

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202392276** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2023.10.23**

(51) Int. Cl. **C07C 41/16** (2006.01)  
**C07C 41/42** (2006.01)  
**C07C 43/04** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2022.02.11**

**(54) ЭТЕРИФИКАЦИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ C5 ИЗООЛЕФИНОВ ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ**

(31) **63/149,118**

(72) Изобретатель:

(32) **2021.02.12**

**Барнас Роузетт, Скотт Майкл Джон  
(US)**

(33) **US**

(86) **PCT/US2022/016184**

(74) Представитель:

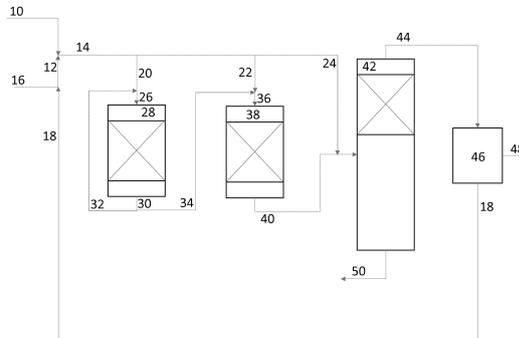
(87) **WO 2022/174081 2022.08.18**

**Медведев В.Н. (RU)**

(71) Заявитель:

**ЛАММУС ТЕКНОЛОДЖИ ЭлЭлСи  
(US)**

(57) Описаны системы и способы для эффективной конверсии высококонцентрированных потоков изоолефинов в третичные алкиловые эфиры. Системы и способы могут включать систему подачи для предпочтительного разделения высококонцентрированного изоолефинового сырья на несколько реакторов с неподвижным слоем и реактор каталитической дистилляции для контроля экзотермы реакции и достижения высокой степени конверсии изоолефинов.



**202392276  
A1**

**202392276  
A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-578786EA/042

### ЭТЕРИФИКАЦИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ C5 ИЗО-ОЛЕФИНОВ ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

#### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0001] Варианты осуществления настоящего изобретения относятся главным образом к получению третичных алкиловых эфиров. Более конкретно, раскрытые в настоящей заявке варианты осуществления относятся к получению третичного амилметилового эфира (ТАМЕ), третичного амилэтилового эфира (ТАЕЕ) других третичных амилалкиловых эфиров из сырья, которое содержит относительно высокую концентрацию изоамилена.

#### ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0002] Были предложены различные способы для получения третичных алкиловых эфиров из различного углеводородного сырья, такого как сырье, содержащее изобутилен, изоамилен или их смесь. Например, US4950803, US5321163, US6232509 и US7553995 раскрывают способы превращения изоолефинов в третичные простые эфиры с использованием реактора каталитической дистиляции. Типичное сырье, описанное в этих заявках, представляет собой легкие бензиновые фракции или фракции C4/C5 из установок каталитического крекинга с флюидизированным катализатором или парового крекинга, где такое сырье обычно содержит относительно небольшое количество изоолефинов, например, менее 35 массовых процентов олефинов, которые могут быть этерифицированы, как описано в US7553995.

[0003] US4950803 описывает использование реактора с температурой, поддерживаемой при температуре кипения, для контроля экзотермической реакции и избыточного тепла в реакторе. Также упоминается в предшествующем уровне техники об использовании теплообменников в жидкофазных реакторах для контроля избыточного тепла. Типичные конверсии, отмеченные в патенте '803, составляют 80-90% для сырьевого потока, содержащего от 5 до 30 масс.% изоолефинов, и более низкие значения для потоков, содержащих более высокие концентрации изоолефинов.

#### СУЩНОСТЬ ЗАЯВЛЕННЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

[0004] Как описано выше, эффекты избыточного тепла от экзотермической реакции обычно приводят к более низкой, чем желательно, конверсии изоолефинов в потоке, содержащем высокую концентрацию изоолефинов. Напротив, авторы настоящего изобретения разработали варианты осуществления изобретения, которые можно использовать для превращения изоолефинов в третичные алкиловые эфиры с высокой конверсией, такой как более 90%, даже для сырья, имеющего относительно высокую концентрацию изоолефинов, такого как сырье, содержащее более 50% изоамилена.

[0005] В одном аспекте раскрыты в настоящей заявке варианты осуществления относятся к способу получения третичного амилалкилового эфира. Способы могут включать обеспечение смешанного углеводородного сырья, содержащего смесь C5

углеводородов. Смешанное углеводородное сырье содержит более 50 масс.% изоамилена. Затем смешанное углеводородное сырье разделяют на три части либо до, либо после добавления спирта. Три полученные части могут включать первую часть изоамиленового сырья, вторую часть изоамиленового сырья и третью часть изоамиленового сырья. Первую часть изоамиленового сырья, спирт и первую часть выходного потока первого реактора подают в первый реактор, в котором спирт взаимодействует с изоамиленом над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира. Выходной поток первого реактора извлекают из первого реактора и выходной поток первого реактора разделяют на первую часть выходного потока первого реактора и вторую часть выходного потока первого реактора. Первую часть выходного потока первого реактора рециркулируют в первый реактор и смешивают с поступающим сырьем, как указано выше. Вторую часть выходного потока первого реактора, спирт и вторую часть изоамиленового сырья подают во второй реактор, в котором спирт взаимодействует с изоамиленом над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира. Выходной поток второго реактора извлекают из второго реактора, и выходной поток второго реактора, спирт и третью часть изоамиленового сырья затем подают в колонну каталитической дистилляции. В колонне каталитической дистилляции изоамилен и спирт взаимодействуют над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира, и одновременно третичный амилалкиловый эфир отделяют от непрореагировавшего спирта, непрореагировавшего изоамилена и других C5 углеводородов, содержащихся в смешанном углеводородном сырье. Третичный амилалкиловый эфир извлекают из колонны каталитической дистилляции в виде нижней фракции, и непрореагировавший спирт, непрореагировавший изоамилен и другие C5 углеводороды, содержащиеся в смешанном углеводородном сырье, извлекают в виде головной фракции.

