel gazeux est purgé afin d'éliminer lesdits composés gazeux. Lorsque la quantité d'éthylène gazeux présente dans le ciel gazeux est importante la purge du ciel gazeux entraîne une perte en éthylène non négligeable ce qui nuit à la productivité et au coût du procédé d'oligomérisation.

Afin d'améliorer l'efficacité du procédé d'oligomérisation en particulier en termes de productivité et de
25 coût, il est donc indispensable de limiter la perte en éthylène n'ayant pas réagi contenu dans le ciel gazeux afin d'améliorer sa conversion dans ledit procédé tout en conservant une bonne sélectivité en alpha oléfines linéaires souhaitées.

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

La demanderesse a décrit des procédés dans les demandes WO2019/011806 et WO2019/011609 permettant d'augmenter la surface de contact entre la partie supérieure de la fraction liquide et le ciel

gazeux par l'intermédiaire de moyen de dispersion ou de vortex afin de favoriser le passage de l'éthylène contenu dans le ciel gazeux vers la phase liquide au niveau de l'interface liquide/gaz. Ces procédés peuvent cependant ne pas être suffisants lorsque la quantité d'éthylène dans le ciel gazeux est importante du fait d'un fort taux de perçage.

- 5 De plus lors de ses recherches, la demanderesse a constaté que dans un réacteur fonctionnant à débit constant d'éthylène gazeux injecté, la quantité d'éthylène dissout et donc le taux de perçage sont dépendants des dimensions des réacteurs mettant en œuvre le procédé et notamment de la hauteur de la phase liquide. En effet, plus la hauteur est faible plus le temps durant lequel l'éthylène gazeux parcourt la phase liquide pour se dissoudre est faible et plus le taux de perçage est élevé.
- 10 De manière surprenante, la demanderesse a découvert un nouveau procédé mettant en œuvre un enchaînement d'au moins deux réacteurs gaz/liquide disposés en série et comprenant au moins une étape de recyclage d'au moins une fraction du ciel gazeux dans la partie inférieure de la phase liquide dans le premier réacteur de la série permettant d'optimiser la dissolution de l'éthylène gazeux engagé dans le procédé, et de réguler la pression au sein du premier réacteur sans entraîner de perte en
- 15 éthylène. En particulier, le procédé permet l'obtention sélective d'alpha-oléfines linéaires telle que le 1-butène, le 1-héxène, le 1-octène.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est de permettre d'atteindre de plus hauts niveaux de sélectivité et de conversion, ainsi que de limiter le coût de sa mise en œuvre, en mettant en œuvre un enchaînement de réacteurs gaz/liquide selon l'invention.

- 20 Un autre avantage de l'étape de recyclage selon l'invention est de permettre de compenser de façon simple et économique le phénomène de perçage de l'éthylène gazeux dans le ciel gazeux dans un procédé d'oligomérisation quelles que soient les dimensions du réacteur.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

- Un objet de la présente invention concerne un procédé d'oligomérisation d'éthylène, mis en œuvre à
- 25 une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C, dans un enchaînement d'au moins deux réacteurs gaz/liquide disposés en série, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) une étape d'introduction d'un système catalytique d'oligomérisation comprenant au moins un précurseur métallique, éventuellement au moins un activateur et éventuellement au moins un
- 30 additif dans au moins le premier réacteur de l'enchaînement comprenant une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide dans une zone inférieure et une phase gazeuse dans une zone supérieure,

- b) une étape d'introduction de l'éthylène gazeux dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle d'au moins le premier réacteur de l'enchaînement,
- c) pour chaque réacteur, une étape de soutirage d'une fraction de phase liquide dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle du réacteur, la fraction liquide étant séparée en deux flux :
- 5 un premier flux correspondant à une première partie de la fraction liquide, dite fraction liquide principale, qui est envoyée à l'étape e) de refroidissement ; un second flux correspondant à la deuxième partie de la fraction liquide qui constitue l'alimentation liquide du réacteur situé en aval dans l'enchaînement sauf si la fraction liquide soutirée est issue du dernier réacteur de l'enchaînement, et pour le dernier réacteur de l'enchaînement, le second flux correspond à
- 10 l'effluent obtenu à l'issue du procédé d'oligomérisation,
- d) une étape d'introduction de ladite deuxième partie de la fraction liquide soutirée du réacteur situé en amont dans l'enceinte réactionnelle du réacteur situé en aval dans le sens de l'écoulement,
- e) une étape de refroidissement de ladite fraction liquide principale soutirée du réacteur situé en amont à l'étape c) par le passage de ladite première partie de la fraction liquide dans un
- 15 échangeur thermique pour obtenir une fraction liquide refroidie,
- f) une étape d'introduction de ladite fraction liquide refroidie à l'étape e) au sommet de l'enceinte réactionnelle dudit réacteur, les étapes a) à f) étant mises en œuvre pour chaque réacteur de l'enchaînement,
- g) une étape de recyclage d'une fraction gazeuse soutirée de la zone supérieure de l'enceinte
- 20 réactionnelle et introduite au niveau de la partie inférieure de ladite enceinte réactionnelle dans la phase liquide, ladite étape g) de recyclage étant mise en œuvre dans au moins le premier réacteur de l'enchaînement.

De préférence, l'enchaînement de réacteurs met en œuvre de 2 à 10 réacteurs gaz/liquide disposés en série.

- 25 De préférence, la phase gazeuse soutirée à l'étape g) est introduite en mélange avec l'éthylène gazeux introduit à l'étape b).

De préférence, le débit de soutirage de la fraction gazeuse à l'étape g) est compris entre 0,1 et 100 % du débit d'éthylène gazeux introduit à l'étape b).

- De préférence, l'introduction de la fraction gazeuse soutirée à l'étape g) est réalisée au niveau de la
- 30 partie inférieure latérale de l'enceinte réactionnelle.

De préférence, le débit soutirage de la fraction gazeuse à l'étape g) est asservi à la pression au sein de l'enceinte réactionnelle.

De préférence, un second flux gazeux de purge est soutiré de la phase gazeuse. De préférence, le débit du second flux gazeux est compris entre 0,005 et 1,00 % du débit d'éthylène introduit à l'étape b).

De préférence, le procédé met en œuvre en outre un solvant et présente un taux massique de solvant
5 introduit dans l'enchaînement de réacteurs compris entre 0,5 et 10,0.

De préférence, à l'étape b) un flux d'hydrogène gazeux est introduit dans l'enceinte réactionnelle, avec un débit représentant 0,2 à 5,0 % en masse du débit d'éthylène entrant.

De préférence, la concentration en précurseur métallique dans le système catalytique est comprise entre 0,1 et 50,0 ppm en masse de métal atomique par rapport à la masse réactionnelle.

10 De préférence, la réaction catalytique d'oligomérisation est mise en œuvre en continu.

De préférence, l'oligomérisation permet l'obtention d'oléfines linéaires comprenant de 4 à 20 atomes de carbone.

Un autre objet de l'invention concerne un dispositif réactionnel pour la mise en œuvre du procédé décrit précédemment, dans lequel chacun des réacteurs comprend les éléments suivants :

- 15
 - une enceinte réactionnelle i), de forme allongée le long de l'axe vertical une zone inférieure et une zone supérieure au-dessus de la zone inférieure,
 - un moyen optionnel d'introduction de l'éthylène gazeux ii), dans ladite enceinte réactionnelle, le premier réacteur de l'enchaînement comprenant toujours ledit moyen d'introduction de l'éthylène gazeux ii),
- 20
 - un moyen optionnel d'introduction du système catalytique iii), le premier réacteur de l'enchaînement comprenant toujours ledit moyen d'introduction du système catalytique iii),
 - une boucle de recirculation iv) comprenant un moyen de soutirage à la base de l'enceinte réactionnelle pour le soutirage d'une fraction liquide et un échangeur thermique, et un moyen d'introduction dudit liquide refroidi dans la partie supérieure de la zone inférieure de
- 25 l'enceinte réactionnelle,
- une boucle de recycle de la phase gazeuse v) comprenant un moyen de soutirage d'une fraction gazeuse au niveau de la zone supérieure de l'enceinte réactionnelle et un moyen d'introduction de ladite fraction gazeuse soutirée dans la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle,
- 30
 - à l'exception du premier réacteur, au moins un moyen vi) d'alimentation d'une seconde partie de la fraction liquide soutirée du réacteur en amont dans l'enchaînement, le ou lesdits moyens d'alimentation vi) étant de préférence une conduite alimentant directement

l'enceinte réactionnelle, ou une conduite rejoignant la boucle de recirculation utilisée pour l'étape e) de refroidissement,

- au moins le premier réacteur de l'enchaînement étant toujours alimenté en système catalytique et en éthylène gazeux.

