

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201890033 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2018.05.31

(22) Дата подачи заявки  
2016.06.21

(51) Int. Cl. C07C 41/06 (2006.01)  
C07C 2/22 (2006.01)  
C07C 5/27 (2006.01)  
C10G 50/00 (2006.01)  
C07C 29/48 (2006.01)  
C07C 43/04 (2006.01)  
C07C 11/08 (2006.01)  
C07C 11/09 (2006.01)  
C07C 31/04 (2006.01)  
C07C 4/04 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА (МТБЭ) И ДРУГИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) 62/183,014; 15/173,042

(32) 2015.06.22; 2016.06.03

(33) US

(86) PCT/US2016/038558

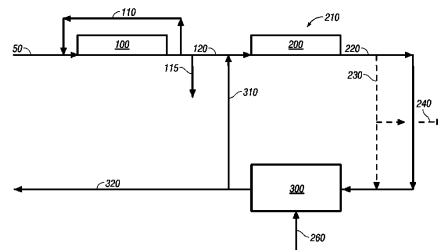
(87) WO 2016/209831 2016.12.29

(71) Заявитель:  
ЛИОНДЕЛЛ КЕМИКАЛ  
ТЕКНОЛОДЖИ, Л.П. (US)

(72) Изобретатель:  
Аксельрод Майкл Дж., Коулман  
Стивен Т. (US)

(74) Представитель:  
Носырева Е.Л. (RU)

(57) Предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), включающий, необязательно, первую стадию (А), включающую крекинг исходного сырья, полученного из или содержащего этан и/или пропан, для получения этилена, и регенерирование остатков некрекированного сырья; вторую стадию (В), включающую димеризацию этилена для получения п-бутилена; третью стадию (С), включающую изомеризацию п-бутилена для получения изобутилена; необязательную четвертую стадию (D), включающую окисление метана для получения метанола; пятую стадию (Е), включающую этерифицирование изобутилена вместе с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира; и шестую стадию (F), включающую улавливание метил-трет-бутилового эфира. Способ также применим для получения алкилатного бензина, олигомера этилена с более высоким молекулярным весом, метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом, изомеризованного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом или изомеризованного метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом.



A1

201890033

201890033

A1

# **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА (МТБЭ) И ДРУГИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

## **ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ССЫЛКИ НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ**

Данная заявка на патент подается в соответствии с договором о патентной кооперации, которая испрашивает преимущество и приоритет согласно предварительной заявки на патент США № 62/183 014, поданной 22 июня 2015 г. и обычной заявки на патент США № 15/173 042, поданной 3 июня 2016 г., содержание которых полностью включено в настоящую заявку посредством ссылки.

## **ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ**

В основном настоящее изобретение относится к области химии. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и других углеводородов. В частности, настоящее изобретение относится к способу получения МТБЭ, других компонентов смешения бензинов и углеводородов из метанола и этилена.

## **ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) является полезной присадкой к бензину. Он представляет собой альтернативу свинцу, обладает высоким октановым числом и способен смешиваться с бензином. МТБЭ получают этерификацией изобутилена с метанолом.

Алкилаты представляют собой ценные компоненты смешения бензинов благодаря высокому октановому числу, низкому давлению паров и низкому содержанию серы. Их получают реакцией изобутана с  $C_3$ - $C_5$  олефином в присутствии сильнокислотного катализатора с получением  $C_7$ - $C_9$  изопарафинового потока сырья, который часто называют потоком продукта алкилирования. Оба этих высокоценных компонента смешения бензинов получают из исходного  $C_4$ -олефинового сырья.

Существует необходимость получения МТБЭ и дополнительных компонентов смешения бензинов из другого исходного сырья.

## КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩЕСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу получения МТБЭ и алкилатного бензина, в котором олефины, например этилен, способствуют получению необходимого и экономически эффективного олефинового сырьевого компонента для получения МТБЭ и/или алкилатного бензина. В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, включающий: необязательно, первую стадию (А), включающую: (i) крекинг исходного сырья, полученного из или содержащего этан и/или пропан, для получения этилена; и (ii) регенерирование остатков некрекированного сырья; вторую стадию (В), включающую: (i) димеризацию этилена для получения n-бутилена; третью стадию (С), включающую: (i) изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена; необязательную четвертую стадию (D), включающую (i) окисление метана для получения метанола; пятую стадию (Е), включающую: (i) этерифицирование изобутилена вместе с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира; и шестую стадию (F), включающую (i) улавливание метил-трет-бутилового эфира. В дополнительных вариантах осуществления, сырье предварительно обрабатывается или подвергается крекингу для создания достаточной концентрации этилена и его последующей димеризации с получением n-бутилена.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором вторая стадия дополнительно включает: (ii) регенерирование непрореагировавшего этилена; (iii) алкилирование n-бутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; и (iv) регенерирование алкилатного бензина.

В дополнительных вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором вторая стадия дополнительно включает: (ii) регенерирование непрореагировавшего этилена; (v) димеризацию комбинаций, по меньшей мере, трех молекул этилена для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и (vi) регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом. В дополнительных вариантах осуществления, предлагается способ получения

метил-трет-бутилового эфира, в котором пятая стадия дополнительно включает: (ii) этерифицирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; и (iii) регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором третья стадия дополнительно включает: (ii) регенерирование непрореагировавшего п-бутилена; (iii) алкилирование изобутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; и (iv) регенерирование алкилатного бензина.

В дополнительных вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором третья стадия дополнительно включает: (ii) регенерирование непрореагировавшего п-бутилена; (v) изомеризацию олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и (vi) регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом. В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором пятая стадия дополнительно включает: (ii) этерифицирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; и (iii) регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором необязательная четвертая стадия дополнительно включает: (ii) регенерирование непрореагировавшего метана.

В общем варианте осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, включающий: необязательно, первую стадию (A), включающую: (i) крекинг исходного сырья, полученного из или содержащего этан и/или пропан, для получения этилена; и (ii) регенерирование остатков

некрекированного сырья; вторую стадию (B), включающую: (i) димеризацию этилена для получения n-бутилена; (ii) регенерирование непрореагировавшего этилена; (iii) алкилирование n-бутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; (iv) регенерирование алкилатного бензина; (v) димеризацию комбинаций, по меньшей мере, трех молекул этилена для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и (vi) регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; третью стадию (C), включающую: (i) изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена; (ii) регенерирование непрореагировавшего n-бутилена; (iii) алкилирование изобутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; (iv) регенерирование алкилатного бензина; (v) изомеризацию олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и (vi) регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; необязательно, четвертую стадию (D), включающую: (i) окисление метана для получения метанола; и (ii) регенерирование непрореагировавшего метана; пятую стадию (E), включающую (i) этерифицирование изобутилена вместе с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира; (ii) этерифицирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; (iii) регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; (iv) этерифицирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; и (v) регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; и шестую стадию (F), включающую (i) улавливание метил-трет-бутилового эфира.

В общем варианте осуществления, предлагается способ производства метил-трет-бутилового эфира, включающий: необязательно, первую стадию (A), включающую: (i) крекинг исходного сырья, полученного из или содержащего этан и/или пропан, для получения этилена; и (ii) регенерирование остатков некрекированного сырья; вторую стадию (B), включающую: (i) димеризацию этилена для получения n-бутилена; третью стадию (C), включающую: (i)

изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена; необязательную четвертую стадию (D), включающую (i) окисление метана для получения метанола; пятую стадию (E), включающую: (i) этерифицирование изобутилена вместе с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира; и шестую стадию (F), включающую (i) улавливание метил-трет-бутилового эфира.