[0006] В некоторых вариантах осуществления способы могут включать поддержание изоамилена в общем количестве сырья, подаваемого в первый реактор, при концентрации менее 28 масс.%. Аналогичным образом, некоторые варианты осуществления могут включать поддержание изоамилена в общем количестве сырья, подаваемого во второй реактор, при концентрации менее 28 масс.%.

[0007] В некоторых вариантах осуществления способы могут включать смешивание стехиометрического количества спирта, +/- 15% по отношению к изоамилену, со смешанным углеводородным сырьем перед разделением сырья на несколько частей. В других вариантах осуществления способы могут включать смешивание сырьевого потока спирта и рециркулируемого потока спирта со смешанным сырьевым потоком перед разделением смешанного сырьевого потока на три части.

[0008] Способы в соответствии с некоторыми вариантами осуществления могут включать разделение головной фракции для выделения фракции рециркулируемого спирта и фракции углеводородного рафината. Рециркулируемый спирт можно объединить со смешанным сырьем или можно рециркулировать в один или несколько из первого

реактора, второго реактора и колонны каталитической дистилляции.

[0009] В другом аспекте раскрытые в настоящей заявке варианты осуществления относятся к системам получения третичного амилалкилового эфира. Системы могут включать линию подачи жидкости для подачи смешанного углеводородного сырья, содержащего смесь C5 углеводородов. Смешанное углеводородное сырье может содержать более 50 масс.% изоамилена. Система также может включать линию подачи жидкости для подачи спирта, такого как C1-C6 первичный или вторичный спирт. Может быть предусмотрена система для смешивания спиртового сырья и смешанного углеводородного сырья с образованием смешанного сырья, где система для смешивания может включать смесительный сосуд, смесительный тройник или их комбинации, среди других систем для смешивания, известных в данной области техники. Также может быть предусмотрена система для разделения смешанного сырья на три части, например, система тройников и клапанов для направления и регулирования потока. Три части смешанного сырья могут включать первую часть смешанного сырья, вторую часть смешанного сырья и третью часть смешанного сырья. Жидкость, подводимая к системе для разделения, может быть линией подачи жидкости для смешивания и подачи первой части смешанного сырья и первой части выходного потока первого реактора в первый реактор. Первый реактор может быть сконфигурирован для взаимодействия спирта с изоамиленом над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира и для извлечения выходного потока первого реактора. Система потока может быть предусмотрена для разделения выходного потока первого реактора на первую часть выходного потока первого реактора и вторую часть выходного потока первого реактора. Линия подачи жидкости для рециркуляции первой части выходного потока первого реактора может быть соединена с линией подачи жидкости для смешивания. Кроме того, может быть предусмотрена линия подачи жидкости для подачи второй части выходного потока первого реактора и второй части смешанного сырья во второй реактор. Второй реактор может быть сконфигурирован для взаимодействия спирта с изоамиленом над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира и для извлечения выходного потока второго реактора. Может быть предусмотрена линия подачи жидкости для подачи выходного потока второго реактора и третьей части смешанного сырья в колонну каталитической дистилляции. Колонна каталитической дистилляции может быть сконфигурирована для: взаимодействия изоамилена и спирта над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира; отделения третичного амилалкилового эфира от непрореагировавшего спирта, непрореагировавшего изоамилена и других C5 углеводородов, содержащихся в смешанном углеводородном сырье; извлечения третичного амилалкилового эфира из колонны каталитической дистилляции в виде нижней фракции и извлечения непрореагировавшего спирта, непрореагировавшего изоамилена и других C5 углеводородов, содержащихся в смешанном углеводородном сырье, в виде головной фракции.

[0010] В некоторых вариантах осуществления системы могут дополнительно включать систему контроля для поддержания изоамилена в общем количестве сырья, подаваемого в первый реактор, при концентрации менее 28 масс.%. Аналогичным образом, некоторые варианты осуществления систем могут включать систему контроля для поддержания изоамилена в общем количестве сырья, подаваемого во второй реактор, при концентрации менее 28 масс.%.

[0011] Системы также могут включать систему извлечения спирта для разделения головной фракции для выделения фракции рециркулируемого спирта и фракции углеводородного рафината, а также линию подачи жидкости для подачи фракции рециркулируемого спирта в систему для смешивания спиртового сырья.

[0012] Другие аспекты и преимущества станут очевидными из следующего описания и прилагаемой формулы изобретения.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0013] Фиг. 1 представляет собой упрощенную блок-схему процесса в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления, раскрытыми в настоящей заявке.

[0014] Фиг. 2 представляет собой упрощенную блок-схему процесса в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления, раскрытыми в настоящей заявке.

[0015] Фиг. 3 представляет собой упрощенную блок-схему установки извлечения спирта, используемой в способах в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления, раскрытыми в настоящей заявке.