- 5 De préférence, l'introduction de la fraction gazeuse soutirée dans la boucle de recycle est réalisée par l'intermédiaire du moyen d'introduction de l'éthylène gazeux ii).

DEFINITIONS & ABREVIATIONS

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

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

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

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

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

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

- 25 On entend par zone inférieure de l'enceinte réactionnelle, la partie de l'enceinte comprenant la phase liquide, de l'éthylène gazeux, les produits de la réaction tels que l'alpha oléfine linéaire souhaitée (i.e. butène-1, hexène-1, octène-1), et le système catalytique.

On entend par zone supérieure de l'enceinte réactionnelle, la partie de l'enceinte réactionnelle se situant au sommet de l'enceinte réactionnelle, c'est-à-dire directement au-dessus de la zone inférieure et constitué du ciel gazeux.

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

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

5 On entend par t/h, la valeur d'un débit exprimée en tonne par heure et par kg/s, la valeur d'un débit en kilogramme par seconde.

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

10 On entend par partie inférieure de la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle le quart inférieur de l'enceinte réactionnelle contenant la phase liquide.

On entend par partie supérieure de la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle, le quart supérieur de l'enceinte réactionnelle contenant la phase liquide.

On entend par éthylène gazeux frais, l'éthylène extérieur au procédé introduit à l'étape b) par le moyen ii) du procédé selon l'invention.

15 Les termes « amont » et « aval » sont à comprendre en fonction de l'écoulement général du flux dans l'enchaînement de réacteurs, depuis l'introduction des réactifs, comme l'éthylène ici, jusqu'à la récupération du produit d'intérêt, à savoir l'alpha-oléfine ou les alpha-oléfines considérées dans le procédé.

20 On entend par taux massique de solvant, le ratio massique du débit total de solvant injecté sur le débit total d'éthylène gazeux frais entrant dans les réacteurs mis en œuvre dans le procédé.

On entend par masse réactionnelle, la masse total d'une phase liquide d'un réacteur donné comprenant toutes les espèces à l'état liquide ou dissoute dans ladite phase liquide.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

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

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

Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en

combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeur préférée de pression peut être combinée avec une plage de valeur de température plus préférée.

La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation d'éthylène, mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C, dans un enchaînement d'au moins deux réacteurs gaz/liquide disposés en série, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) une étape d'introduction d'un système catalytique d'oligomérisation comprenant au moins un précurseur métallique, éventuellement au moins un activateur et éventuellement au moins un additif dans au moins le premier réacteur de l'enchaînement comprenant une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide dans une zone inférieure et une phase gazeuse dans une zone supérieure,
- b) une étape d'introduction de l'éthylène gazeux dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle d'au moins le premier réacteur de l'enchaînement,
- c) pour chaque réacteur, une étape de soutirage d'une fraction de phase liquide dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle du réacteur, la fraction liquide étant séparée en deux flux : un premier flux correspondant à une première partie de la fraction liquide, dite fraction liquide principale, qui est envoyée à l'étape e) de refroidissement ; un second flux correspondant à la deuxième partie de la fraction liquide qui constitue l'alimentation liquide du réacteur situé en aval dans l'enchaînement sauf si la fraction liquide soutirée est issue du dernier réacteur de l'enchaînement, et pour le dernier réacteur de l'enchaînement, le second flux correspond à l'effluent obtenu à l'issue du procédé d'oligomérisation,
- d) une étape d'introduction de ladite deuxième partie de la fraction liquide soutirée du réacteur situé en amont dans l'enceinte réactionnelle du réacteur situé en aval dans le sens de l'écoulement,
- e) une étape de refroidissement de ladite fraction liquide principale soutirée du réacteur situé en amont à l'étape c) par le passage de ladite première partie de la fraction liquide dans un échangeur thermique pour obtenir une fraction liquide refroidie,
- f) une étape d'introduction de ladite fraction liquide refroidie à l'étape e) au sommet de l'enceinte réactionnelle dudit réacteur, les étapes a) à f) étant mises en œuvre pour chaque réacteur de l'enchaînement,
- g) une étape de recyclage d'une fraction gazeuse soutirée de la zone supérieure de l'enceinte réactionnelle et introduite au niveau de la partie inférieure de ladite enceinte réactionnelle dans la phase liquide, ladite étape g) de recyclage étant mise en œuvre dans au moins le premier réacteur de l'enchaînement.

De préférence, dans un réacteur gaz/liquide le débit d'éthylène gazeux introduit à l'étape b) est asservi à la pression dans l'enceinte réactionnelle, de manière à maintenir la pression, avantageusement entre 0,1 et 10 MPa, dans l'enceinte réactionnelle. Ainsi, en cas d'augmentation de la pression dans le réacteur du fait d'un fort taux de perçage de l'éthylène dans la phase gazeuse, le
5 débit d'éthylène gazeux introduit à l'étape b) diminue ce qui entraîne une diminution de la quantité d'éthylène dissout dans la phase liquide, donc de la saturation en éthylène. Ladite diminution est préjudiciable pour la productivité du procédé, ainsi que pour de sa sélectivité.

Avantageusement le procédé selon l'invention présente un taux de saturation en éthylène dissout dans la phase liquide supérieur à 70,0 %, de préférence entre 70,0 et 100 %, de préférence entre 80,0
10 et 100 %, de manière préférée compris entre 80,0 et 99,0 %, de préférence entre 85,0 et 99,0 % et de manière encore plus préférée entre 90,0 et 98,0 %.

Le taux de saturation en éthylène dissout peut être mesuré par toute méthode connue de l'Homme du métier et par exemple par l'analyse chromatographique en phase gaz (couramment appelée GC) d'une fraction de la phase liquide soutirée de l'enceinte réactionnelle.

15 Un autre avantage de l'étape de recyclage d'au moins une fraction du ciel gazeux selon l'invention est de permettre de compenser de façon simple et économique le phénomène de perçage de l'éthylène gazeux dans le ciel gazeux dans un procédé d'oligomérisation quelles que soient les dimensions du réacteur.

Un autre avantage de la présente invention est d'améliorer la conversion en éthylène et/ou la
20 sélectivité en oléfines, ainsi que la productivité volumique du procédé d'oligomérisation.

Procédé d'oligomérisation

Le procédé d'oligomérisation de l'éthylène selon l'invention permet de produire des alpha oléfines linéaires par la mise en contact d'éthylène, d'un système catalytique et éventuellement en présence d'un solvant.

25 Tous les systèmes catalytiques connus de l'Homme du métier et aptes à être mis en œuvre dans les procédés de dimérisation, de trimérisation, de tétramérisation et plus généralement dans les procédés d'oligomérisation selon l'invention, font partie du domaine de l'invention. Lesdits systèmes catalytiques ainsi que leurs mises en œuvres sont notamment décrits dans les demandes FR2984311, FR2552079, FR3019064, FR3023183, FR3042989 ou encore dans la demande FR3045414.

30 De préférence, les systèmes catalytiques comprennent, de préférence sont constitués de :

- un précurseur métallique de préférence à base de nickel, de titane ou de chrome,
- optionnellement un agent activateur,

- optionnellement un additif, et
- optionnellement un solvant.

Le précurseur métallique

Le précurseur métallique utilisé dans le système catalytique est de préférence choisi parmi les
5 composés à base de nickel, de titane ou de chrome.

Dans un mode de réalisation, le précurseur métallique est à base de nickel et préférentiellement comprend du nickel de degré d'oxydation (+II). De préférence, le précurseur de nickel est choisi parmi les carboxylates de nickel(II) tel que par exemple le 2-éthylhexanoate de nickel, les phénates de nickel(II), les naphénates de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate
10 de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), le chlorure de π -allylnickel(II), le bromure de π -allylnickel(II), le dimère du chlorure de methallylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -allylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -methallylnickel(II) et le 1,5-cyclooctadiényle de nickel(II), sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

Dans un second mode de réalisation, le précurseur métallique est à base de titane et
15 préférentiellement comprend un composé aryloxy ou alcoxy du titane.

