

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490275** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2024.03.08

(51) Int. Cl. *C07C 41/09* (2006.01)
C07C 41/42 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.07.19

(54) **ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ**

(31) 63/223,614

(72) Изобретатель:

(32) 2021.07.20

Барнас Роузетт, Чэнь Лян (US)

(33) US

(74) Представитель:

(86) PCT/US2022/037620

Медведев В.Н. (RU)

(87) WO 2023/003898 2023.01.26

(71) Заявитель:

**ЛАММУС ТЕКНОЛОДЖИ ЭлЭлСи
(US)**

(57) Способ получения алкиловых простых эфиров, предусматривающий подачу углеводородного сырья и первого спиртового сырья в реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор этерификации. Углеводородное сырье и первое спиртовое сырье вступают в контакт в первом реакторе с неподвижным слоем для осуществления реакции изоолефинов со спиртом в присутствии катализатора этерификации с образованием потока первого продукта. Поток первого продукта подают вместе с водородным сырьем и вторым спиртовым сырьем в реакционную систему каталитической дистиляции, содержащую трифункциональный катализатор, для одновременной изомеризации по меньшей мере части альфа-олефинов, гидрирования по меньшей мере части диолефинов и этерификации по меньшей мере части изоолефинов и спирта, с получением кубового продукта, содержащего один или более простых эфиров, и головного продукта, содержащего n-алканы, изоалканы, непрореагировавшие альфа-олефины, непрореагировавшие внутренние олефины, непрореагировавшие изоолефины и непрореагировавший спирт.

A1

202490275

202490275

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-580337ЕА/061

ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0001] Описываемые здесь варианты осуществления относятся к способу каталитической дистилляции для получения третичных алкиловых простых эфиров.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Получение третичных алкиловых простых эфиров с помощью реакции первичного спирта и изоолефина хорошо известно в области техники. Обнаружено, что использование дистилляционного колонного реактора для одновременной реакции и дистилляции продукта из реагентов особенно полезно в этой обычно ограниченной равновесием реакции. Описание способа использования дистилляционного колонного реактора и его вариантов раскрыты в переуступленных патентах США №№ 4218011, 4232177, 4305254, 4504687, 4978807, 5118873, 5120403, 5248836, 5248837 и 5313005. Каталитическая дистилляция широко применяется для этерификации изоолефинов, которая описана в нескольких из указанных патентов.

[0003] В патенте США 5431888 описан многоцелевой дистилляционный колонный реактор, в котором катализатор гидрирования для гидроочистки изоолефинсодержащей легкой нефти из установки флюид-каталитического крекинга с целью удаления диолефинов и меркаптанов размещен под катализатором этерификации.

[0004] Как правило, олефиновое сырье для процесса этерификации представляет собой смешанный поток C_4 , содержащий нормальные бутаны и изобутаны, нормальные бутены и изобутены, и некоторое количество бутадиена. Изобутен (iC_4) предпочтительно вступает в реакцию с первичным спиртом с образованием одного или более простых эфиров, таких как простой метил-трет-бутиловый эфир (МТВЕ) или простой этил-трет-бутиловый эфир (ЕТВЕ). В способе, использующем C_5 , могут быть получены простой трет-амил-этиловый эфир (ТАЕЕ) и/или простой трет-амил-метиловый эфир (ТАМЕ). Непрореагировавшие C_4 и C_5 часто используются в качестве исходного сырья в способе холодного кислотного алкилирования, в котором реагируют нормальные олефины (например, бутены) с изоалканами (например, изобутаном) с образованием алкилата (например, изооктана).

[0005] Соответственно, способы для этерификации C_4 , использующие каталитическую дистилляционную колонну, часто предусматривают два первичных реактора с неподвижным слоем. Как видно на фиг.1, сырье C_4 или другое сырье легких фракций нефти, 2 объединяют со свежим или рециркулированным спиртом 4 и водородом 6, образуя объединенный поток 10 сырья. Объединенный поток 10 сырья подают в первый реактор 12 с неподвижным слоем, содержащий один или более слоев одного или более катализаторов, которые вместе могут осуществлять этерификацию изобутена, позиционную изомеризацию 1-бутена с образованием 2-бутена и гидрирование бутадиена с образованием дополнительных н-бутенов и н-бутанов, образуя первый промежуточный

продукт, содержащий один или более C_4 , один или более простых эфиров и непрореагировавший спирт.

[0006] Первый промежуточный продукт разделяют на потоки на рециркуляцию 8 и в трубопровод 14 подачи во второй реактор 16 с неподвижным слоем, содержащий второй катализатор. Второй катализатор представляет собой монофункциональный катализатор этерификации изобутена и спиртов. Поток 18 второго промежуточного продукта может включать в себя один или более простых эфиров, непрореагировавшие C_4 и непрореагировавший спирт.