[0016] Упрощенные блок-схемы иллюстрируют операции основной установки и направление потоков, связанные с приведенными в настоящей заявке вариантами осуществления и приведенные для их понимания. Специалисту в данной области техники будет понятно, что вспомогательное оборудование, такое как насосы, клапаны, энергосистемы, ребойлеры, конденсаторы в верхней части колонны и системы контроля, среди прочих элементов, необходимых для работы, не проиллюстрировано в целях упрощения представленных и описанных в настоящей заявке блок-схем.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0017] Варианты осуществления настоящего изобретения относятся главным образом к получению третичных алкиловых эфиров. Более конкретно, раскрытые в настоящей заявке варианты осуществления относятся к получению третичного амилметилового эфира (ТАМЕ), третичного амилэтилового эфира (ТАЕЕ) других третичных амилалкиловых эфиров из сырья, которое содержит относительно высокую концентрацию изоамилена.

[0018] Сырье, которое можно использовать в вариантах осуществления настоящего изобретения, может содержать большое количество углеводородов и может включать смесь C5 углеводородов, смесь C4 и C5 углеводородов и смесь C4-C6 углеводородов, наряду с другими смесями, такими как C5+C6, C5-C7, C4-C7, C4-C8 и C5-C8, среди прочих. Сырье может содержать изоамилен в качестве главного компонента (присутствующего при самой высокой концентрации из различных углеводородов) или в

качестве основного компонента (присутствующего в смешанном сырье в количестве более 50 масс.%). Содержащее изоамилен сырье может включать более 40 масс.%, более 45 масс.%, более 50 масс.%, более 55 масс.%, более 60 масс.%, более 65 масс.% или более 70 масс.% изоамилена. Например, содержащее изоамилен сырье может содержать изоамилен при концентрации в диапазоне от нижнего предела 40 масс.%, 45 масс.%, 50 масс.%, 55 масс.% или 60 масс.% до верхнего предела 50 масс.%, 55 масс.%, 60 масс.%, 65 масс.%, 70 масс.% или 75 масс.%, где любой нижний предел может быть объединен с любым верхним пределом. Остальные компоненты могут включать один или несколько углеводородов, включая парафины, олефины и/или диены, которые могут образовываться в результате различных предшествующих процессов.

[0019] Перед подачей изоолефинового сырья в реакторы этерификации изоолефиновое сырье может быть обработано для снижения содержания диенов до приемлемых уровней, таких как содержание диенов менее 1000 частей на миллион. Например, смешанный поток C5 углеводородов, содержащий пентадиен, может быть селективно гидрирован для снижения содержания пентадиена до приемлемых уровней, чтобы избежать проблем с цветом и/или запахом в извлекаемом продукте, представляющем собой третичный алкиловый эфир.

[0020] Хотя варианты осуществления описаны в настоящей заявке в отношении изоамилен-содержащих потоков, они также могут быть полезны для других изоолефин-содержащих потоков, таких как потоки, содержащие изобутилен, изогексен или другие изоолефины, где концентрация изоолефинов, содержащихся в сырьевом потоке, находится на относительно высоком уровне.

[0021] Изоолефины (изоамилен) могут реагировать со спиртом в присутствии катализатора этерификации. Любой катализатор, обычно используемый в процессах этерификации, можно использовать в раскрытых в настоящей заявке вариантах осуществления. Обычные катионообменные смолы и/или цеолиты можно использовать в различных вариантах осуществления. Спирт может представлять собой спирт C1-C6, такой как метанол, этанол и/или пропанол, среди прочих. Спирты можно использовать по отдельности (например, только метанол или только этанол), или их можно использовать в виде смеси из двух или более спиртов (например, смесь метанола и этанола).

[0022] Спирт, такой как метанол, может подаваться в реакторы в стехиометрическом количестве по отношению к присутствующему изоолефину (изоамилену). В некоторых вариантах осуществления можно использовать избыток спирта до 10% или 15%. В других вариантах осуществления можно использовать количество спирта меньше стехиометрического количества.

[0023] В одном или нескольких вариантах осуществления способы конверсии изоолефинов (изоамилена) в третичные алкиловые эфиры (третичный амилалкиловый эфир) могут включать введение смешанного углеводородного сырья, такого как C5 сырье, содержащего более 60 масс.% изоамиленов, наряду с пропорциональным количеством метанола, в секцию реактора с неподвижным слоем, где происходит основная часть

этерификации реакционноспособных изоамиленов. Спирт может быть объединен со смешанным углеводородным сырьем или может подаваться непосредственно в реакторы и колонну CD (каталитической дистилляции). В некоторых вариантах осуществления спирт объединяют со смешанным углеводородным сырьем и смесь углеводородов со спиртом затем можно разделить на несколько порций одинакового состава для подачи в реакторы (Первичный, Вторичный, Колонна CD), при необходимости. Смешивание всего сырья может быть проще, с обеспечением одного контура контроля для получения смешанного сырья с желаемым соотношением изоолефина и спирта, а не нескольких контуров контроля и систем подачи для регулирования желаемого соотношения изоолефина и спирта для каждого отдельного реактора.

[0024] Смешанное сырье можно разделить на две или более частей, при этом часть сырья подают в первый реактор с неподвижным слоем (Первичный Реактор) для осуществления конверсии в нем, а часть сырья направляют в обход Первичного Реактора. В Первичном Реакторе смешанное сырье разбавляют рециркулируемым выходным потоком из выпускного отверстия Первичного Реактора перед подачей в Первичный Реактор. Разбавление изоамилена в сырье позволяет контролировать экзотермическую реакцию и конверсию изоамилена в эфирный продукт в реакторе.