В конкретных вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, алкилатного бензина, олигомера этилена с более высоким молекулярным весом, олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира, изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом или изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения исходного сырья для крекинга алкилатного бензина, содержащего этан или пропан для получения этилена; димеризацию этилена для получения n-бутилена; изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена; алкилирование n-бутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; и регенерирование алкилатного бензина. В дополнительных вариантах осуществления, способ получения исходного сырья для крекинга алкилатного бензина включает: регенерирование остатков некрекированного сырья, которые, в некоторых вариантах осуществления, могут дополнительно подвергаться технологической обработке для получения этилена и производства алкилатного бензина и/или МТБЭ.

В некоторых вариантах осуществления, настоящее изобретение относится к способу производства метил-трет-бутилового эфира, включающему: первую стадию, включающую димеризацию этилена для получения n-бутилена; вторую стадию, включающую изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена в реакторе изомеризации; и третью стадию, включающую этерифицирование изобутилена вместе с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира и повторную подачу непрореагировавших нормальных бутенов в реактор изомеризации.

Описаны многочисленные варианты осуществления, но и другие варианты осуществления очевидны из последующего подробного описания для специалистов в отрасли техники, к которой относится данное изобретение. Существует очевидная возможность различных модификаций изобретения в различных очевидных аспектах, не отходя от сущности и объема представленной здесь формулы изобретения. Соответственно, чертежи и подробное описание следует рассматривать как иллюстративные и не ограничивающие объем изобретения.

### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На следующих чертежах представлены предпочтительные варианты осуществления раскрытого здесь предмета изобретения. Заявленный предмет изобретения станет более понятен из следующего описания, которое следует рассматривать совместно с прилагаемыми чертежами, где одинаковые позиции, как правило, обозначены одинаковыми цифрами.

На РИС. 1 представлена технологическая блок-схема, иллюстрирующая получение метил-трет-бутилового эфира из этилена и метанола.

На РИС. 2 представлена более подробная технологическая блок-схема, иллюстрирующая получение метил-трет-бутилового эфира и других эфиров из этилена и метана.

### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Ниже более подробно описывается настоящая технология. Однако, данная технология может иметь другой вид и формы, не ограничивающие конкретные варианты осуществления, изложенные в настоящем документе, скорее данные варианты осуществления предназначены для удовлетворения действующим правовым требованиям. Таким образом, специалистам в отрасли техники, к которой относится данное изобретение очевидно, что возможны различные модификации и изменения в пределах сущности и объема изобретения. Предполагается включить все данные модификации и изменения в той мере, в какой модификации и изменения определяются прилагаемой формулой изобретения или ее эквивалентами.

Следует отметить, что в данном описании и в прилагаемой формуле изобретения, формы единственного числа включают множественное число, если из контекста явно не следует иное.

Следует отметить, что в данном описании и в прилагаемой формуле изобретения термины "содержащий", "имеющий" или "включающий" означают, что, по меньшей мере, названное соединение, элемент, материал, частица или стадия способа и т.д., присутствует в составе, изделии или способе, но не исключают присутствия других соединений, элементов, материалов, частиц или стадий способа и т.д., даже если другие соединения, элементы, вещества, частицы или стадии способа и т.д., имеют названую функцию, если в формуле изобретения не указано иное. Следует понимать, что упоминание одного или нескольких стадий способа не исключает наличия дополнительных стадий способа до или после указанных комбинированных стадий или промежуточных стадий способа между конкретно определенными стадиями.

Кроме того, следует понимать, что буквенные обозначения стадий процесса или ингредиентов являются удобным средством обозначения отдельных операций или ингредиентов и указанные буквенные обозначения могут использоваться в любой последовательности, если не оговорено иное.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения, за исключением указаний на иное понимание, все цифры, выражающие концентрацию, количество, процент и т.д. следует понимать находящимися в "интервале от... до". Кроме того диапазоны включают любую комбинацию максимальных и минимальных значений и любые промежуточные диапазоны, которые могут или не могут быть конкретно упорядочены.

#### Определения

В настоящем описании термины «алкилирование» или «реакция алкилирования» относятся к переносу алкильной группы с одной молекулы на другую, например, соединение C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> олефинов с изобутаном в присутствии сильнокислотного катализатора.