[0007] Поток 18 второго промежуточного продукта далее подают в реакционную систему 22 каталитической дистилляции, содержащую монофункциональный катализатор этерификации, который может быть таким же или же может отличаться от катализатора во втором реакторе 16 с неподвижным слоем. Катализатор в реакционной системе 22 каталитической дистилляции может также представлять собой комбинацию катализатора из первого реактора 12 с неподвижным слоем и второго реактора 16 с неподвижным слоем. В реакционную систему 22 каталитической дистилляции может подаваться дополнительный спирт через подающий трубопровод 20, в зависимости от потребности для этерификации оставшихся C_4 в потоке 18 второго промежуточного продукта.

[0008] Реакционная система 22 каталитической дистилляции будет осуществлять реакцию изобутена и спирта с образованием дополнительных простых эфиров и отделять один или более простых эфиров от любых непрореагировавших C_4 и непрореагировавшего спирта. Один или более простых эфиров могут быть извлечены с потоком 26 продукта, и непрореагировавшие C_4 , избыточный водород, другие более легкие углеводороды и непрореагировавший спирт могут быть извлечены с головным потоком 24. В таких способах используется несколько слоев катализатора с несколькими типами катализатора в реакционной системе каталитической дистилляции, которые адаптируют, исходя из сырья и желаемой конверсии.

[0009] Указанный выше способ также в общем допускает гидрирование диенов и изомеризацию и этерификацию C_5 олефинов с получением ТАМЕ и/или ТАЕЕ.

[0010] Данный способ требует, чтобы первый реактор 12 с неподвижным слоем работал при относительно высоком давлении, например, выше 15 бар изб. (1,5 МПа изб.), для сохранения объединенного потока 10 сырья в жидкой фазе. Это необходимо для того, чтобы содержащий благородный металл многофункциональный катализатор работал с желаемой степенью эффективности. В дополнение к этому, данный способ требует, чтобы сырье в первом реакторе 16 с неподвижным слоем содержало менее чем примерно 2% масс. диолефинов, чтобы избежать отравления катализатора этерификации. Соответственно, в сырье, подаваемом в первый реактор с неподвижным слоем, должно быть относительно мало диолефинов, или реакция гидрирования в первом реакторе с неподвижным слоем должна быть достаточно полной.

СУЩНОСТЬ ЗАЯВЛЕННЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

[0011] Авторы настоящего изобретения обнаружили, что диены обладают низкой

реакционной способностью над различными катализаторами этерификации, которые могут использоваться во втором реакторе с неподвижным слоем. Соответственно, способы конверсии изоолефинов в простые эфиры могут быть значительно упрощены.

[0012] В одном аспекте описываемые здесь варианты осуществления относятся к способу получения алкиловых простых эфиров. Способ предусматривает подачу углеводородного сырья, содержащего n-алканы, изоалканы, альфа-олефины, внутренние олефины, изоолефины и диолефины, и первого спиртового сырья в реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор этерификации. Углеводородное сырье и первое спиртовое сырье приводятся в контакт в первом реакторе с неподвижным слоем для реакции изоолефинов со спиртом в присутствии катализатора этерификации с получением потока первого продукта, содержащего n-алканы, изоалканы, альфа-олефины, внутренние олефины, непрореагировавшие изоолефины, диолефины и непрореагировавший спирт и один или более простых эфиров. Поток первого продукта подают вместе с водородным сырьем и вторым спиртовым сырьем в реакционную систему каталитической дистилляции, содержащую трифункциональный катализатор, для одновременной изомеризации по меньшей мере части альфа-олефинов с образованием дополнительных внутренних олефинов, гидрирования по меньшей мере части диолефинов с образованием дополнительных внутренних олефинов и этерификации по меньшей мере части изоолефинов и спирта с образованием одного или более простых эфиров, получая кубовый продукт, содержащий один или более простых эфиров и головной продукт, содержащий n-алканы, изоалканы, непрореагировавшие альфа-олефины, непрореагировавшие внутренние олефины, непрореагировавшие изоолефины и непрореагировавший спирт.

[0013] В другом аспекте описываемые здесь варианты осуществления относятся к системе для получения алкиловых простых эфиров. Система включает в себя реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор этерификации, где реактор с неподвижным слоем выполнен с возможностью приема углеводородного сырья, содержащего n-алканы, изоалканы, альфа-олефины, внутренние олефины, изоолефины и диолефины, и первого спиртового сырья, и контактирования углеводородного сырья и первого спиртового сырья с образованием потока первого продукта, содержащего n-алканы, изоалканы, альфа-олефины, внутренние олефины, непрореагировавшие изоолефины, диолефины, и непрореагировавший спирт и один или более простых эфиров. Система, кроме того, включает в себя реакционную систему каталитической дистилляции, содержащую одиночный слой трифункционального катализатора. Реакционная система каталитической дистилляции также включает в себя вход для потока первого продукта, расположенный под одиночным слоем трифункционального катализатора, вход для водородного сырья, расположенный вблизи верхней части одиночного слоя трифункционального катализатора, вход для второго спиртового сырья, расположенный вблизи нижней части одиночного слоя трифункционального катализатора, выход для кубового продукта, выполненный с возможностью получения кубового продукта, содержащего один или

более простых эфиров, и выход для головного продукта, выполненный с возможностью получения головного продукта, содержащего n-алканы, изоалканы, непрореагировавшие альфа-олефины, непрореагировавшие внутренние олефины, непрореагировавшие изоолефины и непрореагировавший спирт. Реакционная система каталитической дистилляции выполнена с возможностью одновременной изомеризации по меньшей мере части альфа-олефинов, образуя дополнительные внутренние олефины, гидрирования по меньшей мере части диолефинов, образуя дополнительные внутренние олефины, и этерификации по меньшей мере части изоолефинов и спирта, образуя один или более простых эфиров.