[0025] Выходной поток Первичного Реактора разделяют, при этом часть возвращают обратно на вход в реактор для разбавления сырья, как указано выше, а часть направляют во второй реактор с неподвижным слоем (Вторичный Реактор) для дальнейшего преобразования. Поток, поступающий во Вторичный Реактор, может представлять собой часть выходного потока, извлеченного из Первичного Реактора. Необязательно, часть выходного потока, извлеченного из Первичного Реактора, может быть объединена с частью смешанного сырья, которое направлялось в обход Первичного Реактора. Таким образом, можно поддерживать уменьшенную концентрацию изоамилена в сырье, поступающем во Вторичный Реактор, как на входе в Первичный Реактор. Сырье, поступающее во Вторичный Реактор, затем подвергается этерификации над катализатором этерификации, содержащемся во Вторичном Реакторе.

[0026] Выходящий из Вторичного Реактора продукт вместе с любой оставшейся частью смешанного сырья, которая обходит Первичный и Вторичный Реактор, могут поступать в колонну Каталитической Дистилляции (CD), в которой находится каталитическая секция, содержащая катализатор этерификации. Смешанное сырье можно вводить, например, на питающую тарелку колонны CD, расположенную ниже каталитической секции. В колонне CD часть оставшегося изоамилена (непрореагировавшего в Первичном или Вторичном Реакторе и/или из байпаса сырья) взаимодействует со спиртом, и продукты реакции одновременно фракционируют, извлекая нижнюю фракцию, содержащую третичный алкиловый эфир, и головную фракцию, содержащую любой непрореагировавший изоолефин, любой непрореагировавший спирт и любые другие более легкие компоненты, содержащиеся в смешанном углеводородном сырье.

[0027] Нижнюю фракцию из колонны CD затем можно охладить и выделить в виде очищенного эфирного продукта. Головную фракцию можно конденсировать, часть использовать для дефлегмации колонны, а оставшуюся часть направить в зону извлечения спирта для отделения любого непрореагировавшего спирта от инертных и непрореагировавших углеводородов, таких как н-пентан, изопентан и другие углеводороды, содержащиеся в смешанном углеводородном сырье. Извлеченный спирт использовать для рециркуляции в реакторы для дальнейшей реакции с изоолефинами.

[0028] В некоторых вариантах осуществления в способ может быть включен необязательный Финишный Реактор, содержащий катализатор этерификации, для дополнительной конверсии непрореагировавшего изоолефина и спиртов в головной фракции, чтобы максимально увеличить получение эфирного продукта, при желании.

[0029] Путем разделения изоолефинового сырья для подачи в несколько реакторов с неподвижным слоем и колонну CD, как описано выше, можно эффективно контролировать количество выделяющегося тепла реакции и можно достичь высокой степени конверсии изоолефина. Например, некоторые варианты осуществления изобретения могут привести к конверсии более 90% изоолефина (изоамилена), более 92% изоолефина, более 94% изоолефина или даже более 96% изоолефина. Например, различные варианты осуществления могут обеспечить конверсию от 92% до 96% изоолефина, например от 93% до 95% изоолефина (конверсия рассчитана на молярной основе, если не указано иное).

[0030] Эксплуатационная гибкость реакторов с неподвижным слоем может быть ограничена в зависимости от их размера, содержания катализатора и их способности справляться с экзотермой. Однако разделение сырья в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения может обеспечить значительную эксплуатационную гибкость, поскольку колонна CD может легко справиться с обработкой дополнительного изоолефина и связанным с этим экзотермическим процессом. Соответственно, системы, описанные в настоящей заявке, можно использовать для обработки сырья в широком диапазоне содержания изоамилена и/или в широком диапазоне скоростей подачи.

[0031] На Фиг. 1 показана упрощенная блок-схема способов превращения изоолефинов в третичные алкиловые эфиры. Смешанный углеводородный поток 10, такой как сырье, содержащее от 50 масс.% до 70 масс.% изоамилена, может быть смешан с сырьевым потоком спирта 12 с образованием смешанного сырья 14. Сырьевой поток спирта 12 может включать свежий спирт 16, такой как свежее метанольное сырье, например, для получения ТАМЕ, или этанол, например, для получения ТАЕЕ, а также рецикловый спирт 18.

[0032] Смешанный сырьевой поток 14 может быть разделен, например, при помощи тройников и соответствующей системы клапанов, на три части 20, 22, 24. Первую часть 20 смешанного сырья (изоамиленовое сырье и спирт) можно подавать в первый реактор 28, содержащий катализатор этерификации. Изоамилен и спирт могут

взаимодействовать над катализатором этерификации при соответствующих условиях реакции для превращения по меньшей мере части изоамилена и спирта в третичный амилалкиловый эфир. После конверсии выходной поток реактора 30 может быть извлечен, при этом выходной поток включает эфирный продукт, а также непрореагировавшие углеводороды (реакционно-инертные вещества в изоамиленовом сырье и непрореагировавший изоамилен) и непрореагировавшие спирты. Также могут образовываться оксигенированные побочные продукты, такие как диметиловый эфир, и олигомеры, такие как диизопентен.