В настоящем описании термин «крекинг» относится к разложению углеводородов на более мелкие алканы и алкены за счет использования тепла, давления, катализаторов или их комбинаций.



В настоящем описании термины «димеризация» или «реакция димеризации» относятся к связыванию двух идентичных молекулярных субъединиц и получению единственного димера. Связывание может быть ковалентным или межмолекулярным, *напр.*, образование водородной связи.

В настоящем описании термины «этерификация» или «реакция этерификации» относятся к превращению спирта в эфир в присутствии кислоты, катализатора этерификации или реакции синтеза эфира Вильямсона.

В настоящем описании, термин «первый» относится к порядку представления конкретной стадии и не означает будущее представление «второй» стадии. Например, «первая стадия» относится к первой, по меньшей мере, одной стадии способа. Термин не отражает приоритет, важность или значимость иным способом. Подобные используемые здесь термины включают в себя «второй», «третий», «четвертый» и *т.д.*

В настоящем описании термин «алкилатный бензин» относится к соединению олефинов, которые получают путем алкилирования *n*-бутилена или изобутилена с изобутаном.

В настоящем описании термин «олигомер этилена с более высоким молекулярным весом,» относится к соединению олефинов, имеющих больший молекулярный вес, чем *n*-бутилен (*напр.*, гексен, октен и *т. д.*), которые получают путем димеризации трех или более молекул этилена.

В настоящем описании термин «изомеризация» относится к химическому процессу, в котором соединение преобразуется в любую из его изомерных форм (*т. е.* в соединения с тем же химическим составом, но с различными структурами или группами взаимосвязанных элементов).

В настоящем описании термин «*n*-бутилен» относится ко всем видам *n*-бутилена, например 1-бутена и 2-бутена, *транс*-2-бутена или *цис*-2-бутена и их смесей.

В общем варианте осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, включающий: первую стадию, включающую крекинг исходного сырья, полученного из или содержащего этан и/или пропан, для получения этилена и регенерирование остатков некрекированного сырья;

вторую стадию, включающую димеризацию этилена для получения *n*-бутилена (и олигомеров этилена с более высоким молекулярным весом);

третью стадию, включающую изомеризацию *n*-бутилена для получения изобутилена; необязательную четвертую стадию, включающую окисление метана для получения метанола; пятую стадию, включающую этерифицирование изобутилена вместе с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира; и шестую стадию, включающую улавливание метил-трет-бутилового эфира.

необязательно, первую стадию, включающую: (i) крекинг исходного сырья, полученного из или содержащего этан и/или пропан, для получения этилена, и (ii) регенерирование остатков некрекированного сырья. Паровой крекинг углеводородного сырья дает этилен, пропилен, бутены (1-бутен, изобутен, *цис*-2-бутен и *транс*-2-бутен и их смеси), бутadiен, изопрен, ароматические соединения, компоненты бензина и *т. д.*, а также их комбинации. Относительные доли этилена и пропилена, полученные методом парового крекинга, могут колебаться из-за изменения природы исходного сырья и изменения режимов работы процесса крекирования.

Углеводородное сырье в олефиновой установке, например, нефтяная газойль или другие фракции сырой нефти, смешивается с паром. После предварительного нагрева данная смесь часто подвергается термическому крекингу в пиролизной печи при повышенных температурах. Крекированный выходящий продукт из пиролизной печи содержит газообразные углеводороды (с переменным числом атомов углерода на молекулу от 1 до 35). Данный выходящий продукт содержит углеводороды, которые являются алифатическими, ароматическими, насыщенными и ненасыщенными и способные содержать значительные количества молекулярного водорода. Крекированный выходящий продукт из пиролизной печи далее подвергают технологической обработке в олефиновой установке и получают различные потоки отдельных продуктов, например, водорода, этилена, пропилена, смешанных углеводородов, имеющих четыре или пять атомов углерода на молекулу, и пиролизный бензин.