[0014] Другие аспекты и преимущества будут ясны из следующего ниже описания и прилагаемой формулы изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0015] На фиг.1 представлена схема технологического процесса, которая иллюстрирует известный уровень техники для способа этерификации.

[0016] На фиг.2 представлена схема технологического процесса, которая иллюстрирует способ этерификации в соответствии с одним или более вариантами осуществления, описанными в настоящем документе.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0017] Приведенные здесь варианты осуществления в целом относятся к системам и способам для этерификации изоолефинов.

[0018] Как используется в описанных здесь вариантах осуществления, «реакционная система каталитической дистилляции» или подобные термины относятся к системе для одновременной реакции соединений и разделения реагентов и продуктов с использованием фракционной дистилляции. В некоторых вариантах осуществления реакционная система каталитической дистилляции может содержать традиционный реактор с каталитической дистилляционной колонной, где реакция и дистилляция одновременно протекают в условиях достижения температуры кипения. В других вариантах осуществления реакционная система каталитической дистилляции может содержать дистилляционную колонну, объединенную с по меньшей мере одним боковым реактором, где боковой реактор может работать как жидкофазный реактор или реактор, работающий при температуре кипения. Наряду с тем, что обеим описанным реакционным системам каталитической дистилляции может отдаваться предпочтение над традиционной жидкофазной реакцией с последующими сепарациями, реактор с каталитической дистилляционной колонной может иметь преимущества меньшего числа единиц оборудования, сниженных капитальных затрат, повышенной производительности на фунт катализатора, эффективного теплоотведения (теплота реакции может поглощаться в теплоту парообразования смеси), и возможности смещения равновесия.

[0019] Углеводородное сырье в реактор (реакторы) может включать в себя очищенные изоолефиновые потоки, такие как сырьевой поток, содержащий изобутилен, изоамилены, или их смеси. В других вариантах осуществления углеводородное сырье

может включать в себя C_4 - C_5 , C_4 , или C_5 фракцию легкой нефти. Когда в смесях присутствуют третичные олефины, такие как изобутилен и изоамилены, они являются более реакционноспособными, чем нормальные изомеры олефина, и предпочтительно вступают в реакцию со спиртами с образованием простых эфиров. Изоалканы в C_4 - C_5 фракциях легкой нефти могут включать в себя изобутан, изопентан или их смеси, которые могут служить в качестве разбавителя в реакторах. Углеводородное сырье может включать в себя до 1% масс. 1,2-пентадиена или изопрена и 10-50% масс. изоамилена.

[0020] В некоторых вариантах осуществления C_4 -содержащий углеводородный поток, такой как C_4 фракция нефти, C_4 - C_5 фракция нефти или C_4 - C_6 фракция нефти, может быть подан в реактор для изомеризации 1-бутена до 2-бутена, тем самым обеспечивая гидрирование бутадиена с образованием дополнительного 2-бутена. Изомеризацию можно проводить как в реакторе с неподвижным слоем, так и в реакционной системе каталитической дистилляции. Например, в некоторых вариантах осуществления, сырье, содержащее 1-бутен, 2-бутен, бутадием, изобутилен, н-бутан и изобутан, может подаваться в реакционную систему, содержащую по меньшей мере один слой многофункционального катализатора для одновременной изомеризации 1-бутена до 2-бутена и гидрирования бутадиена до 2-бутенов, н-бутана и других продуктов гидрирования.

[0021] Полученный продукт, включающий остаточный 1-бутен, 2-бутен, изобутен и любые бутаны, может быть обеднен 1-бутеном. Например, в зависимости от жесткости используемых условий реакции, продукт может содержать менее 1% масс. от общего количества 1-бутена, менее 0,5% масс. от общего количества в других вариантах осуществления; менее 0,1% масс. от общего количества в других вариантах осуществления; и менее 500 ч/млн от общего количества в еще одних вариантах осуществления.

[0022] Такой продукт могут быть подходящим для этерификации изобутилена и одного или более спиртов с образованием одного или более C_4 простых эфиров, таких как МТВЕ и/или ЕТВЕ. Такие вышеупомянутые способы также могут быть подходящими для аналогичных реакций и конверсий смешанного C_5 потока в C_5 простые эфиры, такие как ТАМЕ и/или ТАЕЕ.