Le composé alcoxy du titane répond avantageusement à la formule générale $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$ dans laquelle R est un radical alkyle linéaire ou ramifié. Parmi les radicaux alcoxy préférés, on peut citer à titre d'exemple non limitatifs : le tétraéthoxy, le tétraisopropoxy, le tétra-n-butoxy et le tétra-2-éthylhexyloxy.

20 Le composé aryloxy du titane répond avantageusement à la formule générale $[\text{Ti}(\text{OR}')_4]$ dans laquelle R' est un radical aryle substitué ou non par des groupements alkyle ou aryle. Le radical R' peut comporter des substituants à base d'hétéroatome. Les radicaux aryloxy préférés sont choisis parmi le phénoxy, le 2-méthylphénoxy, le 2,6-diméthylphénoxy, le 2,4,6-triméthylphénoxy, le 4-méthylphénoxy, le 2-phénylphénoxy, le 2,6-diphénylphénoxy, le 2,4,6-triphénylphénoxy, le 4-phénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,4-ditertbutyl-6-phénylphénoxy, le 2,6-diisopropylphénoxy, le 2,6-ditert-butylphénoxy, le 4-méthyl-2,6-ditert-butylphénoxy, le 2,6-dichloro-4-tert-butylphénoxy et le 2,6-dibromo-4-tert-butylphénoxy, le radical biphénoxy, le binaphtoxy, le 1,8-naphtalène-dioxy.
25

Selon un troisième mode de réalisation, le précurseur métallique est à base de chrome et préférentiellement comprend un sel de chrome (II), un sel de chrome (III), ou un sel de degré
30 d'oxydation différent pouvant comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents, tels que par exemple des halogénures, des carboxylates, des acétylacétonates, des anions alcoxy ou aryloxy. De préférence, le précurseur à base de chrome est choisi parmi CrCl_3 , $\text{CrCl}_3(\text{tétrahydrofurane})_3$, $\text{Cr}(\text{acétylacétonate})_3$, $\text{Cr}(\text{naphénate})_3$, $\text{Cr}(\text{2-éthylhexanoate})_3$, $\text{Cr}(\text{acétate})_3$.

La concentration en nickel, en titane ou en chrome, est comprise entre 0,001 et 300,0 ppm en masse de métal atomique par rapport à la masse réactionnelle, de préférence entre 0,002 et 100,0 ppm, préférentiellement entre 0,003 et 50,0 ppm, plus préférentiellement entre 0,05 et 20,0 ppm et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 10,0 ppm en masse de métal atomique par rapport à la masse réactionnelle.

L'agent activateur

Optionnellement, quel que soit le précurseur métallique, le système catalytique peut comprendre un ou plusieurs agents activateurs de préférence choisis parmi les composés à base d'aluminium tels que le dichlorure de méthylaluminium (MeAlCl_2), le dichloroéthylaluminium (EtAlCl_2), le sesquichlorure d'éthylaluminium ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$), le chlorodiéthylaluminium (Et_2AlCl), le chlorodiisobutylaluminium ($i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$), le triéthylaluminium (AlEt_3), le tripropylaluminium ($\text{Al}(\text{n-Pr})_3$), le triisobutylaluminium ($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$), le diéthyl-éthoxyaluminium (Et_2AlOEt), le méthylaluminoxane (MAO), l'éthylaluminoxane et les méthylaluminoxanes modifiés (MMAO).

L'additif

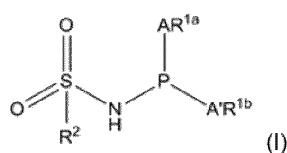
Optionnellement, le système catalytique peut comprendre un ou plusieurs additifs.

L'additif est de préférence choisi parmi les composés phosphorés monodentés, des composés phosphorés bidentés, des composés phosphorés tridentés, des composés oléfiniques, des composés aromatiques, des composés azotés, des bipyridines, des diimines, des éthers monodentés, des éthers bidentés, des thioéthers monodentés, des thioéthers bidentés, des carbènes monodentés ou bidentés, des ligands mixtes tels que des phosphinopyridines, des iminopyridines, des bis(imino)pyridines

Lorsque le système catalytique est à base de nickel, l'additif est avantageusement choisi parmi,

- les composés de type azoté, tels que la triméthylamine, la triéthylamine, le pyrrole, le 2,5-diméthylpyrrole, la pyridine, la 2-méthylpyridine, la 3-méthylpyridine, la 4-méthylpyridine, la 2-méthoxypyridine, la 3-méthoxypyridine, la 4-méthoxypyridine, la 2-fluoropyridine, la 3-fluoropyridine, la 3-trifluorométhylpyridine, la 2-phénylpyridine, la 3-phénylpyridine, la 2-benzylpyridine, la 3,5-diméthylpyridine, la 2,6-diterbutylpyridine et la 2,6-diphénylpyridine, la quinoline, la 1,10-phénanthroline, N-méthylpyrrole, N-butylpyrrole, N-méthylimidazole, le N-butylimidazole, la 2,2'-bipyridine, la N,N'-diméthyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-butane-2,3-diimine, la N,N'-diphényl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-éthane-1,2-diimine, la N,N'-diphényl-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine, ou

- les composés de type phosphine choisis indépendamment parmi la tributylphosphine, la triisopropylphosphine, la tricyclopentylphosphine, la tricyclohexylphosphine, la triphénylphosphine, la tris(o-tolyl)phosphine, le bis(diphénylphosphino)éthane, l'oxyde de trioctylphosphine, l'oxyde de triphénylphosphine, la triphénylphosphite, ou
- 5 - les composés répondant à la formule générale (I) ou un des tautomères dudit composé :



dans laquelle

- A et A', identiques ou différents, sont indépendamment un oxygène ou une liaison simple entre l'atome de phosphore et un atome de carbone,
- 10 - les groupements R^{1a} et R^{1b} sont indépendamment choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, pentyle, cyclohexyle, adamantyle, substitués ou non, contenant ou non des hétéroéléments; les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 2-méthylephényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophényle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphthyle, bisnaphthyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle,
- 15 - le groupement R² est choisi indépendamment parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, pentyle, cyclohexyle, adamantyle, substitués ou non, contenant des hétéroéléments ou non ; les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophényle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphthyle, bisnaphthyle, pyridyle, bisphényle, furanyle,
- 20 - thiophényle.
- 25

Lorsque le système catalytique est à base de titane, l'additif est choisi parmi l'éther diéthylique, le diisopropyléther, le dibutyléther, le diphényléther, le 2-méthoxy-2-méthylpropane, 2-méthoxy-2-méthylbutane, le diméthoxy-2,2 propane, le di(2-éthylhexyloxy)-2,2 propane, le 2,5-dihydrofurane, le tétrahydrofurane, le 2-méthoxytétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le 3-méthyltétrahydrofurane, le 2,3-dihydropyrane, le tétrahydropyrane, le 1,3-dioxolane, le 1,3-dioxane, le

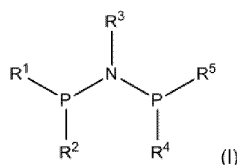
1,4-dioxane, le diméthoxyéthane, di(2-méthoxyéthyl)éther, le benzofurane, le glyme et le diglyme pris seuls ou en mélange.

Lorsque le système catalytique est à base de chrome, l'additif est avantageusement choisi parmi,

- 5 - les composés de type azoté, tels que la triméthylamine, la triéthylamine, le pyrrole, le 2,5-diméthylpyrrole, la pyridine, la 2-méthylpyridine, la 3-méthylpyridine, la 4-méthylpyridine, la 2-méthoxypyridine, la 3-méthoxypyridine, la 4-méthoxypyridine, la 2-fluoropyridine, la 3-fluoropyridine, la 3-trifluorométhylpyridine, la 2-phénylpyridine, la 3-phénylpyridine, la 2-benzylpyridine, la 3,5-diméthylpyridine, la 2,6-diterbutylpyridine et la 2,6-diphénylpyridine, la quinoline, la 1,10-phénanthroline, N-méthylpyrrole, N-butylpyrrole N-méthylimidazole, le N-butylimidazole, la 2,2'-bipyridine, la N,N'-diméthyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-butane-2,3-diimine, la N,N'-diphényl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-éthane-1,2-diimine, la N,N'-diphényl-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine, ou
- 10 - les composés aryloxy de formule générale $[M(R^3O)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle
 - * M est choisi parmi le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, de préférence le magnésium,
 - * R^3 est un radical aryl contenant de 6 à 30 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical alkyl contenant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - 20 * n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 ou 1, et
 - * y est un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence y est égal à 1, 2, 3 ou 4.

