



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 252 931** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 07 C 41/06, 43/04, 29/04,  
31/12, 2/08**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003106446/04**, 11.03.2003  
(24) Дата начала действия патента: **11.03.2003**  
(43) Дата публикации заявки: **20.10.2004**  
(45) Опубликовано: **27.05.2005 Бюл. № 15**  
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2137808 C1, 20.09.1999. RU 2102375 C1, 20.01.1998. WO 96/20988 A1, 11.07.1996. US 59013686 A, 18.11.1997.**

Адрес для переписки:  
**150000, г.Ярославль, ул. Волжская наб., 43,  
кв.15, Д.С. Павлову**

(72) Автор(ы):  
**Павлов О.С. (RU),  
Павлов Д.С. (RU)**  
(73) Патентообладатель(ли):  
**Павлов Олег Станиславович (RU),  
Павлов Дмитрий Станиславович (RU),  
Павлов Станислав Юрьевич (RU)**

## (54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ

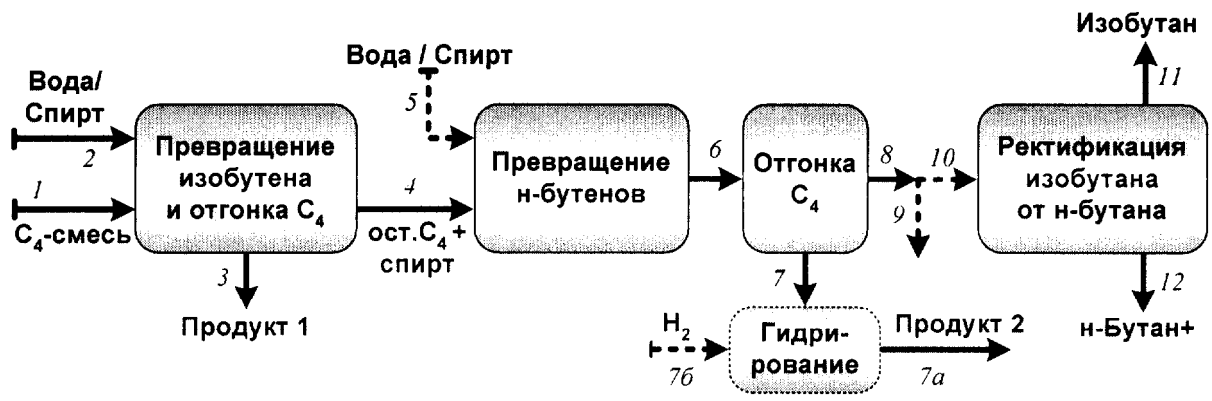
(57) Реферат:

Использование: нефтехимия. Сущность: проводят переработку углеводородной смеси, содержащей изо- и нормальные бутены и, возможно, бутаны, включающую как минимум две стадии контактирования с твердым(и) высококислотным(и) катализатором(ами). Смесь первоначально подвергают переработке на стадии(ях) преимущественного превращения изобутена, от продукта(ов) отгоняют смесь непрореагировавших углеводородов C<sub>4</sub>, которую затем подвергают жидкофазной переработке на стадии(ях) преимущественного превращения н-бутенов, и от продукта отгоняют непрореагировавшие углеводороды, содержащие преимущественно бутаны. На стадии(ях) преимущественного превращения изобутена

контактирование проводят в присутствии воды и/или спирта C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> в количестве, достаточном для превращения большей части изобутена в трет-бутанол и/или алкил-трет-бутиловый эфир, на стадию преимущественного превращения н-бутенов подают смесь непрореагировавших углеводородов, содержащую не более 8% изобутена и примеси воды и/или спирта, с предшествующей(их) стадии(й) и большую часть н-бутенов превращают в димеры и содимеры н-бутенов при температуре как минимум на 15°C более высокой, чем на стадии(ях) преимущественного превращения изобутена. Технический результат: превращение трет-алкенов в кислородсодержащие продукты, обладающие высокими октановыми числами. 10 з.п. ф-лы, 3 ил., 2 табл.