[0023] C_4 и/или C_5 изоолефины могут быть обработаны в соответствии с приведенными здесь вариантами осуществления для этерификации изоолефинов. Катализаторы, применяемые в реакторах и дистилляционных колонных реакторах согласно приведенным здесь вариантам осуществления, могут иметь функциональные возможности для селективного гидрирования бутадиена, изомеризации олефинов, а также для этерификации изоолефинов.

[0024] Типичные условия для реакции каталитической дистилляции МТВЕ включают в себя температуру слоя катализатора выше примерно 60°C , головное давление выше примерно 5,5 бар изб. (0,55 МПа изб.) и эквивалентную часовую объемную скорость жидкости примерно $1,0$ - $2,0$ ч⁻¹. Температура в колонне определяется температурой

кипения жидкой смеси, присутствующей при любом данном давлении. Температура в нижних частях колонны будет отражать состав материала в той части колонны, которая будет выше, чем головной погон; то есть при постоянном давлении изменение температуры указывает на изменение состава в колонне. Чтобы изменить температуру, можно изменить давление в колонне. Таким образом, регулирование температуры в реакционной зоне осуществляется с помощью давления при добавлении тепла (реакции являются экзотермическими), что приводит только к еще большему кипению. При увеличении давления повышается температура, и наоборот. Даже при использовании дистилляционного колонного реактора, некоторое количество изоолефина может оставаться неконвертированным и может выходить из колонны с головным погоном.

[0025] Простой эфирный продукт, представляющий собой наиболее высококипящий материал, отводят из дистилляционного колонного реактора в виде кубового продукта, наряду с любыми димерами в выходящем потоке из расположенных выше по потоку реакторов. Головной погон может содержать непрореагировавшие легкие спирты, такие как метанол или этанол, используемые в реакторах выше по потоку, и/или реагент в дистилляционном колонном реакторе, и изоолефин наряду с легкими инертными веществами, такими как нормальные бутены и бутаны или пентены и пентаны.

[0026] В качестве примера варианта осуществления будет рассмотрен способ получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЕ), который проиллюстрирован на фиг.2. Способ включает изомеризацию олефинов, гидрирование бутадиена и этерификацию изоолефинов.

[0027] Смешанный C₄ поток 100, включающий в себя алканы, изоалканы, 1-бутен, 2-бутен, бутадиен и изобутен, такой как до 1,2% масс. бутадиена и 10-50% масс. изобутена, может быть объединен со спиртовым потоком 102, включающим в себя метанол, с подачей в реактор 104 с неподвижным слоем, содержащем катализатор этерификации, способный осуществлять реакцию изобутена и спирта с образованием МТБЕ. В одном или более вариантах осуществления смешанный C₄ поток 100 может включать в себя до 5% масс. н-бутенов и 10-50% масс. изобутена.

[0028] Катализатор для этерификации может быть любым из известных катализаторов этерификации, таким как кислотная катионообменная смола, такая как Amberlyst 15, поставляемая DuPont Chemical Company. Подходящая каталитическая структура может здесь использоваться для помещения частиц катионообменной смолы в слой внутри реактора с неподвижным слоем. Кроме того, температуры и давления могут быть аналогичными известным в области техники для осуществления заданных реакций.

[0029] Выходящий поток 106 из реактора 104 с неподвижным слоем может включать в себя алканы, 1-бутен, 2-бутен, бутадиен и изобутен, а также МТБЕ, образованные в первом реакторе с неподвижным слоем. Выходящий поток 106 может быть подан в реакционную систему 112 каталитической дистилляционной колонны вместе со вторым спиртовым потоком 108 и водородным сырьевым потоком 110. Реакционная система 112 каталитической дистилляции может иметь одиночный слой

трифункционального катализатора, способного к одновременному гидрированию бутадиена, изомеризации 1-бутена до 2-бутена, и этерификации изобутена и спирта с образованием дополнительного МТВЕ. Катализатор может быть аналогичным катализатору этерификации, но включающим в себя катализатор гидрирования и основные металлоксидные катализаторы изомеризации, известные в данной области техники. Например, трифункциональная каталитическая система может быть ионообменной смолой, допированной катализаторами палладия (изомеризации) и благородного металла (гидрирование), обеспечивающими многофункциональность. В некоторых вариантах осуществления реакционная система каталитической дистилляции может быть оснащена более чем одним слоем трифункционального катализатора.

[0030] В реакционной системе 112 каталитической дистилляции для реакции этерификации изобутен предпочтительно реагируют с метанолом в зоне реакционной дистилляции с образованием дополнительного метил-трет-бутилового эфира, который имеет более высокую температуру кипения, чем C_4 или метанол и, таким образом, отгоняется вниз в десорбционную секцию, где любые C_4 и метанол вскипают обратно в зону реакционной дистилляции для дальнейшей реакции.