De préférence, le radical aryloxy R^3O est choisi parmi le 4-phénylphénoxy, le 2-phénylphénoxy, le 2,6-diphénylphénoxy, le 2,4,6-triphénylphénoxy, le 2,3,5,6-tétraphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,6-diisopropylphénoxy, le 2,6-diméthylphénoxy, le 2,6-ditert-butylphénoxy, le 4-méthyl-2,6-ditert-butylphénoxy, le 2,6-dichloro-4-tert-butylphénoxy et le 2,6-dibromo-4-tert-butylphénoxy. Les deux radicaux aryloxy peuvent être portés par une même molécule, comme par exemple le radical biphénoxy, le binaphtoxy ou le 1,8-naphtalène-dioxy. De préférence, le radical aryloxy R^3O est le 2,6-diphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy ou le 2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy.

- 30 - les composés hétéroatomique de formule générale (I)



dans laquelle

- R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, sont choisis parmi un groupement alkyle cyclique ou non, aromatique ou non, ayant de 1 à 15 atomes de carbone, contenant ou non des hétéroéléments.

De préférence, les groupements R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, sont choisis parmi les groupements méthyl, éthyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, pentyl, cyclopentyl, hexyl, cyclohexyl, adamantyl substitués ou non, contenant ou non des hétéroéléments ; les groupements phényl, o-tolyl, m-tolyl, p-tolyl, mésityl, 3,5-diméthylphényl, 4-n-butylphényl, 2-méthoxyphényl, 3-méthoxyphényl, 4-méthoxyphényl, 2-isopropylphényl, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényl, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényl, 2-chlorophényl, 3-chlorophényl, 4-chlorophényl, 2-fluorophényl, 3-fluorophényl, 4-fluorophényl, 4-trifluorométhylphényl, 3,5-di(trifluorométhyl)phényl, benzyl, naphthyl, bisnaphthyl, pyridyle, furanyl, thiophényl, substitués ou non.

A titre d'exemple non limitatif on peut citer les composés hétéroatomiques suivants : (phenyl)₂PN(méthyl)P(phenyl)₂, (phenyl)₂PN(i-propyl)P(phenyl)₂, (phenyl)₂PN(phényl)P(phenyl)₂, (2-méthoxyphényl)₂PN(i-propyl)P(phenyl)₂, (2-méthoxyphényl)₂PN(i-propyl)P(2-méthoxyphényl)₂, (4-méthoxyphényl)₂PN(i-propyl)P(4-méthoxyphényl)₂, (2-fluorophényl)₂PN(i-propyl)P(2-fluorophényl)₂, (2-fluorophényl)(phenyl)PN(i-propyl)P(2-fluorophényl)₂, (2-fluorophényl)(phenyl)PN(i-propyl)P(2-fluorophényl)(phenyl), (2-fluorophényl)(phenyl)PN(i-propyl)P(phenyl)₂.

20 Le solvant

Dans un mode de réalisation de l'invention, le système catalytique comprend optionnellement un ou plusieurs solvants.

Dans un mode de réalisation, un solvant ou un mélange de solvants peut être mis en œuvre dans le procédé d'oligomérisation de l'éthylène.

Le ou les solvants sont avantageusement choisis parmi les éthers, les alcools, les solvants halogénés et les hydrocarbures, saturés ou insaturés, cycliques ou non, aromatiques ou non, comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 15 atomes de carbone, préférentiellement entre 4 et 12 atomes de carbone et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 atomes de carbone.

De préférence, le solvant est choisi parmi le pentane, l'hexane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, le cycloocta-1,5-diène, le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le diéthyléther, le tétrahydrofurane, le 1,4-dioxane, le dichlorométhane, le dichloroéthane, le tétrachloroéthane, l'hexachloroéthane, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le butène, l'hexène et l'octène purs ou en mélange.

De préférence, le solvant peut être avantageusement choisi parmi les produits de la réaction d'oligomérisation. De manière préférée, le solvant utilisé est le cyclohexane.

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

Avantageusement, le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 10,0 MPa, de préférence entre 0,2 et 9,0 MPa et préférentiellement entre 0,3 et 8,0 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C, de préférence entre 35 et 150°C et de manière préférée entre 45 et 140°C.

Le dispositif permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention est avantageusement constitué d'un enchainement de 2 à 10 réacteurs gaz/liquide, de préférence d'un enchainement de 2 à 8 réacteurs, de préférence d'un enchainement de 2 à 6 réacteurs, de préférence d'un enchainement de 3 à 6 réacteurs et de manière préférée d'un enchainement de 2, 3, 4, ou 5 réacteurs. Le nombre de ces réacteurs qui sont alimentés en éthylène gazeux représente de préférence entre 25 % et 100 % du nombre total de réacteurs dans l'enchainement, de manière très préférée entre 50 % et 100 %.

Le taux massique de solvant introduit dans l'enchainement de réacteurs mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est compris entre 0,5 et 10,0, de préférence entre 1,0 et 5,0, et de manière préférée entre 2,0 et 4,0. Avantageusement ledit taux massique de solvant permet d'obtenir des productivités élevées. Le taux massique de solvant est le ratio massique du débit total de solvant injecté sur le débit total d'éthylène gazeux injecté dans le procédé.

Le débit de la boucle de recirculation liquide de chaque réacteur est avantageusement compris entre 500/N et 10000/N t/h, et de préférence entre 800/N et 7000/N t/h, où N est le nombre de réacteurs en série mis en œuvre dans l'enchainement.

De préférence, la concentration en précurseur métallique du système catalytique est comprise entre 0,1 et 50,0 ppm en masse de métal atomique par rapport à la masse réactionnelle, de préférence entre 0,4 et 30,0 ppm, de préférence entre 0,6 et 20,0 ppm, de préférence entre 0,8

et 10,0 ppm et de préférence entre 1,0 et 6,0 ppm en masse de métal atomique par rapport à la masse réactionnelle.

Selon un mode de réalisation, la réaction catalytique d'oligomérisation est mise en œuvre en continu.

5 Dans le cas des réacteurs de l'enchaînement comportant une étape d'introduction d'éthylène, la solution catalytique, constituée comme décrit ci-dessus, est injectée en même temps que l'éthylène dans le(s) réacteur(s) agité(s) par les moyens mécaniques classiques connus de l'homme du métier ou par une recirculation extérieure, et maintenue à la température souhaitée. On peut aussi injecter séparément les composants du catalyseur dans le milieu réactionnel. L'éthylène est introduit par une vanne d'admission asservie à la pression, qui maintient celle-ci constante dans le réacteur. Le
10 mélange réactionnel est soutiré au moyen d'une vanne asservie au niveau du liquide de l'enceinte réactionnelle de façon à maintenir celui-ci constant. Excepté pour le premier réacteur de l'enchaînement, qui n'est pas alimenté en fraction de liquide réactionnel, le liquide réactionnel issu du réacteur précédent dans l'enchaînement est introduit directement dans l'enceinte réactionnelle en partie basse ou haute, avec possibilité d'utiliser un élément de dispersion de la phase liquide, ou est
15 injecté dans la boucle de recirculation.

Dans le cas des réacteurs de l'enchaînement ne comportant pas d'injection d'éthylène frais, le système est identique, excepté l'absence d'éthylène injecté.

En sortie du dernier réacteur de l'enchaînement, le catalyseur est avantageusement détruit en continu par tout moyen habituel connu de l'homme du métier, puis les produits issus de la réaction ainsi que le
20 solvant sont séparés avantageusement dans une section de séparation en aval du dernier réacteur de l'enchaînement, par exemple par distillation. L'éthylène qui n'a pas été transformé et qui est récupéré dans l'éventuelle section de séparation est de préférence recyclé dans l'enchaînement de réacteurs. Les résidus de système catalytique inclus dans une fraction lourde à l'issue de l'éventuelle section de séparation peuvent être incinérés.

25 **Etape a) d'introduction du système catalytique**

Le procédé selon l'invention comprend une étape a) d'introduction d'un système catalytique comprenant un catalyseur métallique et un agent activateur, optionnellement un additif et éventuellement d'un solvant ou d'un mélange de solvants, dans au moins le premier réacteur de l'enchaînement et de manière optionnelle dans le ou les réacteurs suivants de l'enchaînement.