RU 2 2 5 2 9 3 1 C 2

RU 2 2 5 2 9 3 1 C 2



Фиг.1

RU 2252931 C2

RU 2252931 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 252 931** (13) **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07 C 41/06, 43/04, 29/04,  
31/12, 2/08**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2003106446/04, 11.03.2003**

(24) Effective date for property rights: **11.03.2003**

(43) Application published: **20.10.2004**

(45) Date of publication: **27.05.2005 Bull. 15**

Mail address:  
**150000, g.Jaroslavl', ul. Volzhskaja nab.,  
43, kv.15, D.S. Pavlovu**

(72) Inventor(s):  
**Pavlov O.S. (RU),  
Pavlov D.S. (RU)**

(73) Proprietor(s):  
**Pavlov Oleg Stanislavovich (RU),  
Pavlov Dmitrij Stanislavovich (RU),  
Pavlov Stanislav Jur'evich (RU)**

(54) **METHOD OF A HEDROCARBONACEOUS MIXTURE REFINING**

(57) Abstract:

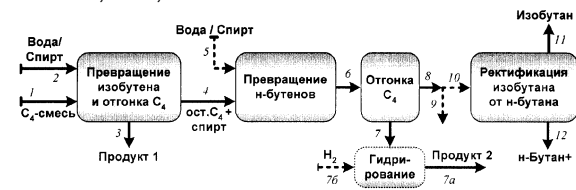
FIELD: petrochemical industry; methods of hydrocarbon mixtures refining.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to the field of petrochemical industry, in particular, to refining of the hydrocarbon mixtures. The invention provides for refining of a hydrocarbon mixture containing iso- and normal butanes and, probably, the butanes containing as a minimum two stages of the contacting with the solid high-acidic catalyst(s). The mixture first is exposed to refining at the stage(-s) mainly of the primary transformation of isobutene: from the product(-s) distil off a mixture of the non-reacted hydrocarbons C<sub>4</sub>, which then is exposed to a liquid-phase refining at the stage(-s) of the primary transformation of n-butenes and from the product distil off the non-reacted hydrocarbons containing predominary butanes. At the stage(-s) of the primary transformation of isobutene the contacting is carried out at the presence of water and-or alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> in a quantity sufficient for transformation of the majority of isobytene into tret-butanol and-or into alkyl-

tret-butyl ether. At the stage of primary transformation of n-butenes feed the mixture of the non-reacted hydrocarbons containing no more than 8 % of isobutene and admixture of water and-or alcohol from a previous stage (-s) and the majority of n-butenes transform into dimers and codimers of n-butenes at the temperature of as a minimum by 15°C higher, than at the stage(-s) of the primary transformation of isobutene. The technical effect: transformation of the tret-alkenes into the oxygen-containing products having the high octane numbers.

EFFECT: the invention ensures transformation of the tret-alkenes into the oxygen-containing products having the high octane numbers.

11 cl, 2 tbl, 4 ex



Фиг.1

RU 2 252 931 C2

RU 2 252 931 C2

Изобретение относится к области комплексной переработки углеводородных смесей, содержащих изо- и нормальные бутены, в продукты химического превращения изо- и н-бутенов.

Известны [П.А.Кирпичников и др., Альбом технологических схем основных производств промышленности СК, Л., "Химия", 1986, с.75-77; Пат. RU 2076091, 27.03.1997, Бюлл. изобр. № 9] способы превращения изобутена, содержащегося в смесях углеводородов C<sub>4</sub>, в трет-бутанол путем его гидратации в присутствии высококислотных твердых катализаторов, в частности сульфокатионитов, после чего непрореагировавшие углеводороды отделяют от спирта ректификацией.

Известны также [Пат. SU 1037632, Бюлл. изобр. № 7, 10.03.1995; Пат. RU 2102375, 20.01.1996, Бюлл. изобр. № 2] способы превращения изобутена и трет-пентенов, содержащихся в смесях углеводородов C<sub>4</sub> и смесях углеводородов C<sub>5</sub>, в алкил-трет-алкиловые эфиры, в частности в метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) и метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) путем взаимодействия с соответствующими нетретичными спиртами в присутствии высококислотных твердых катализаторов, в частности сульфокатионитов. При этом непрореагировавшие углеводороды отделяют от образующихся эфиров ректификацией, а от уносимого спирта - водной отмывкой, после чего спирт выделяют из водного раствора ректификацией.

Указанные способы не рассчитаны на подобные превращения n-алкенов (n-бутенов и n-пентенов).

Известен [Пат. RU 2137808, 20.09.1999, Бюлл. изобр. №26] способ переработки углеводородной смеси, содержащей как минимум третичные и нетретичные алкены, путем контактирования с кислым(и) твердым(и) катализатором(ами) как минимум в двух реакционных зонах, в первой из которых осуществляют при 30-80°C преимущественно синтез димеров и тримеров третичных алкенов, отгоняемые от них углеводороды направляют во вторую реакционную зону и в ней при 80-135°C, предпочтительно 90-115°C, осуществляют преимущественно синтез димеров, содимеров и тримеров нетретичных алкенов.

