

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046198**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.02.15

(21) Номер заявки
202390184

(22) Дата подачи заявки
2021.06.29

(51) Int. Cl. **C07C 2/08** (2006.01)
C07C 7/08 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

(54) **ПРОЦЕСС ДЛЯ УПРАВЛЯЕМОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТЕНОВ**

(31) **63/045,658**

(32) **2020.06.29**

(33) **US**

(43) **2023.02.15**

(86) **PCT/US2021/039595**

(87) **WO 2022/006092 2022.01.06**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЛАММУС ТЕКНОЛОДЖИ ЭЛЭЛСИ
(US)

(72) Изобретатель:
Барнас Роузетт, Чэнь Лян, Скотт
Майкл Джон (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A1-2020092774**
WO-A1-0151435
US-A1-20100137668
US-B1-8188327
EP-B1-1940756

(57) Селективная димеризация изоолефинов, таких как изобутен или изопентан, или их смеси, может проводиться в системе, включающей ряд реакторов с неподвижным слоем и реактор каталитической дистилляции. Эта система может обеспечивать транспортировку выходящего потока реакторов с неподвижным слоем, без разделения на компоненты, в последующий реактор. Было обнаружено, что высокая селективность по димеру может быть достигнута даже в том случае, если промежуточное отделение целевого продукта от непрореагировавших компонентов между реакторами не выполняется. Кроме того, варианты осуществления предусматривают использование колонны с разделительной стенкой для извлечения высокочистого димерного продукта, что позволяет уменьшить количество оборудования и площадь участка.

B1

046198

046198

B1

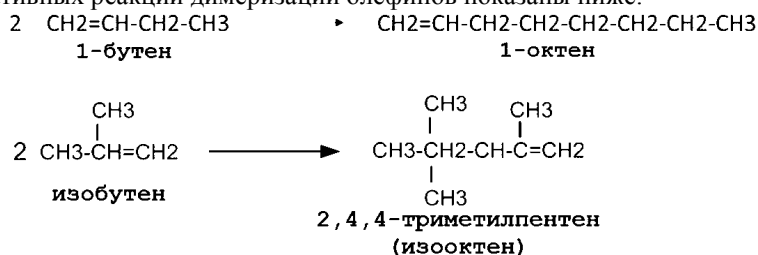
Уровень техники

Для того, чтобы соответствовать требованиям к топливной смеси, таким как требования к октановому числу или давлению паров, молекулы олефинов меньшего размера могут быть улучшены для получения молекул с более длинной цепью. Альтернативно молекулы олефинов меньшего размера могут быть этерифицированы, чтобы увеличить содержание кислорода в молекуле и в получаемой топливной смеси.

Одним из широко используемых способов повышения качества молекул олефинов меньшего размера, таких как олефины C₂-C₅, является реакция олигомеризации. Изобутен имеет коммерческое значение во многих областях применения. Например, изобутен является одним из сомономеров бутилкаучука. Изобутен также может подвергаться олигомеризации с получением соединений, которые можно использовать в качестве химического сырья для дальнейших реакций или при смешивании с бензином. Диизобутен, димер изобутена, имеет особую коммерческую ценность в нескольких областях применения. Например, диизобутен можно использовать в качестве сырья для реакции алкилирования или в качестве промежуточного продукта при получении моющих средств. Диизобутен также можно гидрировать до чистого изооктана (2,2,4-триметилпентана), который весьма предпочтителен при смешивании с бензином.

Реакции олигомеризации включают контактирование олефина с катализатором для получения молекулы с более длинной цепью. Олигомер может состоять из двух или более составляющих молекул олефинов. Например, димеризация представляет собой тип реакции олигомеризации, которая ограничена комбинацией только двух молекул олефина. Если олефиновое сырье содержит только один тип олефина, образуется димерный продукт. Если олефиновое сырье содержит два или более различных олефинов или изомеров олефина, также может образовываться содимерный продукт.

В частности, димеризация олефина C₄ широко используется для получения изооктана, промежуточного продукта, который можно гидрировать для получения изооктана, ценной присадки к бензину. Несколько репрезентативных реакций димеризации олефинов показаны ниже:



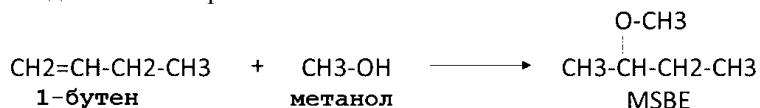
Процесс олигомеризации олефинов в газовой фазе раскрыт в патентах США №№ 3960978 и 4021502, где олефины C₂ - C₅, подаваемые либо в виде чистых олефинов, либо в виде смеси с парафинами, олигомеризуются посредством контакта с неподвижным слоем цеолитного катализатора. Другие процессы олигомеризации раскрыты, например, в патентах США №№ 4242530, 4375576, 5003124, 7145049, 6335473, 6774275, 6858770, 6936742, 6995296, 7250542, 7288693, 7319180, 6689927, 6376731, 5877372, 4331824, 4100220, а также в патентных заявках США №№ 20080064911, 20080045763, 20070161843, 20060030741, 20040210093 и 20040006252. Катализаторы на основе кислых смол также нашли применение в различных других нефтехимических процессах, включая формирование эфиров, гидратацию олефинов, процессы этерификации и эпексидирования, таких как описанные в патентах США №№ 4551567 и 4629710.

Процессы для олигомеризации олефинов на таких катализаторах требуют периодического отключения установки олигомеризации для замены и/или регенерации катализаторов. Кроме того, для таких процессов с твердым катализатором могут потребоваться добавки (взаимозаменяемо упоминаемые в настоящем документе как "селективаторы" или "замедлители") для повышения селективности катализатора по отношению к димеру, причем эти добавки могут привести к нежелательному выбросу кислоты, дезактивации катализатора, а также к образованию побочных продуктов, и для удаления из получаемых потоков продуктов добавки и/или побочных продуктов могут дополнительно потребоваться сложные процессы разделения.

В любом типе реакции олигомеризации активность катализатора олигомеризации может быть резко снижена из-за отравления, загрязнения и закоксовывания, часто вызываемых примесями, присутствующими в потоке олефинового сырья. Кроме того, различные добавки и примеси, которые могут присутствовать в олефиновом сырье, могут участвовать в побочных реакциях, приводя к образованию нежелательных побочных продуктов. Например, присутствие нормального бутена в процессе олигомеризации изобутена с получением димера изооктана может привести к образованию нежелательных содимеров C₈. Формирование содимеров C₈ может оказывать негативное влияние двумя основными способами. Во-первых, это снижает эффективный выход целевого продукта димера C₈, увеличивая тем самым затраты на исходное сырье реактора димеризации и эксплуатационные расходы. Во-вторых, это может потребовать дополнительных затрат, связанных с выделением и удалением содимеров C₈ из димерного продукта

C₈.

Добавки для реакции олигомеризации, такие как замедлитель реакции, также могут участвовать в нежелательных побочных реакциях с олефином или с продуктом димеризации. В реакцию олигомеризации часто добавляют замедлитель, чтобы повысить селективность в отношении димера, ограничивая степень реакции олигомеризации димерной стадией. Подходящие замедлители включают в себя оксигенаты, такие как вода, первичные, вторичные и третичные спирты и простые эфиры. Однако в качестве компромисса для достижения высокой селективности по димеру часть замедлителя может реагировать с олефином или продуктом димеризации с образованием тяжелых оксигенатов, например MSBE. Типичная реакция олефина с замедлителем с образованием тяжелого оксигената показана ниже:



Подобно другим типам побочных реакций, реакция замедлителя с образованием тяжелых оксигенатов, таких как MSBE, также может снижать выход димерного продукта C₈ и требовать дополнительных затрат на разделение для поддержания желаемой чистоты продукта.