30 De préférence, l'introduction du système catalytique peut être réalisée dans la phase liquide contenue dans l'enceinte réactionnelle, de préférence dans le fond de l'enceinte réactionnelle, et/ou dans une partie d'une fraction liquide refroidie préalablement à l'introduction de ladite fraction dans l'enceinte réactionnelle de préférence introduite à l'étape f).

Dans un mode de réalisation préféré, l'introduction du système catalytique optionnellement en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants, est réalisée uniquement dans le premier réacteur de l'enchaînement.

5 Dans un autre mode de réalisation préféré, l'introduction du système catalytique optionnellement en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants, est réalisée dans tous les réacteurs de l'enchaînement.

De préférence, la pression d'introduction du système catalytique dans l'enceinte réactionnelle est comprise entre 0,1 et 10,0 MPa, de préférence entre 0,2 et 9,0 MPa et préférentiellement entre 0,3 et 8,0 MPa.

10 De préférence la température d'introduction du système catalytique dans l'enceinte réactionnelle est entre 30 et 200°C, de préférence entre 35 et 150°C et de manière préférée entre 45 et 140°C.

Etape b) d'introduction de l'éthylène gazeux

15 Le procédé selon l'invention comprend une étape b) d'introduction de l'éthylène gazeux dans la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle d'au moins le premier réacteur de l'enchaînement. Ledit éthylène gazeux est introduit dans la phase liquide au niveau de la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle, de préférence sur la partie inférieure latérale de l'enceinte réactionnelle, dans au moins le premier réacteur de l'enchaînement. L'ensemble des réacteurs ou une partie des réacteurs peuvent être alimentés en éthylène gazeux, le premier réacteur l'étant toujours. Dans un mode réalisation préféré, l'éthylène gazeux n'est pas introduit dans le dernier réacteur de l'enchaînement.

20 Le nombre des réacteurs qui sont alimentés en éthylène gazeux représente entre 25 % et 100 % du nombre total de réacteurs dans l'enchaînement, de préférence entre 50 % et 100 %.

L'éthylène gazeux introduit comprend de l'éthylène gazeux frais, et de préférence, ledit éthylène gazeux frais peut être combiné avec de l'éthylène gazeux recyclé d'une étape de séparation aval ultérieure au procédé d'oligomérisation.

25 Lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, suite à l'étape l'introduction de l'éthylène gazeux, la phase liquide comprend de l'éthylène gazeux non dissout, ainsi selon les zones de l'enceinte réactionnelle, la phase liquide correspond à un mélange gaz-liquide entre notamment la phase liquide et l'éthylène gazeux. De préférence, la zone dans le fond de l'enceinte réactionnelle sous le niveau d'introduction de l'éthylène gazeux comprend, de préférence est constituée, de la
30 phase liquide sans éthylène gazeux.

De préférence, l'éthylène gazeux est distribué par dispersion lors de son introduction dans la phase liquide inférieure de l'enceinte réactionnelle par un moyen apte à réaliser ladite dispersion de manière

uniforme sur toute la section du réacteur. De préférence, le moyen de dispersion est choisi parmi un réseau distributeur avec une répartition homogène des points d'injection d'éthylène sur toute la section du réacteur.

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

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

10 De préférence, le débit d'éthylène gazeux introduit à l'étape b) est asservi à la pression dans l'enceinte réactionnelle.

Selon un mode particulier de mise en œuvre de l'invention, un flux d'hydrogène gazeux peut également être introduit dans l'enceinte réactionnelle, avec un débit représentant 0,2 à 5,0 % en masse du débit d'éthylène entrant, de préférence représentant entre 0,2 et 4,0%, de manière préférée entre 0,3 et 3,0% et de manière très préférée entre 0,4 et 2,0%. De préférence, le flux d'hydrogène gazeux est introduit par la conduite mise en œuvre pour l'introduction de l'éthylène gazeux.

15

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

Le procédé selon l'invention comprend une étape c) de soutirage d'une fraction de la phase liquide de préférence dans la partie inférieure de la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle de chaque réacteur mis en œuvre.

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

25 De préférence, le débit de soutirage est compris entre 500/N et 10000/N t/h, et de préférence entre 800/N et 7000/N t/h, où N désigne le nombre de réacteurs mis en œuvre dans l'enchaînement.

La fraction liquide soutirée de la phase liquide est divisée en deux flux : un premier flux et un second flux. Le premier flux dit fraction liquide principale est envoyé vers l'étape e) de refroidissement. Pour tous les réacteurs de l'enchaînement, hormis le dernier, le second flux est envoyé vers l'étape d) d'introduction dans le réacteur situé directement en aval dans l'enchaînement. Dans le cas du dernier réacteur de l'enchaînement, le second flux correspond à l'effluent obtenu à l'issue du procédé d'oligomérisation et peut être avantageusement envoyé vers une section de séparation située en aval

30

du dispositif, en particulier du dernier réacteur de l'enchaînement, mis en œuvre dans le procédé selon l'invention.

Dans un autre mode de réalisation, le premier et le second flux peuvent être soutirés de la phase liquide en deux points distincts de l'enceinte réactionnelle, avantageusement dans la zone inférieure.

- 5 Quel que soit le réacteur considéré dans l'enchaînement, avantageusement, le débit dudit second flux est régulé pour maintenir un niveau liquide constant dans ledit réacteur. Le débit dudit second flux est avantageusement inférieur au débit dudit premier flux.

- De préférence, le débit dudit second flux est de 5 à 200 fois inférieur au débit liquide du flux principal envoyé à l'étape de refroidissement. De manière très préférée, le débit dudit second flux est de 5
10 à 150 fois inférieur, de préférence de 10 à 120 fois inférieur et de manière préférée de 20 à 100 fois inférieur.

Etape d) d'introduction de la fraction liquide issue du réacteur précédent dans l'enchaînement

- Le procédé selon l'invention comprend une étape d) d'introduction, dans l'enceinte réactionnelle du réacteur en aval dans l'enchaînement, du second flux correspondant à la seconde partie de la fraction
15 liquide soutirée du réacteur en amont dans l'enchaînement. Cette introduction est réalisée par tout moyen connu de l'Homme du métier, directement dans l'enceinte réactionnelle dans un mode de réalisation, ou dans la boucle de recirculation utilisée pour l'étape e) de refroidissement dans un autre mode de réalisation.

- Dans le premier mode de réalisation, avantageusement, pour assurer un mélange uniforme du liquide
20 injecté avec le liquide présent dans l'enceinte réactionnelle, l'introduction de la fraction liquide issue du réacteur en amont dans l'enchaînement, en d'autres termes l'introduction du second flux, est réalisée avec un moyen de dispersion du liquide injecté dans la phase liquide présente dans l'enceinte réactionnelle.

- Dans le second mode de réalisation, avantageusement, un élément de dispersion est utilisé pour
25 assurer le mélange du liquide injecté dans la boucle de recirculation, par tout moyen connu de l'Homme du métier.

Etape e) de refroidissement de la fraction liquide

- Le procédé selon l'invention comprend une étape e) de refroidissement du flux principal correspondant à une partie de la fraction liquide soutirée à l'étape c), pour chaque réacteur de
30 l'enchaînement.

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

- 5 L'échangeur thermique permet de diminuer la température de la fraction liquide, avantageusement soutirée et de préférence du flux principal, de 1,0 à 30,0°C, de préférence entre 2,0 et 20°C, de préférence entre 2,0 et 15,0°C, de préférence entre 2,5 et 10,0°C, de préférence de 3,0 à 9,0°C, de préférence de 4,0 à 8,0°C. Avantageusement le refroidissement de la fraction liquide, avantageusement soutirée et de préférence du flux principal, permet de maintenir la température du milieu réactionnel dans les gammes de température souhaitées.
- 10

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

15 **Etape f) d'introduction de la fraction liquide refroidie**

Le procédé selon l'invention comprend une étape f) d'introduction de la fraction liquide refroidie à l'étape e) pour chaque réacteur de l'enchaînement.