Указанный способ позволяет превратить содержащиеся в углеводородной смеси и третичные алкены, и нетретичные алкены в соответствующие высокооктановые смеси, содержащие только или преимущественно углеводороды.

Он, однако, не рассчитан на превращение трет-алкенов в более ценные кислородсодержащие продукты: третичные спирты и/или алкил-трет-алкиловые эфиры, обладающие большими октановыми числами, чем димеры трет-алкенов (например, у МТБЭ октановое число по исследовательскому методу RON=118, у ЭТБЭ RON=117, в то время как у димеров изобутена RON=105-106).

Если предположить, что при переработке углеводородных смесей, содержащих и третичные, и нетретичные алкены, трет-алкены будут превращены в кислородсодержащие соединения (спирты, эфиры) известными способами, а затем нетретичные алкены могут быть превращены в димеры и тримеры, то остается неясным влияние на димеризацию примесей, поступающих в зону(ы) превращения n-алкенов после зон(ы) превращения трет-алкенов в кислородсодержащие соединения, а также допустимое содержание изобутена в потоке, поступающем в зону(ы) превращения n-алкенов, и допустимая температурная разница в зонах превращения третичных и нетретичных алкенов. То есть возможность и условия такой последовательной переработки из известных способов не ясны.

Мы заявляем: Способ [комплексной] переработки углеводородной смеси, содержащей изо- и нормальные бутены и возможно бутаны, включающий как минимум две стадии контактирования с твердым(и) высококислотным(и) катализатором(ами), где указанную смесь первоначально подвергают переработке на стадии(ях) преимущественного превращения изобутена, от продукта(ов) отгоняют смесь непрореагировавших углеводородов C<sub>4</sub>, которую затем подвергают жидкофазной переработке на стадии(ях) преимущественного превращения n-бутенов и от продукта отгоняют непрореагировавшие углеводороды, содержащие преимущественно бутаны, и при котором на стадии(ях)

преимущественного превращения изобутена контактирование проводят в присутствии воды и/или спирта  $C_1$ - $C_2$  в количестве, достаточном для превращения большей части изобутена в трет-бутанол и/или алкил-трет-бутиловый эфир, на стадию преимущественного превращения н-бутенов подают отогнанную смесь непрореагировавших углеводородов, содержащую не более 8% изобутена и примеси воды и/или спирта, с предшествующей(их) 5 стадия(й) и большую часть н-бутенов превращают в димеры и содимеры н-бутенов при температуре как минимум на  $15^\circ\text{C}$  более высокой, чем на стадия(ях) преимущественного превращения изобутена.

Как варианты осуществления способа (по п.1 формулы) мы заявляем также способы, при которых:

- со стадия(й) преимущественного превращения изобутена на последующую(ие) стадию(и) подают смесь непрореагировавших углеводородов, содержащую не более 3% изобутена;

- со стадия(й) преимущественного превращения изобутена на последующую(ие) 15 стадию(и) подают смесь непрореагировавших углеводородов, содержащую от 0,3 до 4% спирта  $C_1$  или  $C_2$ ;

- переработку осуществляют в три стадии с промежуточной отгонкой непрореагировавших углеводородов и на первой стадии путем соединения с водой часть изобутена превращают в трет-бутанол, на второй стадии путем соединения с метанолом или этанолом часть изобутена превращают в метил-трет-бутиловый или этил-трет-бутиловый эфир и на третьей стадии большую часть н-бутенов превращают в димеры и содимеры бутенов;

- гидратацию изобутена проводят в жидкофазной(ых) реакционной(ых) зоне(ах) при температуре от  $60$  до  $100^\circ\text{C}$ ;

- взаимодействие изобутена со спиртом  $C_1$ - $C_2$  проводят в жидкофазной(ых) 25 прямоточной(ых) и/или реакционно-ректификационной зонах при температуре от  $35$  до  $90^\circ\text{C}$ ;

- ди- и содимеризацию н-бутенов проводят в одной или нескольких последовательных жидкофазных прямоточных зонах при температуре от  $80$  до  $140^\circ\text{C}$ ;

- ди- и содимеризацию н-бутенов проводят в двух или нескольких жидкофазных 30 прямоточных зонах с промежуточной отгонкой непрореагировавших углеводородов от продуктов ди- и содимеризации;

- в качестве катализатора(ов) используют сульфокатионит(ы) в мелкозернистом состоянии и/или сульфокатионитный(е) катализатор(ы), сформованный(е) в виде 35 массообменной насадки;

- перерабатываемой углеводородной смесью является  $C_4$ -фракция пиролиза после извлечения из нее 1,3-бутадиена и/или  $C_4$ -фракция каталитического крекинга;

- к смеси непрореагировавших углеводородов, отгоняемой после превращения большей 40 части изобутена, присоединяют пропен-пропановую смесь и проводят совместное превращение н-бутенов и пропена с получением продукта, содержащего димеры и содимеры н-бутенов и пропена, тримеры пропена и возможно частично другие продукты тримеризации и сотримеризации.