[0033] Выходной поток реактора затем может быть разделен на рециркулируемую часть 32 выходного потока и часть 34 выходного потока. Рециркулируемая часть 32 выходного потока может быть смешана с первой частью 20 смешанного сырья, так что все смешанное сырье 26, включая исходный изоамилен, часть 32 выходного потока первого реактора и спирт, поступает в первый реактор 28.

[0034] Часть 34 выходного потока может быть смешана со второй частью 22 смешанного сырья, образуя смешанное сырье 36, которое можно подавать во второй реактор 38. Вторым реактор 38 также может содержать катализатор этерификации, который может быть таким же или отличным от катализатора, содержащегося в первом реакторе 28. Изоамилен и спирт в сырье, подаваемом во второй реакторе 38, могут взаимодействовать над катализатором этерификации при соответствующих условиях реакции для превращения по меньшей мере части изоамилена и спирта в третичный амилалкиловый эфир. После конверсии выходной поток реактора 40 может быть извлечен, при этом выходной поток включает эфирный продукт, а также непрореагировавшие углеводороды (реакционно-инертные вещества в изоамиленовом сырье и непрореагировавший изоамилен) и непрореагировавшие спирты. Также могут образовываться оксигенированные побочные продукты, такие как диметиловый эфир, и олигомеры, такие как диизопентен.

[0035] Регулирование потока может быть предусмотрено для контроля концентрации изоамилена в общем количестве сырья (потоки 26, 36), поступающем в каждый из первого и второго реакторов. В некоторых вариантах осуществления протекание соответствующих потоков можно регулировать таким образом, чтобы концентрация изоамилена, подаваемого в первый и второй реакторы, составляла менее 30 масс.%, например менее 28 масс.%, например менее 25 масс.%, менее 20 масс.% или менее 15 масс.%. В некоторых вариантах осуществления концентрацию изоамилена в одном или обоих потоках 26, 36 можно регулировать так, чтобы она находилась в диапазоне от 20 масс.% до 30 масс.%. Скорости потоков 20, 22, 32 и 34 можно регулировать на основании одного или более из следующих факторов: концентрация изоамилена в изоамиленовом сырье 10, скорость подачи спирта и требуемая объемная скорость внутри реакторов 28, 38, помимо других факторов, для достижения желаемого содержания изоамилена в общем количестве подаваемого в реактор сырья 26, 36.

[0036] Третья часть 24 смешанного сырья может быть смешана с выходным

потоком второго реактора 40 и поступать в колонну CD 42, которая может содержать слой структур каталитической дистилляции, содержащий катализатор этерификации. В некоторых вариантах осуществления может быть предусмотрена подача сырья в колонну на питающую тарелку, расположенную ниже слоя катализатора этерификации. Одновременно в колонне CD 42: (i) спирт и изоамилен могут перегоняться вверх в катализатор этерификации, взаимодействуя с образованием дополнительного третичного амилалкилового эфира; (ii) легкие инертные углеводороды и непрореагировавшие изоолефины и спирт могут перегоняться вверх и извлекаться в виде головного продукта 44; и (iii) эфирный продукт может перегоняться вниз в колонне для извлечения в виде нижнего погона 50.

[0037] Головной продукт 44 затем может быть направлен в систему извлечения спирта 46 для отделения непрореагировавшего спирта 18 от инертных и непрореагировавших углеводородов, содержащихся в изоамиленовом сырье 10. Инертные и непрореагировавшие углеводороды могут быть извлечены в виде фракции рафината 48. Извлеченный спирт 18 может быть рециркулирован для смешивания со свежим изоамиленовым сырьем 10 и свежим спиртовым сырьем 16, как описано выше.

[0038] На Фиг. 2 показана упрощенная блок-схема способов превращения изоолефинов в третичные алкиловые эфиры, где одинаковые цифры обозначают одинаковые части. В вариантах осуществления Фиг. 2 олефины и спирты могут быть переработаны аналогично тому, как описано выше в отношении Фиг. 1. После конверсии и разделения в колонне CD 42, извлеченную головную фракцию 44 можно подавать в финишный реактор 52, содержащий катализатор этерификации, который может быть таким же или отличным от катализаторов этерификации, содержащихся в других реакторах. Финишный реактор 52 можно использовать для конверсии непрореагировавших изоолефина и спиртов, содержащихся в головной фракции 44, перед подачей выходного потока 54 финишного реактора в установку извлечения спирта 46 для отделения и извлечения непрореагировавших спиртов 18 из углеводородов 48, таких как продукт C5 рафинат II, в головной фракции.

[0039] На Фиг. 3 показана упрощенная блок-схема системы извлечения спирта 46, используемой в вариантах осуществления способов, описанных в настоящей заявке, где одинаковые цифры обозначают одинаковые части. Головную фракцию 44/54 можно подавать в промывную колонну 60, где метанол поглощается абсорбентом 66, таким как вода. Нерастворенные углеводороды могут быть извлечены в виде головной фракции 48 из промывной колонны, а смесь абсорбент-спирт может быть извлечена в виде нижней фракции 62. Нижнюю фракцию 62 затем можно подавать в дистилляционную колонну 64 для отделения абсорбента от спирта. Обедненный абсорбент может быть извлечен из колонны 64 в виде нижней фракции 66 и может подаваться в колонну 60 в качестве промывочной жидкости. Спирт может быть извлечен из колонны 64 в виде головной фракции 18, которую можно рециркулировать в реакционную зону (реакторы 28, 38, 42). Хотя в настоящей заявке описана двухколонная система для отделения спирта от

углеводородов, могут также использоваться и другие системы выделения спирта.