- Pour chaque réacteur de l'enchaînement, l'introduction de la fraction liquide refroidie issue de l'étape e) est, de préférence, réalisée dans la phase liquide de l'enceinte réactionnelle, de préférence dans la partie supérieure de la zone inférieure de ladite enceinte, par tout moyen connu de l'Homme du métier.
- 20

De préférence, le débit d'introduction de la fraction liquide refroidie est compris entre 500/N et 10000/N t/h, et de préférence entre 800 et 7000/N t/h, où N désigne le nombre de réacteurs mis en œuvre dans l'enchaînement.

- 25 L'effluent du procédé d'oligomérisation correspond à la partie de fraction liquide soutirée du dernier réacteur de l'enchaînement qui n'est pas envoyée dans l'échangeur thermique, c'est-à-dire le second flux issu du dernier réacteur. En sortie du dernier réacteur de l'enchaînement, les produits issus de la réaction ainsi que le solvant éventuellement compris dans l'effluent peuvent ensuite être séparés, par exemple par distillation.

30 **Etape g) de recyclage d'une fraction gazeuse soutirée de la phase gazeuse**

Le procédé selon l'invention comprend une étape g) de recyclage, dans au moins le premier réacteur de l'enchaînement, d'une fraction gazeuse soutirée de la phase gazeuse de l'enceinte réactionnelle et

introduite au niveau de la partie inférieure de la zone inférieure de l'enceinte, de préférence sur la partie inférieure latérale de l'enceinte réactionnelle, de préférence en fond de l'enceinte réactionnelle. La partie inférieure désigne le quart inférieur de l'enceinte réactionnelle.

5 Dans un mode de réalisation, l'étape g) de recyclage est mise en œuvre uniquement dans le premier réacteur de l'enchaînement.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape g) de recyclage est mise en œuvre dans tous les réacteurs de l'enchaînement.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape g) de recycle est mise en œuvre dans tous les réacteurs de l'enchaînement à l'exception du dernier réacteur.

10 L'étape g) de recyclage de la fraction gazeuse est encore appelée boucle de recycle. Le soutirage de la fraction gazeuse mis en œuvre à l'étape g) est réalisé par tout moyen apte à réaliser le soutirage et de préférence par un compresseur.

15 Un avantage de l'étape de recyclage selon l'invention est de compenser le phénomène de perçage de l'éthylène dans le ciel gazeux. Le phénomène de perçage correspond à l'éthylène gazeux qui traverse la phase liquide sans se dissoudre et qui passe dans le ciel gazeux. Lorsque le débit d'éthylène gazeux injecté et le volume de ciel sont fixés à une valeur donnée, le perçage entraîne alors une augmentation de pression dans l'enceinte réactionnelle. Dans un réacteur gaz/liquide mis en œuvre dans l'enchaînement, le débit d'introduction de l'éthylène à l'étape b) est asservi à la pression dans l'enceinte réactionnelle. Ainsi, en cas d'augmentation de la pression dans le réacteur du fait d'un fort
20 taux de perçage de l'éthylène dans la phase gazeuse, le débit d'éthylène gazeux introduit à l'étape b) diminue ce qui entraîne une diminution de la quantité d'éthylène dissout dans la phase liquide et donc de la saturation. La diminution de la saturation est préjudiciable pour la conversion de l'éthylène et s'accompagne d'une diminution de la productivité du réacteur. L'étape de recyclage d'une fraction gazeuse selon l'invention permet donc d'optimiser la saturation de l'éthylène dissout dans un ou
25 plusieurs réacteurs de l'enchaînement ce qui permet d'améliorer la productivité volumique du procédé.

La phase gazeuse soutirée à l'étape g) peut être introduite dans l'enceinte réactionnelle seule ou en mélange avec l'éthylène gazeux introduit à l'étape b). De préférence, la phase gazeuse est introduite en mélange avec l'éthylène gazeux introduit à l'étape b).

30 Dans un mode de réalisation particulier, la phase gazeuse soutirée à l'étape g) est introduite dans l'enceinte réactionnelle par dispersion dans la phase liquide, dans la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle, par un moyen apte à réaliser ladite dispersion de manière uniforme sur toute la section du réacteur. De préférence, le moyen de dispersion est choisi parmi un réseau distributeur avec une

répartition homogène des points d'injection de la phase gazeuse soutirée à l'étape g) sur toute la section du réacteur.

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

De préférence, le débit de soutirage de la fraction gazeuse est compris entre 0,1 et 100 % volumique du débit d'éthylène gazeux introduit à l'étape b), de préférence 0,5 et 90,0 %, de préférence 1,0 et 80,0 %, de préférence entre 2,0 et 70,0 %, de préférence entre 4,0 et 60,0 %, de préférence entre 5,0 et 50,0 %, de préférence entre 10,0 et 40,0 % et de manière préférée entre 15,0 et 30,0 %.

Avantageusement, le débit de soutirage de la fraction gazeuse à l'étape g) est asservi à la pression au sein de l'enceinte réactionnelle ce qui permet de maintenir la pression à une valeur ou une gamme souhaitée et donc de compenser le phénomène de perçage de l'éthylène gazeux dans le ciel.

Dans un mode de réalisation particulier, la fraction gazeuse soutirée à l'étape g) est divisée en deux flux, un premier flux gazeux dit principal qui est recyclé directement dans l'enceinte réactionnelle, et un second flux gazeux.

Dans un mode de réalisation préféré, ledit second flux gazeux correspond à une purge du ciel gazeux, qui permet d'éliminer une partie des gaz incondensables.

De préférence, le débit du second flux gazeux est compris entre 0,005 et 1,00 % volumique du débit d'éthylène introduit à l'étape b), de préférence entre 0,01 et 0,50 % du débit d'éthylène introduit à l'étape b).

Dispositif réactionnel d'oligomérisation

De nombreux réacteurs mettant en œuvre une phase liquide et une phase gazeuse sont constitués d'une enceinte réactionnelle contenant une phase liquide dans une zone inférieure comprenant de l'éthylène gazeux et une phase gazeuse dans une zone supérieure, une boucle de recirculation d'une fraction liquide vers un échangeur thermique permettant le refroidissement de la fraction liquide avant sa réinjection dans l'enceinte principale. Le débit de la boucle de recirculation permet l'obtention d'une bonne homogénéisation des concentrations et de contrôler la température dans la phase liquide au sein de l'enceinte réactionnelle.

Le dispositif réactionnel mis en œuvre par le procédé selon l'invention appartient au domaine des réacteurs gaz/liquide tels que des colonnes à bulles. En particulier, le dispositif réactionnel selon l'invention comprend un enchainement en série d'au moins deux réacteurs gaz/liquide, chacun des réacteurs comprenant les éléments suivants :

- une enceinte réactionnelle i), de forme allongée le long de l'axe vertical contenant une phase liquide située dans une zone inférieure comprenant, et de préférence constituée, des produits de la réaction, de l'éthylène dissout et gazeux, d'un système catalytique et d'un éventuel solvant, et une phase gazeuse située dans une zone supérieure au-dessus de la zone inférieure comprenant de l'éthylène gazeux, ainsi que les gaz incondensables (éthane notamment),
5
- un moyen, optionnel d'introduction de l'éthylène gazeux ii), de préférence situé dans la partie inférieure latérale de ladite enceinte réactionnelle et de préférence mettant en œuvre un moyen de distribution de l'éthylène gazeux au sein de ladite phase liquide de l'enceinte réactionnelle,
10
- un moyen, optionnel d'introduction du système catalytique iii), comprenant un catalyseur métallique, au moins un activateur et au moins un additif,
- une boucle de recirculation iv) comprenant un moyen de soutirage à la base (de préférence au fond) de l'enceinte réactionnelle pour le soutirage d'une fraction liquide vers un échangeur thermique permettant le refroidissement dudit liquide, et un moyen d'introduction dudit liquide refroidi, ladite introduction étant réalisée dans la phase liquide dans la partie supérieure de la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle,
15
- une boucle de recycle de la phase gazeuse v) dans la zone inférieure de la phase liquide comprenant un moyen de soutirage d'une fraction gazeuse au niveau de la phase gazeuse de l'enceinte réactionnelle et un moyen d'introduction de ladite fraction gazeuse soutirée dans la phase liquide dans la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle,
20
- chaque réacteur de l'enchaînement, à l'exception du premier, étant alimenté par une seconde partie de la fraction liquide soutirée du réacteur en amont dans l'enchaînement, par des moyens d'alimentation vi) qui peuvent être une conduite alimentant directement l'enceinte réactionnelle dans un mode de réalisation, ou une conduite rejoignant la boucle de recirculation utilisée pour l'étape e) de refroidissement dans un autre mode de réalisation,
25
- au moins le premier réacteur de l'enchaînement étant toujours alimenté en système catalytique et en éthylène gazeux et optionnellement en solvant.

i) une enceinte réactionnelle

- 30 Selon l'invention, toute enceinte réactionnelle connue de l'Homme du métier et apte à mettre en œuvre le procédé selon l'invention est envisageable. De préférence, l'enceinte réactionnelle est de forme cylindrique et présente un rapport hauteur sur largeur (noté H/D) compris entre 1 et 17, de préférence entre 1 et 8, de préférence entre 2 et 7 et de manière préférée entre 2 et 4.