Предлагаемое изобретение допускает превращение изобутена в трет-бутанол и/или алкил-трет-бутиловые эфиры как в жидкой фазе, например в прямоточных реакторах, так и 45 в парожидкостном состоянии, например путем каталитической дистилляции. Превращение н-бутенов в димеры, содимеры и тримеры должно осуществляться в жидкой фазе во избежание дезактивации катализатора в результате отложения олигомеров.

Применение изобретения иллюстрируется фиг.1-3 и примерами. Приводимое на фиг.1-3 и в примерах не исчерпывает всех возможных вариантов использования изобретения и 50 возможно применение других технических решений при соблюдении сути, изложенной в формуле изобретения.

Согласно фиг.1, смесь углеводородов  $C_4$ , содержащая изобутен, н-бутены и возможно бутаны, подается по линии 1. Поток, содержащий кислородсодержащий реагент (воду и/или

метанол, и/или этанол) поступает по линии 2. Потоки 1 и 2 поступают на стадию (узел) превращения изобутена и отгонки непрореагировавших углеводородов. Из указанного узла в качестве Продукта 1 выводят поток 3, содержащий преимущественно трет-бутанол и/или алкил-трет-бутиловый эфир, АТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир, МТБЭ или этил-трет-бутиловый эфир, ЭТБЭ).

По линии 4 выводят поток непрореагировавших углеводородов  $C_4$  с примесью спирта и/или возможно воды, который подают на стадию (узел) превращения н-бутенов. Туда же возможно подают небольшой поток воды и/или спирта  $C_1-C_2$  по линии 5. Из узла превращения н-бутенов реакционную смесь по линии 6 подают в зону отгонки углеводородов  $C_4$ .

Снизу указанной зоны выводят и возможно направляют на гидрирование поток 7, содержащий преимущественно димеры и содимеры н-бутенов ("димер-бензин"). Гидрированный продукт выводят по линии 7а. Поток отогнанных углеводородов  $C_4$  отбирают по линии 8 и далее выводят из системы по линии 9 и/или по линии 10 направляют в зону ректификации изобутана от н-бутана. Из нее по линии 11 выводят поток, содержащий преимущественно изобутан, и по линии 12 - поток, содержащий преимущественно н-бутан.

Согласно фиг.2, исходную углеводородную смесь (поток 1) и воду (поток 2) подают в узел превращения изобутена в трет-бутанол (ТБС) и отгонки углеводородов  $C_4$ . Поток, содержащий преимущественно ТБС, выводят по линии 3, а поток отогнанных углеводородов  $C_4$  по линии 3а подают в узел превращения изобутена в алкил-трет-бутиловый эфир (АТБЭ). По линии 2а в указанный узел подают поток спирта - метанола или этанола.

Из узла превращения изобутена в АТБЭ по линии 6 выводят поток, содержащий преимущественно АТБЭ (МТБЭ или ЭТБЭ), а по линии 4 выводят поток, содержащий углеводороды  $C_4$  с примесью спирта и возможно воды, который направляют в узел превращения н-бутенов и отгонки непрореагировавших углеводородов  $C_4$ . Возможно, в указанный узел по линии 5 подают небольшой поток воды и/или спирта  $C_1-C_2$ .

Непревращенные углеводороды  $C_4$  отбирают по линии 8 и далее выводят из системы по линии 9 и/или подают по линии 10 в ректификационную зону Р.

Из зоны Р по линии 11 выводят поток, содержащий преимущественно изобутан, и по линии 12 - поток, содержащий преимущественно н-бутан.

Согласно фиг.3, по линии 1 поступает исходная смесь углеводородов  $C_4$ , по линии 1а - исходная смесь углеводородов  $C_3$  (пропан-пропенная смесь) и по линии 2 - вода и/или спирт  $C_1-C_2$ .

Потоки 1 и 2 подают на стадию (в узел) превращения изобутена и отгонки непрореагировавших углеводородов  $C_4$ . Из него по линии 3 выводят продукт 1, содержащий соответственно преимущественно трет-бутанол (ТБС) или АТБЭ (МТБЭ или ЭТБЭ), а по линии 4 выводят поток, содержащий преимущественно непрореагировавшие углеводороды с примесью спирта и возможно воды.