[0040] Как описано выше, варианты осуществления настоящего изобретения выгодно распределяют изоолефиновое сырье между несколькими реакторами с неподвижным слоем и колонной CD. Одним из преимуществ представленных в настоящей заявке схем осуществления способа по сравнению со способами этерификации предшествующего уровня техники является способность схемы обрабатывать сырье с более высокой концентрацией, что обеспечивает высокую производительность при меньших размерах установки. Варианты осуществления настоящего изобретения позволяют использовать сырье с более высокой концентрацией по сравнению с предшествующей практикой. Внедрение байпасной линии вокруг частей реакторов с неподвижным слоем позволяет регулировать концентрации на входе в реактор с неподвижным слоем, обеспечивая как высокую конверсию, так и контроль экзотермии, связанной с реакцией этерификации.

[0041] Если не указано иное, все используемые технические и научные термины имеют то же значение, которое обычно понимает специалист в области техники, к которой относятся эти системы, устройства, способы, процессы и композиции.

[0042] Формы единственного числа “a”, “an” и “the” включают также форму множественного числа, если контекст явно не требует иного.

[0043] Используемые в настоящем описании и в прилагаемой формуле изобретения слова “содержат”, “имеет” и “включают”, а также все их грамматические варианты предназначены для того, чтобы иметь открытое, неограничивающее значение, которое не исключает дополнительных элементов или стадий.

[0044] “Необязательно” означает, что описанное впоследствии событие или обстоятельства могут произойти или не произойти. Описание включает случаи, когда событие или обстоятельство имеет место, и случаи, когда оно не происходит.

[0045] Когда используют слово “приблизительно” или “около”, этот термин может означать, что может быть отклонение в значении до  $\pm 10\%$ , до  $5\%$ , до  $2\%$ , до  $1\%$ , до  $0,5\%$ , до  $0,1\%$  или до  $0,01\%$ .

[0046] Диапазоны могут быть выражены примерно от одного конкретного значения до примерно другого конкретного значения включительно. Когда указан такой диапазон, следует понимать, что другой вариант осуществления находится в диапазоне от одного конкретного значения до другого конкретного значения вместе со всеми конкретными значениями и их комбинациями в пределах диапазона.

[0047] Хотя раскрытие включает ограниченное количество вариантов осуществления, специалисты в данной области техники, пользующиеся этим раскрытием, поймут, что могут быть разработаны другие варианты осуществления без отступления от объема настоящего раскрытия. Соответственно, объем должен ограничиваться только прилагаемой формулой изобретения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения третичного амилалкилового эфира, включающий:
  - обеспечение смешанного углеводородного сырья, содержащего смесь C5 углеводородов, где смешанное углеводородное сырье содержит более 50 масс.% изоамилена;
  - разделение смешанного углеводородного сырья на одну или несколько частей, включая первую часть изоамиленового сырья, вторую часть изоамиленового сырья и третью часть изоамиленового сырья;
  - подачу первой части изоамиленового сырья, спирта и первой части выходного потока первого реактора в первый реактор;
  - осуществление в первом реакторе взаимодействия спирта с изоамиленом над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира и извлечение выходного потока первого реактора;
  - разделение выходного потока первого реактора на первую часть выходного потока первого реактора, вторую часть выходного потока первого реактора и рециркуляцию первой части выходного потока первого реактора в первый реактор;
  - подачу второй части выходного потока первого реактора, спирта и второй части изоамиленового сырья во второй реактор;
  - осуществление во втором реакторе взаимодействия спирта с изоамиленом над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира и извлечение выходного потока второго реактора;
  - подачу выходного потока второго реактора, спирта и третьей части изоамиленового сырья в колонну каталитической дистилляции;
  - в колонне каталитической дистилляции:
    - осуществление взаимодействия изоамилена и спирта над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира;
    - отделение третичного амилалкилового эфира от непрореагировавшего спирта, непрореагировавшего изоамилена и других C5 углеводородов, содержащихся в смешанном углеводородном сырье;
    - извлечение третичного амилалкилового эфира из колонны каталитической дистилляции в виде нижней фракции; и
    - извлечение непрореагировавшего спирта, непрореагировавшего изоамилена и других C5 углеводородов, содержащихся в смешанном углеводородном сырье, в виде головной фракции.
2. Способ по пункту 1, дополнительно включающий поддержание изоамилена в общем количестве сырья, подаваемого в первый реактор, при концентрации менее 28 масс.%.
3. Способ по пункту 1 или пункту 2, дополнительно включающий поддержание изоамилена в общем количестве сырья, подаваемого во второй реактор, при концентрации менее 28 масс.%.

4. Способ по любому из пунктов 1-3, дополнительно включающий смешивание сырьевого потока спирта и/или рециркулируемого потока спирта со смешанным сырьевым потоком перед разделением смешанного сырьевого потока на три части.

5. Способ по любому из пунктов 1-4, дополнительно включающий разделение головной фракции для выделения фракции рециркулируемого спирта и фракции углеводородного рафината.

6. Способ по пункту 5, дополнительно включающий подачу фракции рециркулируемого спирта в один или несколько из первого реактора, второго реактора и колонны каталитической дистилляции.

7. Способ по любому из пунктов 1-6, дополнительно включающий подачу головной фракции в финишный реактор, взаимодействие непрореагировавшего спирта и непрореагировавшего изоамилена над катализатором этерификации с образованием дополнительного третичного амилалкилового эфира.