Сущность изобретения

В одном аспекте варианты осуществления в настоящем документе относятся к процессам димеризации олефинов и/или изоолефинов. Эти процессы могут включать в себя подачу оксигенатного модификатора реакции и смешанного углеводородного сырья в реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации. В некоторых вариантах осуществления смешанное углеводородное сырье может включать в себя изобутен и необязательно один или более из изобутана, н-бутана, 1-бутена и 2-бутена. В реакторе с неподвижным слоем процесс может включать в себя реагирование изобутена в условиях олигомеризации с образованием выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, димеры изобутена, непрореагировавший изобутен, любые образовавшиеся высококипящие кислородсодержащие продукты реакции, а также любой непрореагировавший изобутан, н-бутан, 1-бутен и 2-бутен. После извлечения выходящего потока, без разделения компонентов, процесс включает подачу выходящего потока реакции во второй реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации, и реакцию изобутена во втором реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием дополнительных димеров изобутена, извлечение второго выходящего потока реакции, включающего модификатор реакции, димеры изобутена, любые образованные оксигенаты высококипящих побочных продуктов реакции, а также любой непрореагировавший изобутан, н-бутан, 1-бутен и 2-бутен. После извлечения второго выходящего потока реакции, без разделения промежуточных компонентов, способ включает подачу второго выходящего потока реакции в реактор каталитической дистилляции, имеющий зону реакционной дистилляции, содержащую катализатор олигомеризации. Одновременно внутри реактора каталитической дистилляции процесс включает в себя: реакцию непрореагировавшего изобутена из второго выходящего потока реакции с образованием дополнительных димеров изобутена; отделение димеров и любых кислородсодержащих высококипящих побочных продуктов реакции, извлекаемых в виде нижней фракции, от изобутана, н-бутана и любого непрореагировавшего изобутена, 1-бутена и 2-бутена, извлекаемых в виде верхней фракции.

В другом аспекте варианты осуществления в настоящем документе относятся к процессам димеризации олефинов и/или изоолефинов. Эти процессы могут включать в себя подачу оксигенатного модификатора реакции и смешанного углеводородного сырья в реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации. В некоторых вариантах осуществления смешанное углеводородное сырье может включать в себя углеводороды C₄, углеводороды C₅ или смесь углеводородов C₄ и C₅. Смешанные углеводороды, соответственно, могут включать в себя изоолефины, н-олефины, изопарафины и н-парафины. В реакторе с неподвижным слоем процесс может включать в себя реагирование изоолефинов в условиях олигомеризации с образованием выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, изоолефиновые димеры, непрореагировавший изоолефин, любые образовавшиеся оксигенаты высококипящих побочных продуктов реакции, а также любые непрореагировавшие изопарафины, н-парафины и н-олефины. После извлечения выходящего потока, без разделения компонентов, процесс включает подачу выходящего потока реакции во второй реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации, и реакцию изоолефинов во втором реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием дополнительных димеров изоолефинов, извлечение второго выходящего потока реакции, включающего модификатор реакции, димеры изоолефинов, любые образовавшиеся оксигенаты высококипящих побочных продуктов реакции, а также любые непрореагировавшие изопарафины, н-парафины и н-олефины. После извлечения второго выходящего потока реакции, без разделения промежуточных компонентов, способ включает подачу второго выходящего потока реакции в реактор каталитической дистилляции, имеющий зону реакционной дистилляции, содержащую катализатор олигомеризации. Одновременно внутри реактора каталитической дистилляции процесс включает: реагирование непрореагировавших изоолефинов из второго выходящего потока реакции с образованием дополнительных изоолефиновых димеров; отделение димеров и любых кислородсодержащих высококипящих

побочных продуктов реакции, извлекаемых в виде нижней фракции, от изопарафина, н-парафина и любого непрореагировавшего изоолефина и н-олефина, извлекаемых в виде верхней фракции.

В некоторых вариантах осуществления катализатор олигомеризации, содержащийся в каждом из реакторов с неподвижным слоем, втором реакторе с неподвижным слоем и зоне реакционной дистилляции, содержит сульфокислотный катализатор. В других вариантах осуществления катализатор олигомеризации, содержащийся в каждом из реакторов с неподвижным слоем, втором реакторе с неподвижным слоем и зоне реакционной дистилляции, содержит фосфорнокислотный катализатор.

Оксигенатный модификатор реакции, используемый в некоторых вариантах осуществления, выбирается из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, а также их смесей. В других вариантах осуществления в качестве модификатора реакции можно дополнительно или альтернативно использовать воду или спирт C_4 , такой как изобутанол или трет-бутанол.

Нижняя фракция, извлекаемая из реактора каталитической дистилляции, в различных вариантах осуществления может включать в себя модификатор реакции и тримеры изобутена. Процесс может дополнительно включать в себя разделение нижней фракции в колонне дистилляции с разделительной стенкой для извлечения верхней фракции, фракции бокового погона, содержащей димеры изобутена, и нижней фракции, содержащей тримеры изобутена. В некоторых вариантах осуществления фракция бокового погона содержит более 95 мас.% димеров изобутена.

Различные варианты осуществления также предусматривают извлечение и повторное использование оксигенатного модификатора реакции и/или оксигенированного побочного продукта реакции в качестве модификатора реакции в одном или нескольких реакторах с неподвижным слоем, втором реакторе с неподвижным слоем и реакторе каталитической дистилляции.

В еще одном аспекте варианты осуществления в настоящем документе направлены на системы для селективной димеризации олефинов и/или изоолефинов. Эти системы включают в себя поток питания для подачи оксигенатного модификатора реакции из системы подачи оксигенатного модификатора реакции. Системы также включают в себя поток питания для подачи смешанного углеводородного сырья из системы подачи смешанных углеводородов. Системы подачи в настоящем документе могут включать в себя резервуары для хранения или предшествующие технологические установки для производства такого сырья, а также насосы, клапаны и другое связанное оборудование. Смешанное углеводородное сырье может включать в себя углеводороды C_4 , углеводороды C_5 или смесь углеводородов C_4 и C_5 , при этом используемая смесь углеводородов включает изоолефины, н-олефины, изопарафины и н-парафины. Система также включает содержащий катализатор олигомеризации реактор с неподвижным слоем, выполненный с возможностью приема смешанного углеводородного сырья и оксигенатного модификатора реакции, а также для взаимодействия изоолефинов в реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, димеры изоолефина, непрореагировавший изоолефин, любые образовавшиеся оксигенаты высококипящих побочных продуктов реакции, а также любые непрореагировавшие изопарафины, н-парафины и н-олефины. Предусматривается линия для транспортировки выходящего потока реакции, без промежуточного разделения компонентов, из реактора с неподвижным слоем во второй реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации, причем второй реактор с неподвижным слоем предназначен для взаимодействия непрореагировавших изоолефинов во втором реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием дополнительных изоолефиновых димеров и для получения второго выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, изоолефиновые димеры, любые образовавшиеся оксигенатные высококипящие побочные продукты реакции, а также любые непрореагировавшие изопарафины, н-парафины и н-олефины. Система дополнительно включает в себя линию для транспортировки, без разделения компонентов, второго выходящего потока реакции из второго реактора с неподвижным слоем в реактор каталитической дистилляции, имеющий зону реакционной дистилляции, содержащую катализатор олигомеризации, причем реактор каталитической дистилляции выполнен с возможностью одновременного: реагирования непрореагировавших изоолефинов из второго выходящего потока реакции с образованием дополнительных изоолефиновых димеров; и отделения димеров и любых кислородсодержащих высококипящих побочных продуктов реакции, извлекаемых в виде нижней фракции, от изопарафина, н-парафина и любого непрореагировавшего изоолефина и н-олефина, извлекаемых в виде верхней фракции.

Катализатор олигомеризации, содержащийся в каждом из реакторов с неподвижным слоем, втором реакторе с неподвижным слоем и зоне реакционной дистилляции систем варианта осуществления, может включать в себя сульфокислотный катализатор. Катализатор олигомеризации, содержащийся в каждом из реакторов с неподвижным слоем, втором реакторе с неподвижным слоем и зоне реакционной дистилляции систем другого варианта осуществления, может включать в себя фосфорнокислотный катализатор.