[0031] МТВЕ отводят из реакционной системы 112 каталитической дистилляции в виде кубового продукта по трубопроводу 116. Головные погоны содержат главным образом непрореагировавшие C_4 , избыточный водород и другие более легкие углеводороды. Головные погоны отбирают по трубопроводу 114. Головной поток C_4 может содержать менее чем примерно 100 масс.ч/млн бутадиена и в некоторых случаях только примерно 20 масс.ч/млн. Кроме того, головной погон может содержать менее 100 масс.ч/млн МТВЕ. Головные продукты могут быть поданы в любое число процессов последующей переработки, таких как, без ограничения, промывка водой для извлечения непрореагировавшего метанола/спирта для рециркуляции, разделительная система для отделения олефинов от алканов/парафинов, рециркуляция олефинов в способ выше по потоку, и направление алканов/парафинов на смешивание бензинов, в установки алкилирования или другие углеводородные процессы.

[0032] Для реакции гидрирования, как и для реакции этерификации, каталитическая дистилляция является преимуществом, во-первых, потому что реакция протекает одновременно с дистилляцией, исходные продукты реакции и остальные компоненты потока удаляются из реакционной зоны настолько быстро, насколько это возможно, снижая вероятность возникновения побочных реакций. Во-вторых, поскольку все компоненты кипят, температуру реакции контролируют по температуре кипения смеси при давлении в системе, теплота реакции просто приводит к большему кипению, но по существу не повышает температуру при заданном давлении. В результате, большой степени контроля скорости реакции и распределения продуктов можно достичь путем регулирования давления в системе. К тому же, регулирование пропускной способности (время пребывания=часовая объемная скорость жидкости⁻¹) дает дополнительный контроль распределения продуктов и, в некоторой степени, контроль над побочными

реакциями, такими, как олигомеризация. Дополнительным преимуществом, которое данная реакция может получить от каталитической дистилляции, является эффект промывки, который внутреннее орошение создает для катализатора, тем самым снижая накопление полимеров и коксование. Внутреннее орошение в диапазоне от 0,4 до 5 л/сут (% масс. жидкости непосредственно под слоем катализатора/% масс. дистиллята) дает отличные результаты.

[0033] Для гидрирования избыточный водород, другие более легкие углеводороды, непрореагировавшие C_4 олефины, включая бутadiен, и азеотропную смесь метанола (примерно 4%) выпаривают вверх в зону реакционной дистилляции, где бутadiен вступает в реакцию с водородом со снижением содержания бутadiена до примерно 20-100 масс.ч/млн. Таким образом, бутadiен гидрируют с получением *n*-бутенов и *n*-бутанов.

[0034] Поток водорода при парциальном давлении водорода от примерно 0,1 фунт/кв. дюйм абс. до 70 фунт/кв. дюйм абс. (0,0007-0,48 МПа абс.) могут подавать в реакционную дистилляционную колонну вместе с другими реагентами или на высоту внутри реактора над выходящим потоком 10б. В определенных пределах парциальных давлений водорода используется не больше водорода, чем необходимо для гидрирования высоконасыщенных соединений (диенов), поскольку избыток водорода обычно отводится.

[0035] Изомеризация превращает различные альфа-олефины, такие как 1-бутен, во внутренние олефины, такие как 2-бутен. Хотя это описано в отношении бутенов, конверсия 1-пентена до 2-пентена, и тому подобное, также предусмотрена.

[0036] Описанные здесь условия реакции, могут быть осуществлены в температурном диапазоне от 5°C до примерно 500°C, например, при температуре в диапазоне от 250°C до примерно 450°C. Реакцию можно также регулировать при давлении в диапазоне от атмосферного давления до примерно 140 бар изб. (14 МПа изб.), например, от атмосферного давления до 100 бар изб. (10 МПа изб.), или от атмосферного давления до 50 бар изб. (5 МПа изб.). Реакцию можно также регулировать от примерно 3,5 бар изб. (0,35 МПа изб.) или 6 бар изб. (0,6 МПа изб.) до примерно 35 бар изб. (3,5 МПа изб.). Повышение давления также необязательно может осуществляться в инертной атмосфере. Температуры и давления могут быть подходящими для этерификации, изомеризации и гидрирования одновременно.

[0037] Трифункциональный катализатор может быть расположен в одиночном слое внутри реакционной системы каталитической дистилляции или же может быть расположен в нескольких слоях. По сравнению со способами известного уровня техники, где многофункциональный катализатор соединен с монофункциональным катализатором, или используется несколько монофункциональных катализаторов, использование одиночного слоя трифункционального катализатора представляет собой гораздо более простую операцию. Например, порядок/высота слоев катализатора не является важным, поскольку весь слой функционирует для гидрирования, изомеризации и этерификации.

[0038] Варианты осуществления с одиночным слоем трифункционального

катализатора могут иметь преимущества перед способами известного уровня техники в том, что конструктивное исполнение и конфигурация могут быть проще. Кроме того, операции загрузки катализатора могут быть проще, поскольку требуется меньшее количество слоев и типов катализаторов. Однако, в некоторых вариантах осуществления может быть желательным включение вторичного, меньшего слоя катализатора, над или под основным слоем трифункционального катализатора. Вторичный катализатор может быть монофункциональным катализатором этерификации или монофункциональным катализатором гидрирования. Тип катализатора, размещение над или под трифункциональным катализатором и количество вторичного катализатора могут определяться, исходя из состава сырья, доступности водородного и/или спиртового сырья, и желаемой конверсии олефинов в простые эфиры.