8. Система получения третичного амилалкилового эфира, включающая:

линию подачи жидкости для обеспечения смешанного углеводородного сырья, содержащего смесь C5 углеводородов, где смешанное углеводородное сырье содержит более 50 масс.% изоамилена;

линию подачи жидкости для обеспечения спиртового сырья;

систему для смешивания спиртового сырья и смешанного углеводородного сырья с образованием смешанного сырья, где система для смешивания включает смесительный сосуд, смесительный тройник или их комбинации;

систему для разделения смешанного сырья на три части, включая первую часть смешанного сырья, вторую часть смешанного сырья и третью часть смешанного сырья;

линию подачи жидкости для смешивания и подачи первой части смешанного сырья и первой части выходного потока первого реактора в первый реактор;

первый реактор для взаимодействия спирта с изоамиленом над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира и извлечения выходного потока первого реактора;

систему регулирования потока для разделения выходного потока первого реактора на первую часть выходного потока первого реактора и вторую часть выходного потока первого реактора;

линию подачи жидкости для рециркуляции первой части выходного потока первого реактора в линию подачи жидкости для смешивания;

линию подачи жидкости для подачи второй части выходного потока первого реактора и второй части смешанного сырья во второй реактор;

второй реактор для взаимодействия спирта с изоамиленом над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира и извлечения выходного потока второго реактора;

линию подачи жидкости для подачи выходного потока второго реактора и третьей части смешанного сырья в колонну каталитической дистилляции;

колонну каталитической дистилляции, сконфигурированную для:  
взаимодействия изоамилена и спирта над катализатором этерификации с образованием третичного амилалкилового эфира;

отделения третичного амилалкилового эфира от непрореагировавшего спирта, непрореагировавшего изоамилена и других C5 углеводородов, содержащихся в смешанном углеводородном сырье;

извлечения третичного амилалкилового эфира из колонны каталитической дистилляции в виде нижней фракции; и

извлечения непрореагировавшего спирта, непрореагировавшего изоамилена и других C5 углеводородов, содержащихся в смешанном углеводородном сырье, в виде головной фракции.

9. Система по пункту 8, дополнительно включающая систему контроля для поддержания изоамилена в общем количестве сырья, подаваемого в первый реактор, при концентрации менее 28 масс.%.

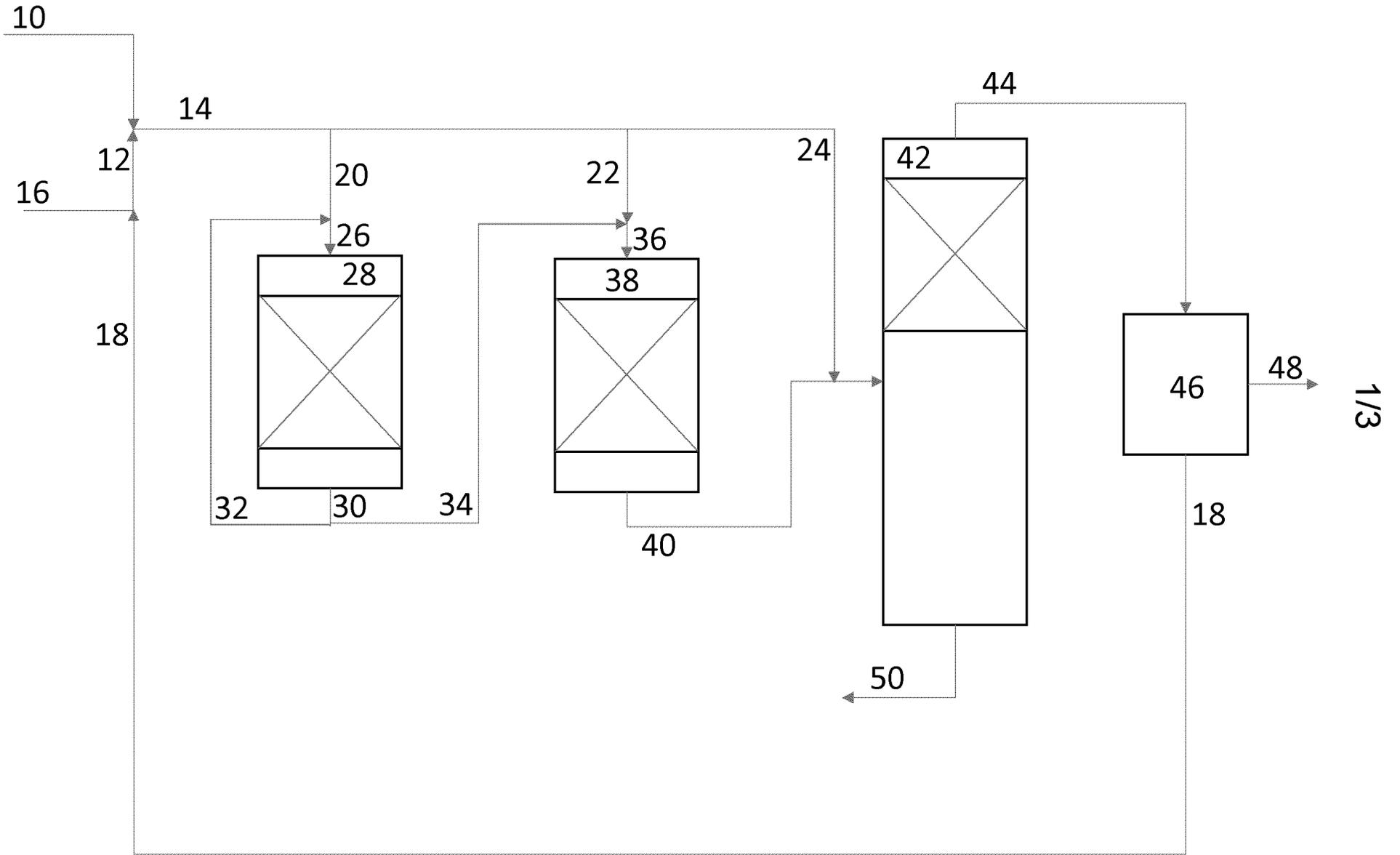
10. Система по пункту 8 или пункту 9, дополнительно включающая систему контроля для поддержания изоамилена в общем количестве сырья, подаваемого во второй реактор, при концентрации менее 28 масс.%.