В тех вариантах осуществления, где нижняя фракция дополнительно содержит модификатор реакции и тримеры изоолефина, система может дополнительно включать в себя колонну дистилляции с разделительной стенкой для разделения нижней фракции и извлечения верхней фракции, фракции бокового погона, содержащей димеры изоолефина, и нижней фракции, содержащей тримеры изоолефина.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой упрощенную схему системы для димеризации и/или олигомеризации олефинов в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет собой упрощенную схему системы для димеризации и/или олигомеризации олефинов в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 3 представляет собой упрощенную схему системы для димеризации и/или олигомеризации олефинов в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Подробное описание

Варианты осуществления настоящего изобретения в целом относятся к димеризации и/или олигомеризации олефинов. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения олефины C_4 , такие как 1-бутен, 2-бутен и/или изобутен, подвергаются контролируемому процессу димеризации или олигомеризации в последовательных реакторах, часть которых включает в себя реакторную систему для каталитической дистилляции, где реакция выполняется в присутствии оксигенатов, таких как спирты, в мягких условиях.

Используемый в раскрытых в настоящем документе вариантах осуществления термин "реакторная система для каталитической дистилляции" и подобные термины относятся к системе для параллельного или одновременного реагирования соединений и разделения реагентов и продуктов с использованием фракционной дистилляции. В некоторых вариантах осуществления реакторная система для каталитической дистилляции может содержать обычную колонну реактора каталитической дистилляции, в которой реакция и дистилляция происходят одновременно при температуре кипения. В других вариантах осуществления реакторная система для каталитической дистилляции может содержать дистилляционную колонну, объединенную по меньшей мере с одним боковым реактором, где боковой реактор может работать как жидкофазный реактор или реактор с температурой кипения. Обе описанные реакторные системы для каталитической дистилляции могут быть более предпочтительными, чем обычная жидкофазная реакция, сопровождаемая разделением, реактор колонны каталитической дистилляции может иметь преимущества уменьшенного количества деталей, уменьшенных капитальных затрат, увеличенной производительности катализатора на фунт катализатора, эффективного отвода тепла (теплота реакции может использоваться для испарения смеси), а также потенциала для сдвига равновесия. Дистилляционные колонны с разделительными стенками, в которых по меньшей мере одна секция колонны с разделительными стенками содержит структуру каталитической дистилляции, также могут использоваться, и рассматриваются в настоящем документе как "реакторные системы для каталитической дистилляции".

Углеводородное сырье для реактора (реакторов) может включать в себя потоки очищенных изоолефинов, например поток сырья, содержащий изобутен, изоамилены или их смеси. В других вариантах осуществления углеводородное сырье для реактора (реакторов) может включать в себя потоки очищенных n -олефинов, например поток сырья, содержащий 1-бутен, 2-бутен, 1-пентен, 2-пентен или их смеси. В других вариантах осуществления углеводородное сырье может включать в себя фракцию легкой нефти C_4 - C_5 , C_4 или C_5 . Когда третичные олефины, такие как изобутен и изоамилены, присутствуют в смесях, они являются более реакционноспособными, чем нормальные изомеры олефинов, и предпочтительно вступают в реакцию (димеризуются, олигомеризуются или этерифицируются). Алканы и изоалканы во фракциях легкой нефти C_4 - C_5 могут включать в себя n -бутан, n -пентан, изобутан, изопентан или их смеси, которые могут действовать как разбавитель в реакторах.

В некоторых вариантах осуществления поток содержащих C_4 углеводородов, такой как фракция нефти C_4 , фракция нефти C_4 - C_5 или фракция нефти C_4 - C_6 , может подаваться в реактор для гидроизомеризации 1-бутена до 2-бутена, что позволяет отделять изобутен от линейного олефина 2-бутена, получая при желании смесь, богатую изобутином. Гидроизомеризация может быть выполнена в реакторе с неподвижным слоем, а также в реакционной системе для каталитической дистилляции. Например, в некоторых вариантах осуществления сырье, содержащее 1-бутен, 2-бутен, изобутен, n -бутан и изобутан, можно подавать в реакционную систему для каталитической дистилляции, содержащую по меньшей мере один слой катализатора гидроизомеризации для одновременной гидроизомеризации 1-бутена в 2-бутен, и фракционирования изобутана и изобутена, выделенных как верхняя фракция, из более тяжелых углеводородов в потоке питания, включающих n -бутан и 2-бутен, выделяемых как кубовая фракция. Места подачи сырья и катализатора могут быть расположены таким образом, чтобы 1-бутен предпочтительно контактировал с катализатором гидроизомеризации. Например, углеводород может подаваться ниже катализатора гидроизомеризации, позволяя 1-бутену дистиллироваться в слой катализатора, в то время как 2-бутен отгоняется вниз по колонне от слоя катализатора. В других вариантах осуществления гидроизомеризованный поток, выходящий из реактора с неподвижным слоем, может подаваться в обычную дистилляционную колонну с получением аналогичных верхней и нижней фракций.

Получаемая кубовая фракция, включающая 2-бутен и n -бутан, может быть обеднена 1-бутином, изобутином и изобутином. Например, в зависимости от жесткости используемых условий дистилляции кубовая фракция может содержать менее 1 мас.% в сумме 1-бутена, изобутана и изобутена; менее 0,5 мас.% в сумме в других вариантах осуществления; менее 0,1 мас.% в сумме в других вариантах осуществления; и менее 500 частей на миллион в сумме в других вариантах осуществления.

Верхняя фракция, включающая изобутен и изобутан, может также содержать некоторое количество непрореагировавшего 1-бутена. В некоторых вариантах осуществления верхняя фракция может содержать менее 1000 частей на миллион 1-бутена; менее 500 частей на миллион в других вариантах осуществления; менее 250 частей на миллион в других вариантах осуществления; менее 100 частей на миллион в других вариантах осуществления; и менее 50 частей на миллион в других вариантах осуществления.

Верхняя фракция может быть затем подвергнута реакции с образованием желаемых продуктов реакции димеризации и/или олигомеризации, таких как углеводороды C₈-C₁₆, среди прочего, в соответствии с вариантами осуществления, описанными в настоящем документе.

Независимо от предварительной обработки сырья для получения желаемой олефиновой фракции, такой как очищенное изобутеновое сырье, процессы, раскрытые в настоящем документе, могут включать в себя любое количество реакторов, включая системы реакторов для каталитической дистилляции, как с восходящим, так и с нисходящим потоком. Использование реакторных систем для каталитической дистилляции может предотвращать накопление загрязняющих веществ и тяжелых каталитических ядов в сырье в реакционной зоне (зонах). В дополнение к этому, чистая флегма может непрерывно промывать структуру каталитической дистилляции в реакционной зоне. Сочетание этих факторов обеспечивает длительный срок службы катализатора. За счет тепла реакции жидкость испаряется, а образующийся пар конденсируется в верхнем конденсаторе для обеспечения дополнительной флегмы.

Другие реакторы, полезные в раскрытых в настоящем документе вариантах осуществления, могут включать в себя традиционные реакторы с неподвижным слоем, реакторы с температурой кипения и реакторы с импульсным потоком, в которых поток реагента и поток продукта могут быть параллельными или противоточными. Реакторы с температурой кипения и реакторы с импульсным потоком могут также обеспечивать непрерывную промывку катализатора в дополнение к улавливанию по меньшей мере части тепла реакции путем испарения, что позволяет улучшить профиль температуры в реакторе по сравнению с обычными реакторами с неподвижным слоем. Реакторы, полезные в раскрытых в настоящем документе вариантах осуществления, могут использоваться в качестве автономного реактора или в комбинации с одним или более реакторами того же самого или другого типа.