[0039] Одно из преимуществ данного способа состоит в том, что C_4 из легкой фракции нефти можно использовать без предварительной обработки. Этот поток C_4 может содержать до примерно 50% масс. изобутена, и от 500 ч/млн бутадиена до 2,5% масс. бутадиена, или более. Остальная часть потока представляет собой, по существу, бутаны и нормальные бутены. В таких способах средняя общая конверсия изобутена в способе может составлять более 90% масс. Кроме того, чистота МТВЕ в потоке продукта может составлять 90% масс. или выше, например, 92% масс. или выше, или 94% масс. или выше, включая продукты МТВЕ товарного качества.

[0040] Хотя выше обсуждался главным образом способ, включающий смешанные C_4 для этерификации изобутена метанолом с образованием МТВЕ, способ может быть также распространен, соответственно, и на C_5 и метанол, C_4 и этанол, C_5 и этанол, высшие углеводороды, высшие первичные спирты, и их комбинации.

[0041] Например, те же самые стадии способа могут использоваться для конверсии изобутена и этанола с образованием ЕТВЕ, конверсии изоамилена и метанола с образованием ТАМЕ, конверсии изоамилена и этанола с образованием ТАЕЕ, или их комбинации. Такие же стадии способа могут использоваться для конверсии смеси C_4 и C_5 , и смеси метанола и этанола, с образованием смеси двух или более из МТВЕ, ЕТВЕ, ТАМЕ и/или ТАЕЕ.

[0042] Преимущественно, способы и системы в соответствии с одним или более вариантами осуществления, описанные в настоящем документе, могут иметь меньшее число единиц оборудования по сравнению со способом известного уровня техники. Это меньшее число единиц оборудования может также привести к снижению капитальных и эксплуатационных затрат. Кроме того, система может иметь более низкое общее парциальное давление H_2 , поскольку нет необходимости подавать H_2 в какой-либо реактор гидрирования выше по потоку.

[0043] Если не определено иное, все используемые технические и научные термины имеют такое же значение, которое обычно понимается специалистом в области техники, к которой относятся эти системы, устройства, способы, процессы и композиции.

[0044] Формы единственного числа слов включают указания на множественное

число, если из контекста явно не следует иное.

[0045] Используемые здесь и в прилагаемой формуле изобретения слова «содержит», «имеет» и «включает в себя» и все их грамматические варианты имеют открытое, неограничивающее значение, которое не исключает дополнительные элементы или стадии.

[0046] «Необязательно» означает, что описываемое далее событие или обстоятельства могут происходить или же могут и не происходить. Описание включает случаи, когда событие или обстоятельство происходит, и случаи, когда оно не происходит.

[0047] Когда используется слово «приблизительно» или «примерно», 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 $0,01\%$.

[0048] Диапазоны могут быть выражены в виде «от примерно» одного конкретного значения «до примерно» другого конкретного значения включительно. Когда выражен такой диапазон, следует понимать, что другой вариант осуществления представляет собой переход от одного конкретного значения к другому конкретному значению, наряду со всеми конкретными значениями и их комбинациями в пределах данного диапазона.

[0049] Хотя описание изобретения включает ограниченное число вариантов осуществления, специалистам в данной области, использующим преимущества данного изобретения, будет ясно, что могут быть разработаны и другие варианты осуществления, которые не выходят за пределы объема настоящего изобретения. Соответственно, объем изобретения должен ограничиваться только прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения алкиловых простых эфиров, включающий:

подачу углеводородного сырья, содержащего н-алканы, изоалканы, альфа-олефины, внутренние олефины, изоолефины и диолефины, и первого спиртового сырья, в реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор этерификации;

контактирование углеводородного сырья и первого спиртового сырья для осуществления взаимодействия изоолефинов со спиртом в присутствии катализатора этерификации с образованием потока первого продукта, содержащего н-алканы, изоалканы, альфа-олефины, внутренние олефины, непрореагировавшие изоолефины, диолефины и непрореагировавший спирт и один или более простых эфиров;

подачу потока первого продукта, водородного сырья и второго спиртового сырья в реакционную систему каталитической дистилляции, содержащую трифункциональный катализатор для одновременных:

изомеризации по меньшей мере части альфа-олефинов с образованием дополнительных внутренних олефинов;

гидрирования по меньшей мере части диолефинов с образованием дополнительных внутренних олефинов и алканов;

этерификации по меньшей мере части изоолефинов и спирта с образованием одного или более простых эфиров; и

получение кубового продукта, содержащего один или более простых эфиров; и

получение головного продукта, содержащего н-алканы, изоалканы, непрореагировавшие альфа-олефины, непрореагировавшие внутренние олефины, непрореагировавшие изоолефины, избыточный водород и непрореагировавший спирт.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий отделение головного потока, получение одного или более из насыщенного алканового потока, остаточного олефинового потока и остаточного спиртового потока.