Поток 4 и поток 1а по линии 4а подают на стадию (в узел) превращения н-бутенов и пропена (линия 4а). Возможно туда же по линии 5 направляют небольшое количество воды и/или спирта  $C_1-C_2$ .

Из указанного узла реакционную смесь по линии 6 подают в колонну Р1 отгонки углеводородов  $C_3$ . Из Р1 сверху выводят по линии 6а поток непрореагировавших углеводородов  $C_3$ , а снизу по линии 6б - оставшуюся смесь, которую направляют в колонну Р2 отгонки углеводородов  $C_4$  от продукта.

Из Р2 снизу по линии 7 выводят Продукт 2, содержащий преимущественно димеры и содимеры н-бутенов и пропена, тримеры пропена и возможно некоторое количество других продуктов тримеризации и сотримеризации. По линии 8 отбирают поток непрореагировавших углеводородов  $C_4$ , который выводят из системы по линии 9 и/или подают по линии 10 в колонну Р3 для разделения ректификацией на поток изобутана (поток 11) и поток н-бутана (поток 12).

Далее приведены примеры использования изобретения в соответствии с фиг.1-3.

#### Пример 1

Переработке согласно фиг.1 подвергают углеводородную C<sub>4</sub>-фракцию пиролиза после извлечения из нее 1,3-бутадиена (поток 1). По линии 2 подают воду. На стадии (в узле) превращения изобутена осуществляют синтез трет-бутанола в четырех последовательных реакционных зонах, содержащих формованный (с полипропиленом) сульфоионитный катализатор КУ-2ФПП в воде колец с внешним диаметром 10 мм и длиной 10 мм (статическая обменная емкость СОЕ=3,3 мг-экв Н<sup>+</sup>/г катализатора). При этом осуществляют распределенную позонную подачу воды. Температура в зонах соответственно 80-90, 70-80, 65-75 и 60-70°С. Конверсия изобутена составляет 87%.

На стадии превращения н-бутенов используют два последовательных кожухотрубчатых реактора, охлаждаемых путем подачи хладагента в межтрубное пространство, в трубки которых загружен пористый мелкозернистый сульфокатионит Амберлист-36 (размер частиц 0,3-1,2 мм, СОЕ=5,4 мг-экв Н<sup>+</sup>/г катализатора). Температура в последовательных реакторах 95 и 120°С. При отгонке углеводородов C<sub>4</sub> от димербензина на ректификационной колонне во флегмовой емкости выслаивается и выводится небольшое количество воды. Характеристика основных потоков дана в табл.1.

#### Пример 2

Переработке согласно фиг.1 подвергают углеводородную C<sub>4</sub>-фракцию пиролиза после извлечения из нее 1,3-бутадиена (поток 1). На стадию (в узел) превращения изобутена по линии 2 подают концентрированный метанол и осуществляют синтез МТБЭ в двух последовательных прямоточных реакционных зонах с промежуточным охлаждением потока. Катализатор - пористый сульфокатионит Пуролайт-СТ 275 (размер частиц 0,3-1,2 мм, СОЕ - 5,3 мг-экв Н<sup>+</sup>/г катализатора). Температура в реакционных зонах 50-60°С.

Отогнанные углеводороды C<sub>4</sub> с примесью метанола поступают на стадию превращения н-бутенов без промежуточной отмывки от метанола. Димеризацию н-бутенов проводят в двух последовательных прямоточных адиабатических реакционных зонах с промежуточным охлаждением. Катализатор - пористый сульфокатионит Амберлист-36. Температура в последовательных реакционных зонах 80-100 и 100-130°С.

Димербензин, выводимый по линии 7, далее подвергают гидрированию с получением Продукта 2, содержащего не более 7% непредельных углеводородов.

Характеристика основных потоков дана в табл.1.

#### Пример 3

Переработке согласно фиг.2 подвергают C<sub>4</sub>-фракцию пиролиза после извлечения из нее 1,3-бутадиена (поток 1). По линии 2 подают воду.

В первой реакционной зоне осуществляют гидратацию части изобутена (~50%) в адиабатическом реакторе, в котором основной фазой является водная с растворенным трет-бутанолом, а поступающие углеводороды тонко измельчаются и достаточно равномерно распределяются по сечению аппарата. Образующийся трет-бутанол выводят в составе углеводородной (органической) фазы.