De préférence, l'enceinte réactionnelle comprend un moyen de purge des gaz incondensables au niveau de la phase gazeuse.

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

Selon l'invention, en cas de phénomène de perçage de l'éthylène dans la phase gazeuse, ladite pression est maintenue constante par la mise en œuvre de la boucle de recycle v), décrite ci-après.

Ainsi, la boucle de recycle du ciel gazeux permet avantageusement en cas de perçage de l'éthylène de maintenir à une valeur donnée la saturation en éthylène dissout dans la phase liquide de la zone inférieure.

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

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

Selon l'invention, pour le ou les réacteurs alimentés en éthylène gazeux de l'enchaînement, l'enceinte réactionnelle i) comprend un moyen d'introduction de l'éthylène gazeux situé dans la partie inférieure de ladite enceinte, plus particulièrement dans la partie inférieure latérale.

Dans un mode de réalisation particulier, le dernier réacteur de l'enchaînement ne comprend pas de moyen d'introduction de l'éthylène gazeux.

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

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

De préférence, un distributeur gazeux, qui est un dispositif permettant de disperser la phase gaz de manière uniforme sur toute la section liquide, est positionné à l'extrémité du moyen d'introduction ii) au sein de l'enceinte réactionnelle i). Ledit dispositif comprend un réseau de conduites perforées, dont le diamètre des orifices est compris entre 1,0 et 12,0 mm, de préférence entre 3,0 et 10,0 mm, pour former des bulles d'éthylène dans le liquide de dimension millimétrique.

iii) un moyen d'introduction du système catalytique

Selon l'invention, le premier réacteur de l'enchaînement comprend un moyen d'introduction iii) du système catalytique. Eventuellement, les autres réacteurs de l'enchaînement que le premier peuvent comprendre ledit moyen.

- 5 Avantageusement, le moyen l'introduction du système catalytique peut être tout moyen tel qu'une conduite apte à introduire une fraction liquide pouvant contenir le système catalytique dans l'enceinte réactionnelle i).

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

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

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

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

iv) une boucle de recirculation

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

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

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

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

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

5 **v) une boucle de recycle du ciel gazeux**

Selon l'invention, le dispositif comprend une boucle de recycle de la phase gazeuse dans la partie inférieure de la phase liquide. Ladite boucle comprenant un moyen de soutirage d'une fraction gazeuse au niveau de la phase gazeuse de l'enceinte réactionnelle, c'est-à-dire dans la zone supérieure de ladite enceinte réactionnelle, et un moyen d'introduction de ladite fraction gazeuse
10 soutirée dans la phase liquide dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle.

La boucle de recycle permet avantageusement de compenser le phénomène de perçage et d'éviter l'augmentant de la pression dans l'enceinte réactionnelle, tout en maintenant la saturation en éthylène dissout dans la phase liquide à une valeur souhaitée.

Un autre avantage de la boucle de recycle est d'améliorer la productivité volumique du dispositif et
15 donc de diminuer les coûts. Dans un mode de réalisation préféré, la boucle de recycle comprend en outre un compresseur.

Dans un mode de réalisation, l'introduction de la fraction gazeuse soutirée est réalisée par l'intermédiaire du moyen d'introduction de l'éthylène gazeux ii).

Dans un autre mode de réalisation, l'introduction de la fraction gazeuse soutirée est réalisée par
20 l'intermédiaire d'un distributeur gazeux qui est un dispositif permettant de disperser la phase gaz de manière uniforme sur toute la section liquide, est positionné à l'extrémité du moyen d'introduction au sein de l'enceinte réactionnelle i). Ledit dispositif comprend un réseau de conduites perforées, dont le diamètre des orifices est compris entre 1,0 et 12,0 mm, de préférence entre 3,0 et 10,0 mm, pour former des bulles d'éthylène dans le liquide de dimension millimétrique.

25 De préférence le moyen d'introduction de la fraction gazeuse soutirée est choisi parmi une conduite, un réseau de conduites, un distributeur multitubulaire, une plaque perforée ou tout autre moyen connu de l'Homme du métier.

vi) des moyens d'alimentation liquide

Pour chaque réacteur de l'enchaînement mis en œuvre dans le procédé selon l'invention, à l'exception
30 du premier réacteur de l'enchaînement, des moyens d'alimentation liquide permettent l'introduction de la seconde partie de la fraction liquide soutirée du réacteur en amont dans l'enchaînement. Ces

moyens d'alimentation vi) peuvent être une conduite alimentant directement l'enceinte réactionnelle dans un mode de réalisation, ou une conduite rejoignant la boucle de recirculation utilisée pour l'étape e) de refroidissement dans un autre mode de réalisation.

- De préférence, le dispositif selon l'invention est constitué d'un enchainement de 2 à 10 réacteurs gaz/liquide, de préférence d'un enchainement de 2 à 8 réacteurs, de préférence d'un enchainement de 3 à 8 réacteurs, de préférence d'un enchainement de 2 à 6 réacteurs, de préférence d'un enchainement de 3 à 6 réacteurs, de préférence de 2, 3, 4 ou 5 réacteurs. Le nombre de ces réacteurs qui sont alimentés en éthylène gazeux représente entre 25 % et 100 % du nombre total de réacteurs dans l'enchainement, de préférence entre 50 % et 100 %.
- 10 Un avantage de la présente invention est donc de permettre d'atteindre des sélectivités en oléfines supérieures à celles atteintes avec un dispositif selon l'art antérieur ne comportant qu'un seul réacteur gaz/liquide, et ce, en conservant un haut niveau de conversion de l'éthylène gazeux en oléfines linéaires et de préférence en alpha-oléfines linéaires.

DESCRIPTION DES FIGURES

- 15 La figure 1 illustre un dispositif réactionnel selon l'art antérieur. Ce dispositif comprend un enchainement de 3 trois réacteurs gaz-liquide, chacun des réacteurs est constitué d'une enceinte réactionnelle (1) comprenant une zone inférieure comprenant une phase liquide A et une zone supérieure comprenant une phase gazeuse B, d'un moyen d'introduction de l'éthylène gazeux (2) par l'intermédiaire d'un distributeur gazeux (3) dans la phase liquide A. La phase gazeuse B comprend un
- 20 moyen de purge (4). Dans le fond de l'enceinte réactionnelle (1) de chacun des trois réacteurs se situe une conduite pour le soutirage d'une fraction liquide (5). Ladite fraction (5) est divisée en 2 flux, un premier flux principal (7) envoyé vers un échangeur à chaleur (8) puis introduit par l'intermédiaire d'une conduite (9) dans la phase liquide A et un second flux (6) correspondant à l'effluent envoyé vers une étape ultérieure. La conduite (10) dans le fond de l'enceinte réactionnelle de chacun des trois
- 25 réacteurs permet l'introduction du système catalytique.

- La figure 2 illustre un dispositif permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Ledit dispositif diffère du dispositif de la figure 1 en ce que au niveau du premier réacteur de l'enchainement une fraction gazeuse de la phase gazeuse B est envoyée vers un compresseur (11) et est recyclée par une conduite (12) reliée au moyen d'introduction d'éthylène gazeux (2) dans la partie inférieure de la zone A comprenant la phase liquide A.
- 30

La figure 2 illustre schématiquement un mode de réalisation particulier de l'objet de la présente invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES

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

Exemple 1 : comparatif correspondant à un enchainement de quatre réacteurs sans recycle de ciel gazeux.

- 5 L'exemple 1 met en œuvre un enchainement en série de 4 réacteurs gaz-liquide d'oligomérisation de l'éthylène.