3. Способ по п.2, дополнительно включающий рециркуляцию остаточного олефинового потока в один или более реакторов с неподвижным слоем и реакционную систему каталитической дистилляции.

4. Способ по п.2, дополнительно включающий рециркуляцию остаточного спиртового потока в один или более реакторов с неподвижным слоем и реакционную систему каталитической дистилляции.

5. Способ по п.1, дополнительно включающий работу реакционной системы каталитической дистилляции при давлении от атмосферного до 140 бар изб. (14 МПа изб.) и при температуре от 5°C до примерно 500°C.

6. Способ по п.1, в котором углеводородное сырье содержит до 5% масс. н-бутенов и 10-50% масс. изобутена.

7. Способ по п.1, в котором углеводородное сырье содержит не более 1,2% масс. бутадиена.

8. Способ по п.1, в котором углеводородное сырье содержит до 1% масс. 1,2-

пентадиена или изопрена и 10-50% масс. изоамилена.

9. Способ по п.1, в котором первое спиртовое сырье представляет собой метанол, этанол или их смесь.

10. Система для получения алкиловых простых эфиров, содержащая:

реактор с неподвижным слоем, содержащий катализатор этерификации, причем данный реактор с неподвижным слоем выполнен с возможностью приема углеводородного сырья, содержащего н-алканы, изоалканы, альфа-олефины, внутренние олефины, изоолефины и диолефины, и первого спиртового сырья, и контактирования углеводородного сырья и первого спиртового сырья с получением потока первого продукта, содержащего н-алканы, изоалканы, альфа-олефины, внутренние олефины, непрореагировавшие изоолефины, диолефины и непрореагировавший спирт и один или более простых эфиров;

реакционную систему каталитической дистилляции, содержащую одиночный слой трифункционального катализатора, причем реакционная система каталитической дистилляции дополнительно содержит:

вход для потока первого продукта, расположенный под одиночным слоем трифункционального катализатора;

вход для водородного сырья, расположенный вблизи верхней части одиночного слоя трифункционального катализатора;

вход для второго спиртового сырья, расположенный вблизи нижней части одиночного слоя трифункционального катализатора;

выход для кубового продукта, выполненный с возможностью получения кубового продукта, содержащего один или более простых эфиров; и

выход для головного продукта, выполненный с возможностью получения головного продукта, содержащего н-алканы, изоалканы, непрореагировавшие альфа-олефины, непрореагировавшие внутренние олефины, непрореагировавшие изоолефины и непрореагировавший спирт;

при этом реакционная система каталитической дистилляции выполнена с возможностью одновременных:

изомеризации по меньшей мере части альфа-олефинов с образованием дополнительных внутренних олефинов;

гидрирования по меньшей мере части диолефинов с образованием дополнительных внутренних олефинов; и

этерификации по меньшей мере части изоолефинов и спирта с образованием одного или более простых эфиров.

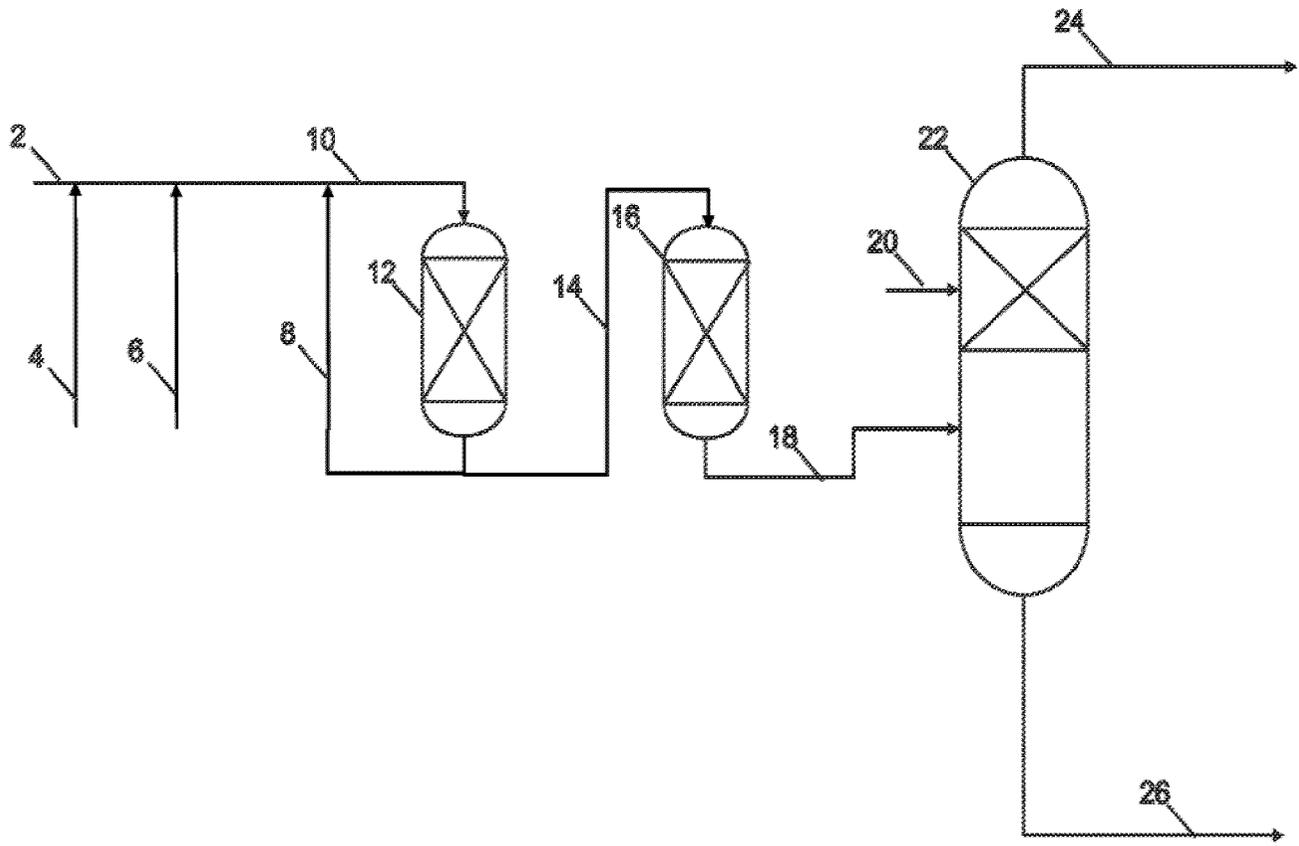
11. Система по п.10, дополнительно содержащая разделительную систему, выполненную с возможностью отделения головного продукта, с получением одного или более из насыщенного алканового потока, остаточного олефинового потока и остаточного спиртового потока.