Катализатор - пористый сульфокатионит Амберлист-15 (размер частиц 0,3-1,2 мм, СОЕ=4,9 мг-экв Н<sup>+</sup>/г катализатора). Температура 80-90°С.

Отогнанные от трет-бутанола углеводороды C<sub>4</sub> поступают в узел каталитической дистилляции (ниже слоя катализатора), в верхнюю часть которой подают концентрированный этанол (поток 2а). В реакционной зоне используют сульфокатионитный катализатор КИФ, сформованный в виде цилиндров (диаметр 5 мм, длина 6 мм, СОЕ=3,6 мг-экв Н<sup>+</sup>/г катализатора). Температура в реакционной зоне 55-60°С.

Из узла каталитической дистилляции выводят продуктовый поток, содержащий преимущественно ЭТБЭ, и поток непрореагировавших углеводородов с примесью этанола и воды, который направляют в узел превращения (димеризации) н-бутенов. Превращение н-бутенов осуществляют в двух последовательных прямоточных адиабатических зонах с промежуточной и последующей отгонкой непрореагировавших углеводородов от "димер-

бензина”.

В первую реакционную зону загружен сульфокатионитный катализатор Амберлист-15, температура 100-110°C; во вторую реакционную зону – Амберлист-38 (размер частиц 0,3-1,2 мм, СОЕ=5,8 мг-экв Н<sup>+</sup>/г катализатора), температура 110-140°C.

5 На стадиях гидратации изобутена и димеризации н-бутенов при отгонке углеводородов С<sub>4</sub> на ректификационной колонне во флегмовой емкости выслаивается и выводится небольшое количество воды.

Характеристика основных потоков дана в табл.1.

Пример 4

10 Переработке согласно фиг.3 подвергают С<sub>4</sub>-фракцию каталитического крекинга (поток 1) с подключением на стадии превращения н-алкенов по линии 1а пропен-пропановой фракции каталитического крекинга. По линии 2 подают концентрированный метанол.

Превращение изобутена в МТБЭ на первой стадии осуществляют аналогично тому, как описано в примере 2.

15 На стадии превращения н-алкенов используют три последовательные прямоточные адиабатические реакционные зоны с промежуточным охлаждением потоков. Катализатор - сульфокатионит Амберлист-36. Температура 90-120°C.

Реакционную смесь, выводимую по линии 6 из узла превращения н-алкенов, подвергают разделению с использованием ректификационных колонн Р1 и Р2.

20 Характеристика основных потоков дана в табл.2.

Таблица 1

Компоненты	Пример 1 (фиг.1)						Пример 2 (фиг.1)						Примеру 3 (фиг.2)								
	Потоки						Потоки						Потоки								
	1	3	4	7	8	11	12	1	3	4	7	8	11	12	1	3	3а	4	6	7	8
Концентрация, % мас.																					
Изобутан	7,0		10,5		28,3	93,1	1,7	7,1		11,4		30,4	93,2	1,9	7,1		8,9	11,7			29,1
н-Бутан	14,0		21,1		56,7	1,4	79,4	14,2		22,7		60,9	1,4	88,1	14,2		17,9	23,4			58,4
Изобутен	40,0		7,8					40,4		3,0				40,4			25,0	2,0			
н-Бутены	37,0		55,6		15,0	5,5	19,9	37,3		59,7		7,8	2,7	10,0	37,3		46,9	61,1			10,6
Вода		20,0	0,5		<0,05											6,9	<0,05	0,3	0,5		<0,05
трет-Бутанол		79,2	1,5													92,1					
Спирт С <sub>1</sub> -С <sub>2</sub>									0,3	3,0								1,5	8,2		
АТБЭ									97,3	0,2									87,8		
Ди- и содимеры н-бутенов				85,6					0,7		79,7					1,0			0,8	91,8	
Тримеры				9,5							7,0									6,1	
Прочие	2,0	0,7	3,0	4,9				1,0	1,7		13,3	0,9	2,7		1,0		1,3		2,7	2,1	1,9
Поток, кг/ч	10,0	5,7	6,6	4,1	2,5	0,7	1,8	10,0	6,0	6,3	3,9	2,4	0,8	1,6	10,0	2,9	7,8	5,9	3,8	3,5	2,4

30 Массовое отношение в прим.1 поток 1: поток 2 (вода)=4,3:1;  
 Массовое отношение в прим.2 поток 1: поток 2 (метанол)=4,4:1;  
 Массовое отношение в прим.1  
 поток 1: поток 2 (вода)=11,8:1;  
 поток 3а: поток 2а (этанол)=4,1:1.