Для проведения описанных в настоящем документе реакций можно использовать реактор любого типа. Примеры реакторов, подходящих для проведения реакций, включающих реакции с олефинами и/или изоолефинами, в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, могут включать в себя реакторы с дистилляционной колонной, реакторы с разделительными стенками, традиционные трубчатые реакторы с неподвижным слоем, реакторы с барботажной колонной, шламовые реакторы, оснащенные или не оснащенные дистилляционной колонной, импульсные проточные реакторы, каталитические дистилляционные колонны, в которых суспензия твердых катализаторов течет вниз по колонне, или любую комбинацию этих реакторов. Системы с несколькими реакторами, применимые в раскрытых в настоящем документе вариантах осуществления, могут включать в себя несколько реакторов, соединенных последовательно, и/или несколько реакторов, соединенных параллельно. Специалисту в данной области техники будет понятно, что можно использовать и другие типы реакторов.

Реакторы, полезные в раскрытых в настоящем документе вариантах осуществления, могут включать в себя любые физические устройства или комбинацию двух или более устройств, включая реакторы и реакторные системы, как было описано выше. Реактор (реакторы) может иметь различные внутренние устройства для разделения пара и жидкости и движения пара/жидкости. Реакционные зоны внутри реактора (реакторов) могут включать в себя "смачиваемую" структуру и/или насадку. Смачиваемая структура и насадка, полезные в раскрытых в настоящем документе вариантах осуществления, могут включать в себя различные структуры для дистилляции и насадочные материалы, которые могут быть каталитическими или некаталитическими. Подходящая смачиваемая структура и насадка могут включать в себя, например, случайные или насыпные дистилляционные насадки, которые представляют собой: каталитически инертные насыпные насадки, которые содержат более высокую долю пустот и сохраняют относительно большую площадь поверхности, такие как керамические седла Берла, керамические кольца Рашига, стальные кольца Рашига, металлические кольца Палла, пластиковые, например полипропиленовые кольца Палла и т.п. Монолиты, которые представляют собой структуры, содержащие несколько независимых вертикальных каналов и могут быть изготовлены из различных материалов, таких как пластик, керамика или металлы, в которых каналы обычно имеют квадратную форму, также являются подходящими смачиваемыми структурами. Можно использовать и другие геометрические формы.

Могут также использоваться другие материалы, способствующие распределению жидкости и паров, включая туманоуловители, каплеотбойники или другие конструкции проволочного или многоволоконного типа. Такие многоволоконные структуры могут включать в себя один или несколько материалов из стекловолокна, стали, тефлона, полипропилена, полиэтилена, поливинилидендифторида (PVDF), полиэстера или других различных материалов, которые могут быть вязаными (или совместно вязаными, если используется более одного типа нитевидной или проволочной структуры), ткаными, неткаными или любыми другими многоволоконными структурами. Предпочтительными являются структуры, включающие многоволоконные проволочки, которые обычно используются в каплеотбойниках, структуры, включающие элемент тканого стекловолоконного полотна, а также структурированные насадки из нержавеющей

стали с большой площадью поверхности.

Реакторные системы в соответствии с раскрытыми в настоящем документе вариантами осуществления могут включать в себя одну или несколько реакционных зон. В некоторых вариантах осуществления один или несколько реакторов с неподвижным слоем могут использоваться для выполнения начальной конверсии олефинов и/или изоолефинов, после чего может следовать каталитическая дистилляционная колонна для завершения конверсии и отделения более тяжелых продуктов реакции от непрореагировавших компонентов сырья.

Первичные олигомерные продукты представляют собой димеры и тримеры олефинов и/или изоолефинов. Например, изобутен может быть олигомеризован с образованием третичного олефина C_8 или C_{12} . В некоторых вариантах осуществления олигомеры C_4 имеют 8-16 атомов углерода и соответствуют олигомерам, полученным из олефинов C_4 . Реакции в настоящем документе могут быть сконфигурированы для повышения селективности по отношению к димеру C_8 . Аналогичным образом, когда используется сырье C_5 , олигомерные продукты могут представлять собой олефины C_{10} , C_{15} или C_{20} , а когда используется смешанное сырье, содимеры и сотримеры могут находиться в диапазоне, например, от C_9 до C_{19} .

Кислородсодержащие замедлители могут использоваться для влияния на селективность реакции олигомеризации в отношении димерного продукта. Кислородсодержащие замедлители, полезные в раскрытых в настоящем документе вариантах осуществления, могут включать в себя воду, а также третичные спирты и простые эфиры. Например, кислородсодержащий замедлитель может включать в себя по меньшей мере одно из следующего: вода, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, трет-бутиловый спирт, метил-трет-бутиловый эфир и этил-трет-бутиловый эфир. Можно также использовать смеси спиртов или одного или нескольких спиртов и воды. В некоторых вариантах осуществления массовое отношение смешанных C_4 и оксигенатов может составлять от 5:1 до 2:1.

Реакции олигомеризации, проводимые в присутствии кислородсодержащих замедлителей, могут одновременно давать олигомеры, такие как димеры и тримеры изоолефинов или n -олефинов, а также различные кислородсодержащие побочные продукты, образующиеся в результате реакции замедлителя с олефином, изоолефином или изоолефиновым олигомером, таким как димер или тример. Например, кислородсодержащие побочные продукты олигомеризации могут включать в себя эфиры C_5 - C_{16} и спирты C_5 - C_{12} . В некоторых вариантах осуществления олефин C_4 может реагировать с замедлителем с образованием вторичных эфиров, таких как метил-трет-бутиловый эфир или метил-втор-бутиловый эфир, что может быть нежелательным.

Олигомеризация олефинов и изоолефинов может выполняться в частично жидкой фазе в присутствии кислотного катионного полимерного катализатора либо в реакции прямого прохода, либо в реакции каталитической дистилляции, где присутствуют как паровая, так и жидкая фазы, а также параллельная реакция/фракционирование. Катализаторы, используемые в реакторах олигомеризации в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, могут включать в себя кислые смолы, такие как AMBERLYST 15 (производства компании DuPont), или родственные смолы на основе олеума, и могут включать в себя катализаторы на основе фосфорной кислоты, такие как катализаторы, известные в промышленности как катализаторы SPA (твердая фосфорная кислота). Также могут использоваться сульфокислотные катализаторы, такие как макропористые сильнокислотные катионные сульфокислотные катализаторы на основе полистиролдивинилбензолсульфоната.

В некоторых вариантах осуществления полимерные катализаторы могут быть адаптированы таким образом, чтобы они обладали низкой реакционной способностью по отношению к кислородсодержащим замедлителям. Например, подходящая сшивающая и кислотная функциональность кислого полимерного катализатора могут обеспечить снижение реакционной способности по отношению к кислородсодержащим замедлителям, обеспечивая тем самым снижение потребности в последующей очистке для удаления оксигенатных побочных продуктов, которые могут образовываться при использовании более реакционноспособных с оксигенатами катализаторов. В предшествующих схемах димеризации C_4 реакции в неподвижном слое проводятся для повышения селективности по отношению к димеру C_8 , включая промежуточные разделения между реакторами, чтобы свести к минимуму реакцию димера C_8 с образованием тримера в последующих реакторах. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что за счет надлежащих условий реакции димеризации и соответствующего использования селективатора или замедлителя в каждом реакторе потребность в промежуточном сепараторе, таком как дебутанизатор, может быть минимальной или вообще отсутствовать, и при этом все еще достигается высокое преобразование олефинов и/или изоолефинов. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления поток, выходящий из первого реактора, может подаваться непосредственно во второй реактор без промежуточного разделения компонентов.

После проведения реакции в предшествующих реакторах, таких как реакторы с неподвижным слоем, поток, выходящий из последнего реактора, может подаваться в реактор с каталитической дистилляционной колонной для разделения продуктов реакции, обеспечивая в то же время дальнейшее преобразование изобутена или других олефинов C_4 - C_5 . В некоторых вариантах осуществления реактор с каталитической дистилляционной колонной может использоваться для обеспечения полного преобразования легких олефинов и изоолефинов. Варианты осуществления, описанные в настоящем документе, преду-

сматривают непрерывную димеризацию в реакторе с каталитической дистилляционной колонной.