Le système catalytique introduit dans l'enceinte réactionnelle de tous les réacteurs de l'enchainement est un système catalytique à base de chrome, tel que décrit dans le brevet FR3019064, en présence d'un solvant qui est le cyclohexane, de manière à assurer une teneur de 5 ppm poids en chrome dans
10 chaque réacteur de l'enchainement

Le volume réactionnel de chaque réacteur est de 45,7 m³. Les 4 réacteurs de l'enchainement sont tous opérés à une température de 135 °C et une pression de 5,3 MPa d'éthylène.

Le temps de séjour global dans l'enchainement de réacteur est de 17,5 min.

- 15 Les performances de ce dispositif réactionnel permettent, de convertir 50,80 % de l'éthylène injecté pour un taux massique de solvant de 3,7, et d'atteindre un niveau de sélectivité en hexène-1 de 90,9 %.

L'enchainement de quatre réacteurs sans recycle de ciel gazeux présente une productivité volumique de 177 kg d'hexène-1 produite par heure et par m³ de volume réactionnel.

- 20 Exemple 2 : selon l'invention mettant en œuvre un enchainement en série de 4 réacteurs avec recycle de gaz.

L'exemple 2 selon l'invention met en œuvre un enchainement en série de 4 réacteurs gaz-liquide d'oligomérisation de l'éthylène chacun des 4 réacteurs étant alimenté en éthylène et comprenant l'étape de recyclage de la fraction gazeuse.

- 25 Le système catalytique est introduit dans l'enceinte réactionnelle de tous les réacteurs de l'enchainement. Ledit système est un système catalytique à base de chrome, tel que décrit dans le brevet FR3019064, en présence de cyclohexane. Comme dans l'exemple précédent, les 4 réacteurs de l'enchainement sont tous opérés à une température de 135 °C et à une pression de 5,3 MPa.

Le temps de séjour global dans l'enchainement de réacteur est de 12,3 min.

Les 4 réacteurs en série de l'enchaînement mettent en œuvre une étape de recyclage de la fraction gazeuse représentant 9,0 % du débit d'éthylène frais alimentant chacun desdits réacteurs.

- 5 La mise en œuvre de la boucle de recycle selon l'invention permet pour un même niveau de performances par rapport à l'enchaînement de l'exemple 1 (conversion de 50,80 % de l'éthylène injecté et sélectivité en alpha-oléfine de 90,9 %, pour un taux massique de solvant de 3,7), dans un volume réactionnel de 32,2 m³ pour chaque réacteur, avec une concentration catalytique de 7,1 ppm poids en chrome, d'augmenter la productivité volumique de 42 % et ainsi d'atteindre 251 kg d'hexène-1 produite par heure et par m³ de volume réactionnel.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'oligomérisation d'éthylène, mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à une température comprise entre 30 et 200°C, dans un enchaînement d'au moins deux réacteurs gaz/liquide disposés en série, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - 5 a) une étape d'introduction d'un système catalytique d'oligomérisation comprenant au moins un précurseur métallique, éventuellement au moins un activateur et éventuellement au moins un additif dans au moins le premier réacteur de l'enchaînement comprenant une enceinte réactionnelle comprenant une phase liquide dans une zone inférieure et une phase gazeuse dans une zone supérieure,
 - 10 b) une étape d'introduction de l'éthylène gazeux dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle d'au moins le premier réacteur de l'enchaînement,
 - c) pour chaque réacteur, une étape de soutirage d'une fraction de phase liquide dans la partie inférieure de l'enceinte réactionnelle du réacteur, la fraction liquide étant séparée en deux flux : un premier flux correspondant à une première partie de la fraction liquide, dite fraction
15 liquide principale, qui est envoyée à l'étape e) de refroidissement ; un second flux correspondant à la deuxième partie de la fraction liquide qui constitue l'alimentation liquide du réacteur situé en aval dans l'enchaînement sauf si la fraction liquide soutirée est issue du dernier réacteur de l'enchaînement, et pour le dernier réacteur de l'enchaînement, le second flux correspond à l'effluent obtenu à l'issue du procédé d'oligomérisation,
 - 20 d) une étape d'introduction de ladite deuxième partie de la fraction liquide soutirée du réacteur situé en amont dans l'enceinte réactionnelle du réacteur situé en aval dans le sens de l'écoulement,
 - e) une étape de refroidissement de ladite fraction liquide principale soutirée du réacteur situé en amont à l'étape c) par le passage de ladite première partie de la fraction liquide dans un
25 échangeur thermique pour obtenir une fraction liquide refroidie,
 - f) une étape d'introduction de ladite fraction liquide refroidie à l'étape e) au sommet de l'enceinte réactionnelle dudit réacteur, les étapes a) à f) étant mises en œuvre pour chaque réacteur de l'enchaînement,
 - 30 g) une étape de recyclage d'une fraction gazeuse soutirée de la zone supérieure de l'enceinte réactionnelle et introduite au niveau de la partie inférieure de ladite enceinte réactionnelle dans la phase liquide, ladite étape g) de recyclage étant mise en œuvre dans au moins le premier réacteur de l'enchaînement.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'enchaînement de réacteurs met en œuvre de 2 à 10 réacteurs gaz/liquide disposés en série.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la phase gazeuse soutirée à l'étape g) est introduite en mélange avec l'éthylène gazeux introduit à l'étape b).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le débit de soutirage de la fraction gazeuse à l'étape g) est compris entre 0,1 et 100 % du débit d'éthylène gazeux introduit à l'étape b).
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'introduction de la fraction gazeuse soutirée à l'étape g) est réalisée au niveau de la partie inférieure latérale de l'enceinte réactionnelle.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le débit soutirage de la fraction gazeuse à l'étape g) est asservi à la pression au sein de l'enceinte réactionnelle
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel un second flux gazeux de purge est soutiré de la phase gazeuse.
8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le débit du second flux gazeux est compris entre 0,005 et 1,00 % du débit d'éthylène introduit à l'étape b).
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes mettant en œuvre un solvant et présentant un taux massique de solvant introduit dans l'enchaînement de réacteurs compris entre 0,5 et 10,0.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel à l'étape b) un flux d'hydrogène gazeux est introduit dans l'enceinte réactionnelle, avec un débit représentant 0,2 à 5,0 % en masse du débit d'éthylène entrant.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la concentration en précurseur métallique dans le système catalytique est comprise entre 0,1 et 50,0 ppm en masse de métal atomique par rapport à la masse réactionnelle.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la réaction catalytique d'oligomérisation est mise en œuvre en continu.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'oligomérisation permet l'obtention d'oléfines linéaires comprenant de 4 à 20 atomes de carbone.
14. Dispositif réactionnel pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel chacun des réacteurs comprend les éléments suivants :

- une enceinte réactionnelle i), de forme allongée le long de l'axe vertical une zone inférieure et une zone supérieure au-dessus de la zone inférieure,
 - un moyen optionnel d'introduction de l'éthylène gazeux ii), dans ladite enceinte réactionnelle, le premier réacteur de l'enchaînement comprenant toujours ledit moyen d'introduction de l'éthylène gazeux ii),
 - un moyen optionnel d'introduction du système catalytique iii), le premier réacteur de l'enchaînement comprenant toujours ledit moyen d'introduction du système catalytique iii),
 - une boucle de recirculation iv) comprenant un moyen de soutirage à la base de l'enceinte réactionnelle pour le soutirage d'une fraction liquide et un échangeur thermique, et un moyen d'introduction dudit liquide refroidi dans la partie supérieure de la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle,
 - une boucle de recycle de la phase gazeuse v) comprenant un moyen de soutirage d'une fraction gazeuse au niveau de la zone supérieure de l'enceinte réactionnelle et un moyen d'introduction de ladite fraction gazeuse soutirée dans la zone inférieure de l'enceinte réactionnelle,
 - à l'exception du premier réacteur, au moins un moyen vi) d'alimentation d'une seconde partie de la fraction liquide soutirée du réacteur en amont dans l'enchaînement, le ou lesdits moyens d'alimentation vi) étant de préférence une conduite alimentant directement l'enceinte réactionnelle, ou une conduite rejoignant la boucle de recirculation utilisée pour l'étape e) de refroidissement,
 - au moins le premier réacteur de l'enchaînement étant toujours alimenté en système catalytique et en éthylène gazeux.
15. Dispositif selon la revendication 14 dans lequel le moyen d'introduction de la fraction gazeuse soutirée dans la boucle de recycle correspond au moyen d'introduction de l'éthylène gazeux ii).