12. Система по п.10, дополнительно содержащая выше по потоку разделительную

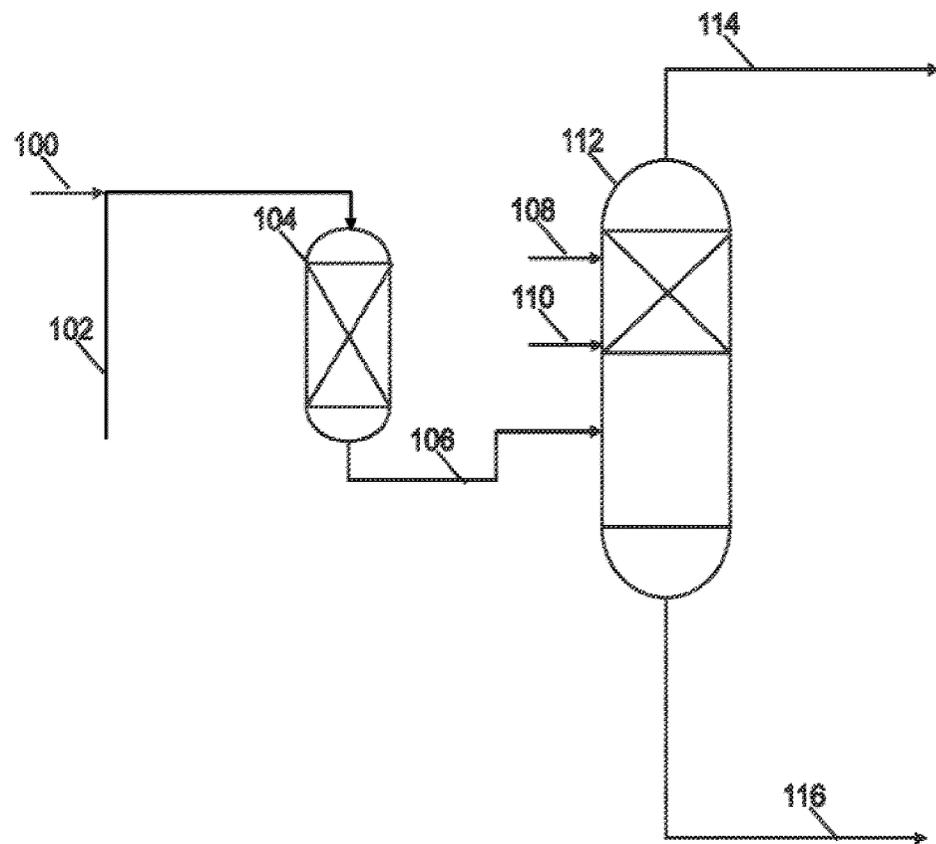
систему, выполненную с возможностью получения смешанного потока C_4 , содержащего до 2,5% масс. бутадиена и 10-50% масс. изобутена в качестве углеводородного сырья.

13. Система по п.10, дополнительно содержащая выше по потоку разделительную систему, выполненную с возможностью получения смешанного C_5 углеводородного сырья, содержащего до 1% масс. пентадиена и 10-50% масс. изоамилена в качестве углеводородного сырья.

По доверенности



ФИГ. 1



ФИГ. 2