Получаемые димеры могут использоваться, например, в качестве сырья для производства различных химических веществ, таких как гербициды и пестициды. В других вариантах осуществления димер может подаваться в систему алкилирования, где он может диссоциировать на составляющие олефины и реагировать с алканом с образованием алкилата с температурой кипения бензина. Димеры также могут гидрироваться с образованием углеводородов бензинового ряда, таких как изооктан, изононан и другие углеводороды. В других вариантах осуществления содержащий димер поток может использоваться в качестве смеси углеводородов бензинового ряда без гидрирования или алкилирования.

Рабочие условия внутри реакторных систем каталитической дистилляции для димеризации изоолефинов, как было описано выше, могут включать в себя температуры и давления, достаточные для а) извлечения непрореагировавших углеводородов C_4 и/или C_5 , воды и других легких компонентов в виде паровой фракции верхней фракции, б) достижения желаемой реакционной способности изоолефинов над катализатором и с) извлечения димера в виде жидкой фракции кубового остатка. Таким образом, температура внутри реакционной зоны может быть тесно связана с давлением, комбинация которых обеспечивает кипение олефина и/или изоолефина и воды в реакционной зоне (зонах). Для исходного сырья C_5 могут потребоваться более высокие температуры по сравнению с исходным сырьем C_4 , в т.ч. и в частях колонны ниже реакционной зоны, что обеспечивает отделение димера от непрореагировавших исходных соединений.

Температура в колонне определяется температурой кипения жидкой смеси, присутствующей при любом заданном давлении. Температура в нижних частях колонны будет отражать состав материала в этой части колонны и будет выше, чем температура верхнего погона; то есть при постоянном давлении изменение температуры указывает на изменение состава в колонне. Для изменения температуры можно изменить давление в колонне. Таким образом, температура в реакционной зоне регулируется давлением с добавлением тепла (поскольку реакции являются экзотермическими), что вызывает лишь большее кипение. При повышении давления температура увеличивается, и наоборот. Даже при использовании дистилляционной колонны-реактора некоторые олефины и/или изоолефины могут оставаться непрореагировавшими и могут выходить из колонны с верхним погоном.

Димеры, олигомеры и любые эфирные побочные продукты (в зависимости от используемого спирта), являющиеся наиболее высококипящими материалами, удаляются из реактора дистилляционной колонны в виде нижней фракции. Верхняя фракция может содержать замедлитель, непрореагировавший олефин и/или изоолефин, а также любые легкие инертные вещества, содержащиеся в сырье, такие как бутаны и пентаны.

На фиг. 1 проиллюстрирована упрощенная схема системы для олигомеризации (димеризации) олефинов и/или изоолефинов в соответствии с раскрытыми в настоящем документе вариантами осуществления. В то время как система описывается ниже для смешанного сырья C_4 , она может аналогичным образом использоваться для обработки смешанного сырья C_4/C_5 или смешанного сырья C_5 .

Углеводородное сырье, такое как рафинат (RAFF-1) из процесса выделения бутадиена, содержащее изоолефины, такие как изобутен, и один или более из изобутана, 1-бутена, бутадиена, н-бутана и 2-бутена, может подаваться по линии 101 в реактор 10, такой как реакционная система с неподвижным слоем, содержащая катализатор, подходящий для реакций олигомеризации. В некоторых вариантах осуществления содержание бутадиена в исходном сырье может быть ограничено величиной менее 3000 частей на миллион посредством предшествующего процесса, такого как процесс гидрирования. Замедлитель реакции, такой как один или несколько спиртов, также может подаваться в реактор 10 по линии 400. Альтернативно и/или дополнительно в реактор 10 может подаваться дополнительный замедлитель по линии 304; такой дополнительный замедлитель может поступать из последующей или предшествующей системы извлечения спирта, такой как, например, проиллюстрированная на фиг. 3.

В реакторе 10 изобутен реагирует в присутствии катализатора, содержащегося в реакционной зоне, для превращения части изобутена и н-олефинов в олигомеры, включая димеры изобутена. Выходящий поток 105 из реактора 10 может быть затем объединен с дополнительным замедлителем реакции (например оксигенатами) и подан в реактор 20, также содержащий катализатор, подходящий для реакций олигомеризации. В реакторе 20 изобутен реагирует в присутствии катализатора, содержащегося в реакционной зоне, для превращения части изобутена с образованием дополнительных олигомеров, включая димеры изобутена, в дополнение к олигомерам, полученным в реакторе 10. Подача выходящего потока 105 в реактор 20 в некоторых вариантах осуществления может осуществляться без стадии промежуточного разделения.

Выходящий поток 204 из реактора 20 может затем подаваться в колонну 30 каталитической дистилляции. При необходимости или желании дополнительный замедлитель 301 может подаваться непосредственно в колонну 30 каталитической дистилляции. Поток выходящего потока из реактора 30 может вводиться в колонну каталитической дистилляции ниже реакционной зоны, содержащей катализатор, подходящий для олигомеризации. Более тяжелые продукты реакции могут дистиллироваться вниз, а изобутен и легкие компоненты - вверх в реакционную зону, где изобутен и/или другие олефины реагируют в присутствии катализатора, содержащегося в реакционной зоне, с превращением части изобутена в оли-

гомеры, включая димеры изобутена.

Верхний дистиллят 306 из реактора 30 каталитической дистилляции может включать непрореагировавшие C_4 , такие как н-бутан, 2-бутен, 1-бутен и изобутен, а также непрореагировавшие спирты, такие как метанол, и может направляться в один или более последующих процессов, таких как экстракция и извлечение спирта, алкилирование, изомеризация или обменные процессы.

В качестве побочной реакции замедлитель может реагировать с частью по меньшей мере одного изоолефина и любого 1-бутена, присутствующих в реакционных зонах, с образованием кислородсодержащих побочных продуктов олигомеризации, таких как метил-втор-бутиловый эфир. Параллельно с реакциями олигомеризации олигомеры, включая димеры и тримеры, а также тяжелые побочные продукты реакции дистиллируются вниз и могут быть извлечены в виде нижней фракции через линию 206, а изобутан и любой непрореагировавший спирт, изобутен и 1-бутен, если они присутствуют и не вступают в реакцию, могут дистиллироваться вверх и извлекаться через верхнюю линию 306.

Нижний продукт 206 каталитической дистилляционной колонны может включать димеры и тримеры, получаемые в результате реакции в реакторах 10, 20, 30, и может использоваться в качестве сырья для различных последующих процессов. Например, получаемая димерная фракция может использоваться в качестве сырья для производства различных химических веществ, таких как гербициды и пестициды. В других вариантах осуществления димеры могут подаваться в систему алкилирования, где они могут диссоциировать на составляющие олефины и реагировать с алканом с образованием алкилата с температурой кипения бензина. Димер также может гидрироваться с образованием углеводородов бензинового ряда, таких как октан, нонан и другие углеводороды. В других вариантах осуществления содержащий димер поток может использоваться в качестве смеси углеводородов бензинового ряда без гидрирования или алкилирования.

Альтернативно нижний продукт 206 при желании может быть дополнительно разделен, например в одной или нескольких дистилляционных колоннах, таких как ректификационные колонны 40 и 50, как проиллюстрировано на фиг. 1. Нижний продукт каталитической дистилляционной колонны 206, который включает в себя димеры и тримеры, а также более высококипящие оксигенаты, может быть направлен в первую ректификационную колонну 40. Поток 401 исходных продуктов, который может включать в себя любые непрореагировавшие компоненты питания, такие как олефины и изоолефины C_4 или C_5 , а также инертные вещества, такие как бутаны или изобутаны, и легкие оксигенаты, такие как метанол, а также любые образующиеся легкие эфиры, такие как МТВЕ и MSBE, может быть возвращен в реакторы 10 и/или 20 в качестве оксигенатного замедлителя 400. Часть потока 401 верхнего погона также может быть выпущена по линии 402 или может быть использована в качестве топливной смеси.