В некоторых вариантах осуществления, вторая стадия способа включает: (i) димеризацию этилена для получения *n*-бутилена. В качестве катализатора димеризации используется гомогенный катализатор или гетерогенный катализатор. Примеры подходящих гомогенных катализаторов приведены в патентах США №№ 3 321 546; 4 242 531; 4 476 341; 5 260 499 и 5 414 178, содержание которых включено в настоящий документ посредством ссылки.

В конкретных вариантах осуществления, катализатор димеризации содержит соединение никеля и алюминийорганическое соединение. Подходящие соединения никеля включают в себя соли никеля на основе моно- или дикарбоновой кислоты, например олеат никеля, додеcanoат никеля и октаноат никеля. Другие соединения никеля представляют собой комплекс с координационными связями из органических фосфинов с солями никеля. Примерами данных комплексов являются никель-бис-триэтилфосфин-хлорид  $[\text{Ni}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ , никель-бис-трифенилфосфин-октаноат, никель-бис-трибутилфосфин-хлорид и никель-бис-трициклогексилфосфин-хлорид.

Подходящими алюминийорганическими соединениями являются соединения, содержащие от 1 до 2 алкильных групп и 1-2 атома галогена на атом алюминия. В некоторых вариантах осуществления, алкильные группы имеют от 1 до 5 атомов углерода.

Один катализатор димеризации представляет собой или содержит никель-бис-трифенилфосфин-октаноат и дихлорид этилалюминия. В некоторых вариантах осуществления, молярное отношение Ni:Al может составлять от 0,9:10 до 1:2,5, от 0,9:8 до 1:5 и от 1:2,5 до 1:4.

Реакцию димеризации обычно проводят при температуре, составляющей от 10 градусов Цельсия до 100 градусов Цельсия (10-100°C), например от 50 до 75°C. Реакцию димеризации осуществляют в жидкой или газовой фазе за счет взаимодействия этилена с катализатором в зависимости от используемой температуры и давления. Давление реакции димеризации, составляет от 345 кПа до 13 790 кПа, предпочтительно от 500 до 10 000 кПа.

В результате реакции димеризации получают смесь продуктов, содержащую этилен, 1-бутен и 2-бутены. В смеси могут присутствовать и

другие олефины, например, гексены и октены. В конкретных вариантах осуществления, доля полученных гексенов, октенов и других высших олефинов может регулироваться, *напр.*, минимизироваться, за счет подбора подходящего катализатора и управления глубиной превращения этилена. Более высокая селективность в отношении бутенов достигается путем более низкой глубины превращения этилена.

Третья стадия включает: (i) изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена. Могут использоваться различные катализаторы изомеризации. Подходящие кислотные катализаторы представляют собой кислые ионообменные смолы, например, сульфированные смолы (см. *напр.*, патент США № 3 326 866, содержание которых включено в данное описание в качестве ссылки), органосульфоновые кислоты, фосфорную кислоту, карбоновые кислоты, оксиды металлов (оксид алюминия, оксид циркония, сульфатированный оксид циркония), смешанные оксиды (*напр.*, алюмосиликаты, циркониевосиликаты), кислотные цеолиты, кислые глины (см., *напр.*, патенты США №№ 6 323 384 и 4 992, 613, публикации патентных заявок США №№ 2004/0249229 и 2006/0084831, содержание которых включено в данное описание в качестве ссылки).

В случае использования кислотного катализатора, изомеризацию осуществляют при температуре, составляющей от 40 градусов Цельсия до 200 градусов Цельсия (40-200°C), например, от 100 до 150°C и под давлением, составляющим от 345 кПа до 3450 кПа, предпочтительно от 500 до 10 000 кПа. В некоторых вариантах осуществления, среднечасовую скорость подачи сырья (WHSV) поддерживают на уровне, составляющем от 0,2 кг. сырья на кг катализатора в час до 4 кг. сырья на кг. катализатора в час, и от 1 кг. сырья на кг. катализатора в час до 3 кг. сырья на кг. катализатора в час.