11. Система по любому из пунктов 8-10, дополнительно включающая финишный реактор, сконфигурированный для взаимодействия непрореагировавшего спирта и непрореагировавшего изоамилена в головной фракции над катализатором этерификации с образованием дополнительного третичного амилалкилового эфира.

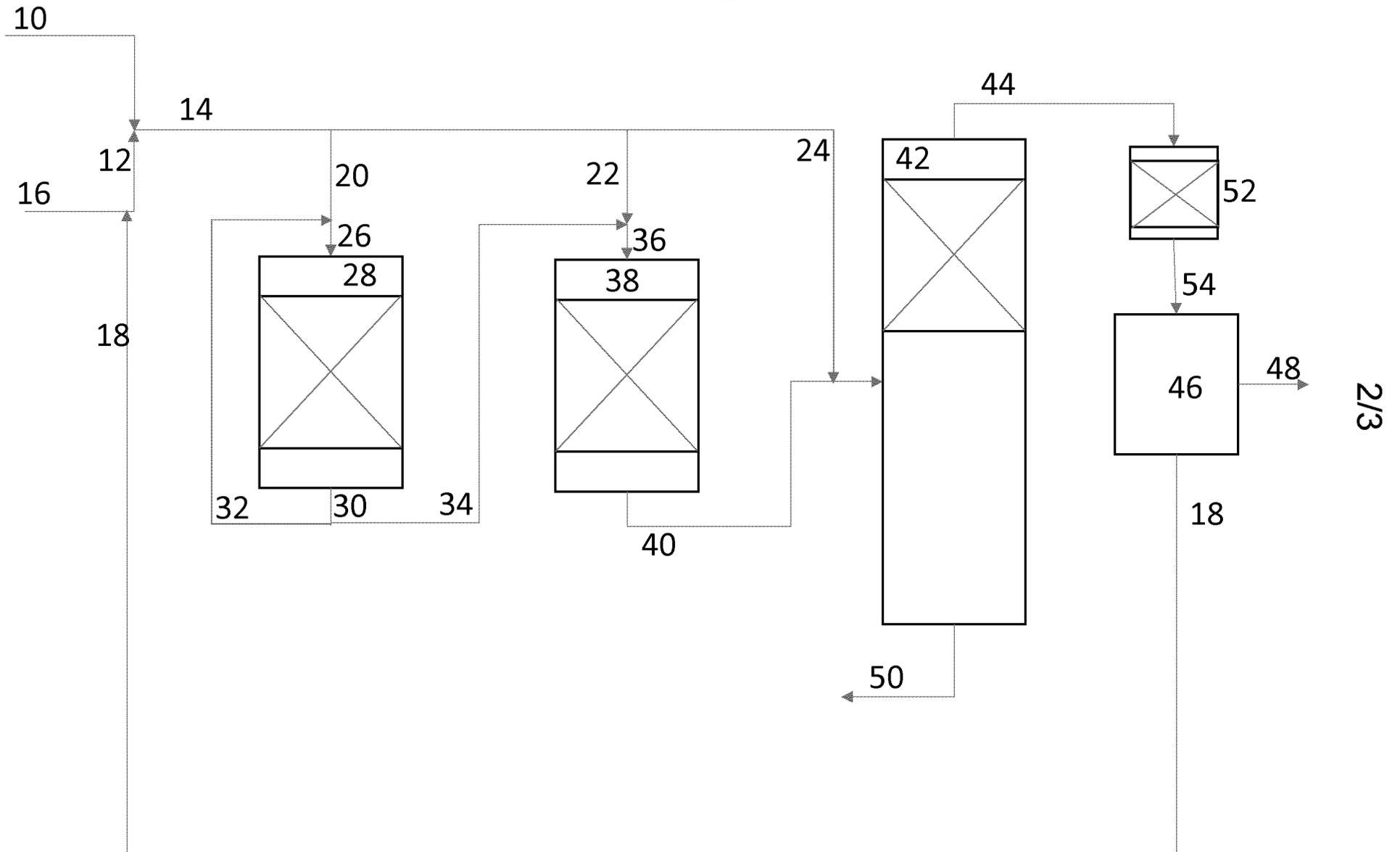
12. Система по любому из пунктов 8-11, дополнительно включающая систему извлечения спирта для разделения головной фракции для выделения фракции рециркулируемого спирта и фракции углеводородного рафината.

13. Система по пункту 12, дополнительно включающая линию подачи жидкости для подачи фракции рециркулируемого спирта в систему для смешивания спиртового сырья.

ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3