35

Компоненты	Таблица 2							
	Пример 4 (фиг.3)							
	Потоки							
	1	1а	3	4	6	6а	7	9
Концентрация, % мас.								
Пропен		75,0			1,2	3,2		
Пропан		25,0			35,5	94,9		
Изобутан	37,0		41,7		22,0	0,1		68,3
н-Бутан	9,0		10,1		5,3			16,6
Изобутен	14,0		0,8					
н-Бутены	40,0		44,8		4,7		0,1	14,6
Метанол			2,5	2,3	0,1			0,3
МТБЭ			0,1	97,7				
Димеры пропена (С <sub>6</sub> )					1,4		4,7	
Содимеры пропена и н-бутенов (С <sub>7</sub> )					5,5		18,3	
Ди- и содимеры н-бутенов (С <sub>8</sub> )					14,4		47,2	
Три- и сотримеры пропена и н-бутенов (С <sub>9</sub> -С <sub>12</sub> )					7,4		24,2	
Прочие					2,5	1,8	5,5	0,2
Поток, кг/ч	10,0	7,9	8,9	2,1	16,8	6,3	5,1	5,4

40

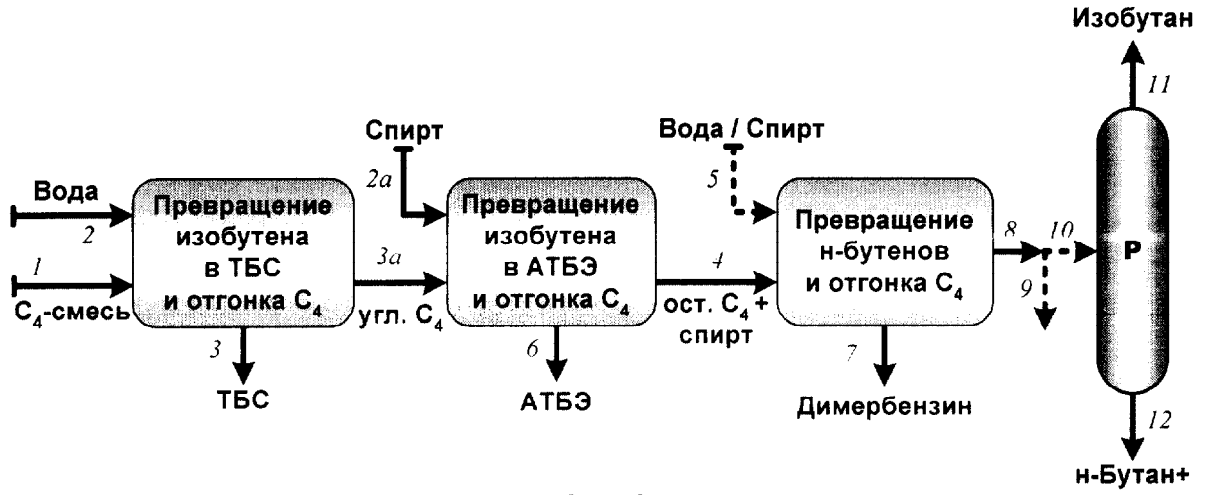
45

50

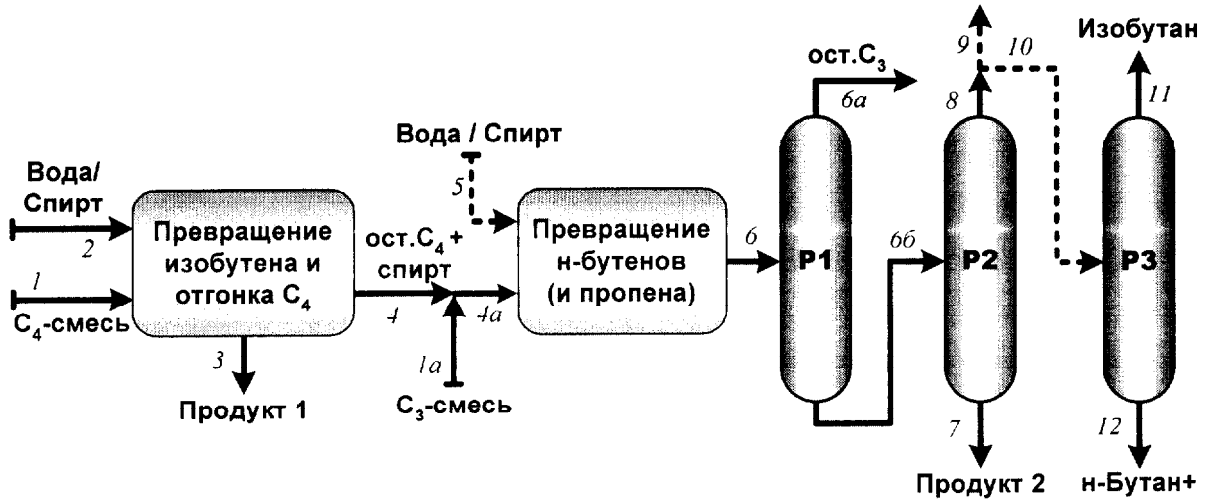


## Формула изобретения

- 5 1. Способ переработки углеводородной смеси, содержащей изо- и нормальные бутены и, возможно, бутаны, включающий как минимум две стадии контактирования с твердым(и) высококислотным(и) катализатором(ами), где указанную смесь первоначально подвергают переработке на стадии(ях) преимущественного превращения изобутена, от продукта(ов) отгоняют смесь непрореагировавших углеводородов  $C_4$ , которую затем подвергают
- 10 жидкофазной переработке на стадии(ях) преимущественного превращения н-бутенов и от продукта отгоняют непрореагировавшие углеводороды, содержащие преимущественно бутаны, при котором на стадии(ях) преимущественного превращения изобутена контактирование проводят в присутствии воды и/или спирта  $C_1$ - $C_2$  в количестве, достаточном для превращения большей части изобутена в трет-бутанол и/или
- 15 алкилтретбутиловый эфир, на стадию преимущественного превращения н-бутенов подают отогнанную смесь непрореагировавших углеводородов, содержащую не более 8% изобутена и примеси воды и/или спирта, с предшествующей(их) стадии(й) и большую часть н-бутенов превращают в димеры и содимеры н-бутенов при температуре как минимум на  $15^\circ\text{C}$  более высокой, чем на стадии(ях) преимущественного превращения изобутена.
- 20 2. Способ по п.1, при котором со стадии(й) преимущественного превращения изобутена на последующую(ие) стадию(и) подают смесь непрореагировавших углеводородов, содержащую не более 3% изобутена.