Основные катализаторами изомеризации являются оксиды металлов, например, оксид магния, оксид кальция, оксид бария и оксид лития. В некоторых вариантах осуществления используются оксиды металлов, нанесенные на носитель. Примерами носителей являются диоксид кремния, оксид алюминия, оксид титана, диоксид кремния/оксид алюминия и их смеси.

Катализаторы изомеризации применяют в виде слоев, гранул, окатышей, экструдатов, таблеток, агломератов и их комбинаций.

В некоторых вариантах осуществления, необязательно, четвертая стадия, включает (i) окисление метана для получения метанола. Во-первых, метановый газ можно превратить в поток синтез-газа, состоящего из CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и водорода, путем каталитического риформинга метанового газа и водяного пара или путем частичного окисления. Затем синтез-газ каталитически синтезируют в метанол.

В дополнительных вариантах осуществления, пятая стадия включает (i) этерифицирование изобутилена с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира. Метанол и изобутилен вступают в реакцию в жидкой фазе в присутствии твердого катализатора, содержащего сильнокислотную ионообменную смолу, в ходе которой получают метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ).

В конкретных вариантах осуществления, смесь избытка метанола и метил-трет-бутилового эфира отбирается из реактора этерификации и затем перегоняется с получением азеотропной смеси метанол/метил-трет-бутилового эфира, которая может быть повторно подана в реактор этерификации. Метил-трет-бутиловый эфир улавливается и дополнительно очищается перегонкой.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором вторая стадия (B) дополнительно включает: (ii) регенерирование непрореагировавшего этилена; (iii) алкилирование n-бутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; и (iv) регенерирование алкилатного бензина.

Алкилирование n-бутилена (или изобутилена) изобутаном с образованием алкилатного бензина осуществляют с помощью катализатора алкилирования. Примерами катализаторов алкилирования являются фтористоводородная кислота, серная кислота, фосфорная кислота и галогениды металлов. Кроме того, катализатор может содержать различные присадки или ускорители, например, трифторид бора.

Реакцию алкилирования осуществляют с существенным молярным избытком изобутана. В некоторых вариантах осуществления, система работает

при объемном соотношении катализатор/углеводород, составляющем от 1:1 до 4:1 и от 1:1 до 3:1.

Для проведения реакции алкилирования давление в реакторах поддерживают достаточно высоким для сохранения n-бутилена в жидкой фазе. В некоторых вариантах осуществления, минимальное давление составляет около 600 кПа, а диапазон температур составляет от 15 градусов Цельсия до 50 градусов Цельсия (15-50°C) и от 25 до 40°C.

Кроме того, алкилирование осуществляют способом каталитической реакции с ионной жидкостью, в котором, по меньшей мере, один поток углеводородов реагирует с катализатором в виде ионной жидкости, как описано, *напр.*, в патенте США № 7 432 408 и публикации заявки на патент США № 2013/0066130, содержание которых включено в данное описание в посредством ссылки.

В дополнительных вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором вторая стадия (B) дополнительно включает: (iv) регенерирование непрореагировавшего этилена; (v) димеризацию комбинаций, по меньшей мере, трех молекул этилена для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и (vi) регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором пятая стадия (E) дополнительно включает: (ii) этерифицирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; (iii) регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором третья стадия (C) дополнительно включает: (ii) регенерирование непрореагировавшего n-бутилена; (iii) алкилирование изобутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; и (iv) регенерирование алкилатного бензина.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором третья стадия (С) дополнительно включает: (ii) регенерирование непрореагировавшего п-бутилена; (v) изомеризацию олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и (vi) регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом.

В дополнительных вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором пятая стадия (Е) дополнительно включает: (ii) этерифицирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; (iii) регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; (iv) этерифицирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; (v) регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, в котором, необязательно, четвертая стадия (D) дополнительно включает: (ii) регенерирование непрореагировавшего метана.