Поток 402 кубового продукта из колонны 40, который может включать в себя димеры и тримеры изобутена, может подаваться непосредственно как продукт экспортной марки, использоваться в качестве топливной смеси, подаваться в последующий процесс гидрирования или подвергаться дальнейшему фракционированию, например в колонне 50. Колонна 50 может разделять кубовый продукт 402 на верхний поток 501 димеров (изооктен) и фракцию 504 C_{12+} , которая включает тримеры и высшие олигомеры олефинов и/или изоолефинов.

Фиг. 1 иллюстрирует систему разделения, включающую две дистилляционные колонны, производящие димер в качестве верхнего продукта 501. В других вариантах осуществления, как показано на фиг. 2, ректификационная колонна 60 с одной разделительной стенкой может использоваться для разделения потока 206 кубового продукта каталитической ректификационной колонны 30 на поток 401 верхнего продукта, поток 501 димеров и поток 504 тяжелых продуктов.

Фиг. 3 иллюстрирует процесс, подобный системе, показанной на фиг. 2, включающий систему 80 извлечения спирта, которая может использоваться для разделения верхнего продукта 306 из реактора дистилляционной колонны на рециркулирующий поток 304 спирта и углеводородную фракцию 802, включающую непрореагировавшие олефины C_4 - C_5 , непрореагировавшие изоолефины C_4 - C_5 и инертные вещества.

Как было отмечено выше, реакции димеризации и олигомеризации являются экзотермическими. При необходимости может быть предусмотрен межступенчатый холодильник для регулирования или снижения температуры потока, выходящего из реактора 10 и подаваемого в реактор 20.

В то время как система на фиг. 1-3 показана как включающая два реактора с неподвижным слоем, может использоваться большее или меньшее количество реакторов. В таких вариантах осуществления подача оксигенатов и/или спиртов может быть организована таким образом, чтобы достичь желаемой селективности в реакциях димеризации и/или этерификации.

Как отмечалось выше, в вариантах осуществления настоящего изобретения может использоваться кислотный катализатор, обладающий очень высокой селективностью в отношении олигомеризации. Низкая конверсия оксигенатного замедлителя в тяжелые побочные продукты оксигенатов может обеспечить выгодную переработку. Например, наличие небольшого количества или отсутствие тяжелых оксигенатов, таких как МТВЕ, MSBE и побочных продуктов более тяжелых оксигенатов, может позволить использовать димерные и олигомерные продукты напрямую, без дополнительных разделений компонентов после извлечения в секции разделения, как в колонне с разделительной стенкой, так и во множестве дис-

тилляционных колонн.

В некоторых вариантах осуществления, например, метанол может использоваться в качестве оксигенатного модификатора. При его использовании метанол может реагировать с образованием, например, MTBE и MSBE, а также соответствующих эфиров амилена. Метанол может извлекаться в верхнем погоне из реактора каталитической дистилляции, и этот верхний погон может подаваться в зону извлечения спирта. Поскольку для отделения и извлечения метанола может использоваться вода, метанол, возвращаемый в реакторы, может содержать некоторое количество воды.

В некоторых вариантах осуществления оксигенатный замедлитель реакции может представлять собой или включать в себя трет-бутиловый спирт. В некоторых вариантах осуществления рециркулирующий метанол может содержать воду, как указано выше, которая может реагировать с изобутиеном, например, с образованием трет-бутилового спирта. Было обнаружено, что трет-бутиловый спирт образует азеотропную смесь с олефинами C_8 и таким образом может быть извлечен с потоком димерного продукта. Было обнаружено, что использование олефина C_5 в сырье способствует разрушению азеотропа и может обеспечить более чистое извлечение димерных продуктов при использовании бокового погона, как показано на фиг. 2 и 3.

Было обнаружено, что в вариантах осуществления с катализатором с высокой селективностью/низкой реакционной способностью по отношению к оксигенатам трет-бутиловый спирт может практически не иметь реакционной способности по отношению к олефинам и изоолефинам. В таких вариантах осуществления секция извлечения спирта может быть исключена из процесса, поскольку оксигенат, извлеченный в верхнем погоне из колонны с разделительной стенкой, может быть возвращен в реакторы для дальнейшего использования в качестве замедлителя реакции.

Этанол, если он используется, может быть выделен как в верхнем погоне, так и в кубовом продукте колонны каталитической дистилляции. Соответственно, при использовании этанола может быть желательна секция извлечения спирта.

Также было обнаружено, что пропанол и изопропанол практически не обладают реакционной способностью по сравнению с катализатором с высокой селективностью/низкой реакционной способностью по отношению к оксигенатам. В таких вариантах осуществления спирты C_3 могут быть выделены в нижней части реактора каталитической дистилляции, а затем могут быть извлечены в верхнем погоне первой дистилляционной колонны или в верхнем погоне дистилляционной колонны с разделительной стенкой. В таких вариантах осуществления спирт может быть извлечен в верхнем погоне дистилляционной колонны с разделительной стенкой и может быть возвращен в реакторы для дальнейшего использования в качестве замедлителя реакции.

Когда используется более тяжелый замедлитель (например, пропанол, изопропанол, трет-бутиловый спирт), верхний погон каталитической дистилляционной колонны может включать в себя только непрореагировавшие легкие углеводородные компоненты сырья. Извлечение потока C_4 , свободного от оксигенатов, может позволить извлекать верхний поток каталитической дистилляции для использования в последующих процессах с небольшой дополнительной обработкой или без нее перед использованием, например, в зоне алкилирования для превращения изобутана в октаны, среди прочих возможных последующих применений, что может быть легко предусмотрено.

Как было описано выше, в некоторых вариантах осуществления катализаторы, используемые в реакционных зонах олигомеризации, могут быть выбраны так, чтобы они имели низкую реакционную способность с оксигенатами, производя меньше побочных оксигенатных продуктов. Альтернативно или дополнительно используемый оксигенатный замедлитель может иметь более низкую реакционную способность по сравнению с выбранным катализатором. Системы и процессы в настоящем документе в качестве замедлителей реакции могут предпочтительно использовать C_3 и более тяжелые спирты, тем самым минимизируя или устраняя необходимость разделения спиртов в верхнем потоке каталитической дистилляции.

Как было описано выше, олефины C_4 , состоящие из изобутена, бутена-1 и бутена-2 из углеводородного сырья, смешиваются с фракцией спиртов C_1 - C_4 и/или водой. Процесс управляемой олигомеризации может выполняться с использованием любого из спиртов C_1 - C_4 и воды или комбинации спиртов и воды. Смешанные углеводороды C_4 и спирт затем направляются в реактор с неподвижным слоем, содержащий кислотный катализатор олигомеризации, в котором протекают контролируемые реакции олигомеризации с образованием олефинов C_8 , C_{12} и C_{16} . Для замедления реакций и улучшения селективности образования олефинов C_8 спирты C_1 - C_4 и/или вода действуют как модуляторы или селективаторы. В зависимости от степени превращения олефинов C_4 один или два реактора работают последовательно, чтобы повысить общую степень преобразования бутенов. Выходящий поток из реактора олигомеризации подается в колонну каталитической дистилляции, в которой расположена каталитическая секция, содержащая катализатор олигомеризации. В зависимости от типа спирта извлечение спирта может происходить в верхней или нижней части колонны каталитической дистилляции. Нижний продукт каталитической дистилляции затем направляется на стадию фракционирования, состоящую из колонны с разделительной стенкой, для отделения спирта, оксигенатов и воды от олефинов C_8 , C_{12} и C_{16} . Разделительная стенка в колонне может располагаться не по центру или посередине в зависимости от количества получаемых олефинов C_{12} и C_{16} .