3. Способ по п.1, при котором со стадии(й) преимущественного превращения изобутена на последующую(ие) стадию(и) подают смесь непрореагировавших углеводородов,
- 25 содержащую 0,3 - 4% спирта  $C_1$  или  $C_2$ .
4. Способ по п.1, при котором переработку осуществляют в три стадии с промежуточной отгонкой непрореагировавших углеводородов и на первой стадии путем соединения с водой часть изобутена превращают в трет-бутанол, на второй стадии путем соединения с метанолом или этанолом часть изобутена превращают в метилтретбутиловый или
- 30 этилтретбутиловый эфир и на третьей стадии большую часть н-бутенов превращают в димеры и содимеры бутенов.
5. Способ по п.1, при котором гидратацию изобутена проводят в жидкофазной(ых) реакционной(ых) зоне(ах) при температуре  $60 - 100^\circ\text{C}$ .
6. Способ по п.1, при котором взаимодействие изобутена со спиртом  $C_1$ - $C_2$  проводят в
- 35 жидкофазной(ых) прямоточной(ых) и/или реакционно-ректификационной зонах при температуре  $35 - 90^\circ\text{C}$ .
7. Способ по п.1, при котором ди- и содимеризацию н-бутенов проводят в одной или нескольких последовательных жидкофазных прямоточных зонах при температуре  $80 - 140^\circ\text{C}$ .
- 40 8. Способ по п.1, при котором ди- и содимеризацию н-бутенов проводят в двух или нескольких жидкофазных прямоточных зонах с промежуточной отгонкой непрореагировавших углеводородов от продуктов ди- и содимеризации.
9. Способ по п.1, при котором в качестве катализатора(ов) используют
- 45 сульфокатионит(ы) в мелкозернистом состоянии, и/или сульфокатионитный(е) катализатор(ы), сформованный(е) в виде массообменной насадки.
10. Способ по п.1, при котором перерабатываемой углеводородной смесью является  $C_4$ -фракция пиролиза после извлечения из нее 1,3-бутадиена и/или  $C_4$ -фракция каталитического крекинга.
- 50 11. Способ по п.1, при котором к смеси непрореагировавших углеводородов, отгоняемой после превращения большей части изобутена, присоединяют пропенпропановую смесь и проводят совместное превращение н-бутенов и пропена с получением продукта, содержащего димеры и содимеры н-бутенов и пропена, тримеры пропена и, возможно частично, другие продукты тримеризации и сотримеризации.



Фиг.2



Фиг.3