Верхний продукт колонны с разделительной стенкой, состоящий в основном из восстановленного спирта и некоторого количества оксигенатов, затем направляется обратно в реакторы и на каталитическую дистилляцию для управления реакцией олигомеризации. Боковая фракция высокочистых олефинов C_8 берется с правой стороны колонны с разделительной стенкой; например, боковая фракция может содержать более 90 мас.% олефинов C_8 в некоторых вариантах осуществления, более 95 мас.% олефинов C_8 в других вариантах осуществления, и более 98 мас.% олефинов C_8 в других вариантах осуществления. В то время как процессы описаны выше в основном в отношении фракции C_4 , они могут аналогичным образом применяться для получения боковой фракции димеров с аналогичной степенью чистоты с использованием исходного сырья C_5 или смеси C_4/C_5 . В зависимости от типа спирта, если спирт легкий, то он фракционируется в верхней части колонны каталитической дистилляции, и его можно извлечь противоточной промывкой водой с последующим фракционированием для дальнейшего отделения спирта. Извлеченный спирт со стадии фракционирования затем возвращается в реакторы и в каталитическую дистилляционную колонну. Спирт для пополнения подается по мере необходимости.

Одним из преимуществ по сравнению с предшествующим уровнем техники является минимальное производство эфиров (таких как MTBE, MSBE, ETBE, ESBE), что дает установке большую гибкость в плане потребности в оксигенатах. В зависимости от требований установки процесс может быть адаптирован с использованием подходящего спирта. Кроме того, использование дистилляционной колонны с разделительной стенкой на последующей стадии фракционирования более тяжелых продуктов может также уменьшить количество оборудования и площадь участка по сравнению с обычной последовательностью колонн.

В то время как настоящее раскрытие включает в себя ограниченное количество вариантов осуществления, специалисту в данной области техники, обладающему преимуществом этого раскрытия, будет понятно, что могут быть разработаны и другие варианты осуществления, которые не выходят за пределы области охвата настоящего раскрытия. Соответственно, область охвата должна быть ограничена только прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Процесс для димеризации олефинов и/или изоолефинов, содержащий:
 - подачу оксигенатного модификатора реакции и смешанного углеводородного сырья в реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации, при этом смешанное углеводородное сырье содержит изобутен;
 - реагирование изобутена в реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, димеры изобутена, непрореагировавший изобутен, любые образовавшиеся оксигенатные высококипящие побочные продукты реакции, а также любой непрореагировавший изобутан, н-бутан, 1-бутен и 2-бутен;
 - подачу выходящего потока непосредственно во второй реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации;
 - реагирование непрореагировавшего изобутена во втором реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием дополнительных димеров изобутена, извлечение второго выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, димеры изобутена, любые образовавшиеся оксигенатные высококипящие побочные продукты реакции, а также любой непрореагировавший изобутан, н-бутан, 1-бутен и 2-бутен;
 - подачу второго выходящего потока непосредственно в реактор каталитической дистилляции, имеющий зону реакционной дистилляции, содержащую катализатор олигомеризации;
 - одновременно внутри реактора каталитической дистилляции:
 - реагирование непрореагировавшего изобутена из второго выходящего потока реакции с образованием дополнительных димеров изобутена;
 - отделение димеров и любых кислородсодержащих высококипящих побочных продуктов реакции, извлекаемых в виде нижней фракции, от изобутана, н-бутана и любого непрореагировавшего изобутена, 1-бутена и 2-бутена, извлекаемых в виде верхней фракции.
2. Процесс по п.1, в котором катализатор олигомеризации, содержащийся в каждом из реакторе с неподвижным слоем, втором реакторе с неподвижным слоем и зоне реакционной дистилляции, содержит сульфокислотный катализатор.
3. Процесс по п.1, в котором оксигенатный модификатор реакции выбирается из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, а также их смесей.
4. Процесс по п.1, в котором нижняя фракция дополнительно содержит модификатор реакции и тримеры изобутена, и процесс дополнительно включает разделение нижней фракции в колонне дистилляции с разделительной стенкой для извлечения верхней фракции, фракции бокового погона, содержащей димеры изобутена, и нижней фракции, содержащей тримеры изобутена.
5. Процесс по п.4, в котором фракция бокового погона содержит более 95 мас.% димеров изобутена.
6. Процесс по п.4, в котором одна или обе из нижней фракции из колонны дистилляции с разделительной стенкой

тельной стенкой и верхней фракции из колонны дистилляции с разделительной стенкой содержат кислородсодержащие побочные продукты или содержат модификатор реакции, причем процесс дополнительно содержит:

извлечение модификатора реакции или кислородсодержащих побочных продуктов из одной или обеих нижних фракций из дистилляционной колонны с разделительной стенкой и верхней фракции из дистилляционной колонны с разделительной стенкой; и

рециркуляцию извлеченного модификатора или кислородсодержащего побочного продукта в один или несколько реакторов с неподвижным слоем, второй реактор с неподвижным слоем и реактор каталитической дистилляции.

7. Процесс по п.1, дополнительно включающий:

подачу смеси углеводородов C_4 , содержащей изобутен, 1-бутен, 2-бутен, изобутан и н-бутан, в реактор гидроизомеризации;

гидроизомеризацию 1-бутена в смеси углеводородов C_4 с образованием дополнительного 2-бутена; фракционирование смеси углеводородов C_4 с получением верхней фракции, содержащей изобутен и изобутан, и нижней фракции, содержащей 2-бутен и н-бутан; и

подачу нижней фракции, содержащей 2-бутен и н-бутан, в качестве смешанного углеводородного сырья в реактор с неподвижным слоем.

8. Процесс по п.1, в котором смешанное углеводородное сырье содержит изобутен и дополнительно один или более из изобутана, н-бутана, 1-бутена и 2-бутена.

9. Процесс для димеризации олефинов и/или изоолефинов, содержащий:

подачу оксигенатного модификатора реакции и смешанного углеводородного сырья в реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации, при этом смешанное углеводородное сырье содержит углеводороды C_4 , углеводороды C_5 или смесь углеводородов C_4 и C_5 , причем эти углеводороды соответственно включают изоолефины, н-олефины, изопарафины и н-парафины;

реагирование изоолефинов в реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, димеры изоолефина, непрореагировавший изоолефин, любые образовавшиеся оксигенатные высококипящие побочные продукты реакции, а также любые непрореагировавшие изопарафины, н-парафины и н-олефины;

подачу выходящего потока непосредственно во второй реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации;

реагирование непрореагировавших изоолефинов во втором реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием дополнительных димеров изоолефина, извлечение второго выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, димеры изоолефина, любые образовавшиеся оксигенатные высококипящие побочные продукты реакции, а также любые непрореагировавшие изопарафины, н-парафины и н-олефины;

подачу второго выходящего потока непосредственно в реактор каталитической дистилляции, имеющей зону реакционной дистилляции, содержащую катализатор олигомеризации;

одновременно внутри реактора каталитической дистилляции:

реагирование непрореагировавших изоолефинов из второго выходящего потока реакции с образованием дополнительных димеров изоолефинов;

отделение димеров и любых кислородсодержащих высококипящих побочных продуктов реакции, извлекаемых в виде нижней фракции, от изопарафина, н-парафина и любого непрореагировавшего изоолефина и н-олефина, извлекаемых в виде верхней фракции.

10. Процесс по п.9, в котором катализатор олигомеризации, содержащийся в каждом из реакторе с неподвижным слоем, втором реакторе с неподвижным слоем и зоне реакционной дистилляции, содержит сульфокислотный катализатор.

11. Процесс по п.9, в котором оксигенатный модификатор реакции выбирается из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, а также их смесей.

12. Процесс по п.9, в котором нижняя фракция дополнительно содержит модификатор реакции и тримеры изоолефинов, и процесс дополнительно содержит разделение нижней фракции в колонне дистилляции с разделительной стенкой для извлечения нижней фракции, фракции бокового погона, содержащей димеры изоолефинов, и нижней фракции, содержащей тримеры изоолефинов.

13. Процесс по п.12, в котором фракция бокового погона содержит более 95 мас.% димеров изоолефинов.

14. Процесс по п.12, в котором одна или обе из нижней фракции из колонны дистилляции с разделительной стенкой и верхней фракции из колонны дистилляции с разделительной стенкой содержат кислородсодержащие побочные продукты или содержат модификатор реакции, причем процесс дополнительно содержит:

извлечение модификатора реакции или кислородсодержащих побочных продуктов из одной или обеих нижних фракций из дистилляционной колонны с разделительной стенкой и верхней фракции из дистилляционной колонны с разделительной стенкой; и

рециркуляцию извлеченного модификатора или кислородсодержащего побочного продукта в один

или несколько реакторов с неподвижным слоем, второй реактор с неподвижным слоем и реактор каталитической дистилляции.

15. Система для селективной димеризации олефинов и/или изоолефинов, включающая:

линию подачи сырьевого потока для подачи оксигенатного модификатора реакции из системы подачи оксигенатного модификатора реакции;

линию подачи сырьевого потока для подачи смешанного углеводородного сырья из системы подачи смешанного углеводородного сырья, содержащего углеводороды C_4 , углеводороды C_5 или смесь углеводородов C_4 и C_5 , причем указанные углеводороды соответственно включают в себя изоолефины, н-олефины, изопарафины и н-парафины;

реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации, выполненный с возможностью приема смешанного углеводородного сырья и оксигенатного модификатора реакции, а также для взаимодействия изоолефинов в реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, димеры изоолефина, непрореагировавший изоолефин, любые образовавшиеся оксигенаты высококипящих побочных продуктов реакции, а также любые непрореагировавшие изопарафины, н-парафины и н-олефины;

линию для подачи выходящего потока из реактора с неподвижным слоем непосредственно во второй реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор олигомеризации и выполненный с возможностью реагирования непрореагировавших изоолефинов во втором реакторе с неподвижным слоем в условиях олигомеризации с образованием дополнительных изоолефиновых димеров, извлечения второго выходящего потока реакции, содержащего модификатор реакции, изоолефиновые димеры, любые образовавшиеся оксигенатные высококипящие побочные продукты реакции, а также любые непрореагировавшие изопарафины, н-парафины и н-олефины;

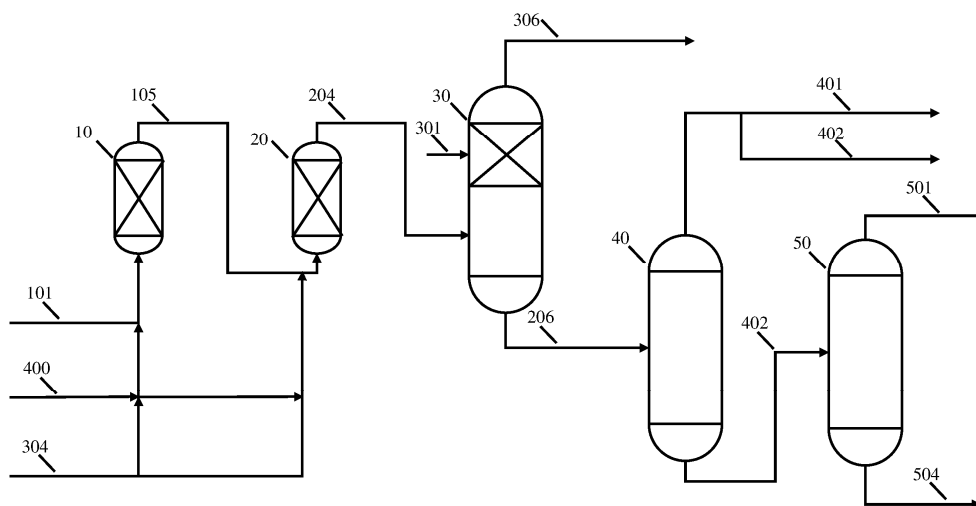
линию для подачи второго выходящего потока из второго реактора с неподвижным слоем непосредственно в реактор каталитической дистилляции, имеющий зону реакционной дистилляции, содержащую катализатор олигомеризации, и выполненный с возможностью:

реагирования непрореагировавших изоолефинов из второго выходящего потока реакции с образованием дополнительных димеров изоолефинов;

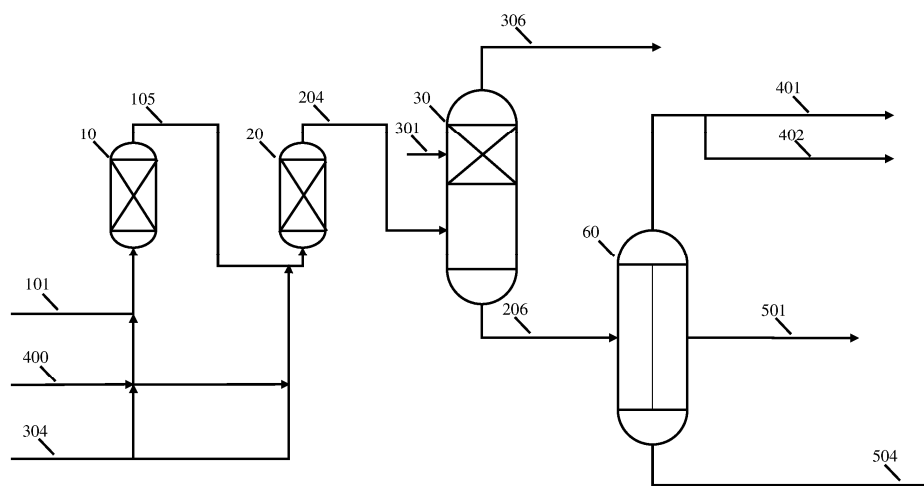
отделения димеров и любых оксигенатных высококипящих побочных продуктов реакции, извлекаемых в виде нижней фракции, от изопарафина, н-парафина и любого непрореагировавшего изоолефина и н-олефина, извлекаемых в виде верхней фракции.

16. Система по п.15, в которой катализатор олигомеризации, содержащийся в каждом из реакторе с неподвижным слоем, втором реакторе с неподвижным слоем и зоне реакционной дистилляции, содержит сульфокислотный катализатор.

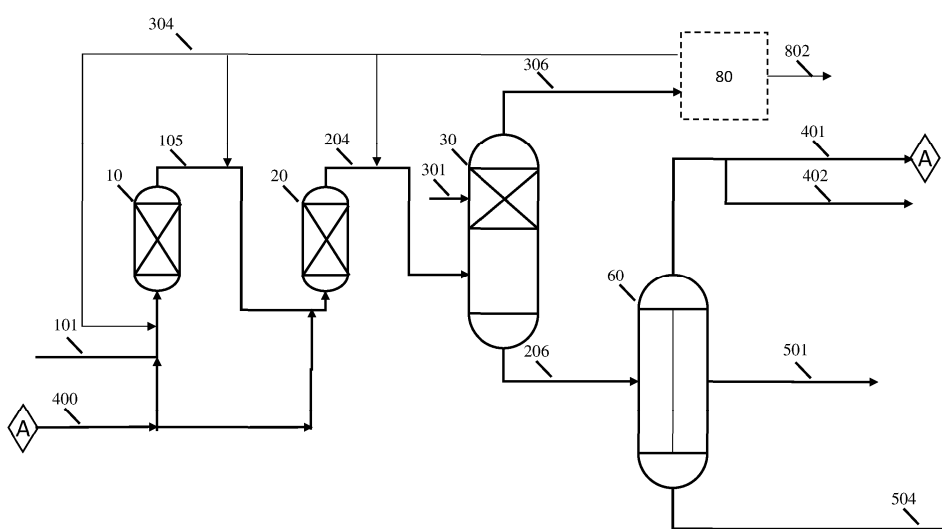
17. Система по п.15, в которой нижняя фракция дополнительно содержит модификатор реакции и тримеры изоолефина, дополнительно содержащая колонну дистилляции с разделительной стенкой для разделения нижней фракции и извлечения верхней фракции, фракции бокового погона, содержащей димеры изоолефина, и нижней фракции, содержащей тримеры изоолефина.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3