В общем варианте осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, включающий: необязательно, первую стадию (А), включающую: (i) крекинг исходного сырья, полученного из или содержащего этан и/или пропан, для получения этилена; и (ii) регенерирование остатков некрекированного сырья; вторую стадию (В), включающую: (i) димеризацию этилена для получения п-бутилена; (ii) регенерирование непрореагировавшего этилена; (iii) алкилирование п-бутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; (iv) регенерирование алкилатного бензина; (v) димеризацию комбинаций, по меньшей мере, трех молекул этилена для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и (vi) регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом;

третью стадию (С), включающую: (i) изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена; (ii) регенерирование непрореагировавшего n-бутилена; (iii) алкилирование изобутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; (iv) регенерирование алкилатного бензина; (v) изомеризацию олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и (vi) регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; необязательно, четвертую стадию (D), включающую: (i) окисление метана для получения метанола; и (ii) регенерирование непрореагировавшего метана; пятую стадию (E), включающую (i) этерифицирование изобутилена вместе с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира; (ii) этерифицирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; (iii) регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; (iv) этерифицирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; и (v) регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира; и шестую стадию (F), включающую (i) улавливание метил-трет-бутилового эфира.

На РИС. На фиг.1 представлена технологическая блок-схема способа получения метил-трет-бутилового эфира и других углеводородов, включая: олигомеры этилена с более высоким молекулярным весом, изомеризованные олигомеры этилена с более высоким молекулярным весом и олигомеры этилена с более высоким молекулярным весом на основе метилового эфира. Представленный способ, использует два вида сырья: (1) этилен и (2) метанол.

Представленный способ исключает использование необязательной первой стадии крекинга исходного сырья. Вместо этого, этилен подают по питающему трубопроводу линии (5) в установку (100) димеризации, использующую подходящий катализатор димеризации и соответствующие условия. На установке димеризации получают n-бутилены. Любой непрореагировавший этилен регенерируют и повторно подают по рециркуляционному трубопроводу (110) через установку димеризации.



Кроме того, в некоторых вариантах осуществления, отдельные этиленовые звенья подвергаются дальнейшей димеризации с получением олигомеров этилена с более высоким молекулярным весом, например, гексена и октена. Данные олигомеры этилена с более высоким молекулярным весом регенерируют или используют в другие стадии данного способа.

Затем *n*-бутилены подают по питающему трубопроводу (120) в установку изомеризации (200), использующую подходящий катализатор изомеризации и соответствующие условия, или отбирают из питающего трубопровода (120) по трубопроводу отбора (115) для сбора, *напр.*, олигомера этилена с более высоким молекулярным весом (HMWEO). На установке изомеризации получают изобутилен, который отбирают по трубопроводу отбора/питающему трубопроводу (220). Любой непрореагировавший *n*-бутилен регенерируют и повторно подают по рециркуляционному трубопроводу (210) через установку (200) изомеризации.

Любые олигомеры этилена с более высоким молекулярным весом, которые содержались в потоке *n*-бутилена, подаются в питающий трубопровод (230) и могут быть подвергнуты изомеризации в установке изомеризации (200) с получением изомеризованных олигомеров этилена с более высоким молекулярным весом. В свою очередь, изомеризованные олигомеры этилена с более высоким молекулярным весом могут отбираться из технологического процесса по трубопроводу регенерации (240).

Представленный способ дополнительно иллюстрирует необязательную четвертую стадию окисления метана до метанола путем подачи метанола по питающему трубопроводу (260) в установку этерификации (300), дополнительно содержащую подходящий катализатор этерификации. На установке этерификации при соответствующих условиях получают смесь избытка метанола и метил-трет-бутилового эфира. Смесь подвергают перегонке с получением азеотропной смеси метанол/метил-трет-бутилового эфира и осуществляют улавливание МТБЭ.

Любые олигомеры этилена с более высоким молекулярным весом, которые содержались в потоке изобутилена, подаются в установку этерификации (300) вместе с метанолом и подходящим катализатором

этерификации по питающему трубопроводу (260). На установке этерификации при соответствующих условиях получают метиловый эфир на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом и осуществляют улавливание метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом.

На РИС. 2 представлена расширенная и упрощенная технологическая блок-схема способа получения метил-трет-бутилового эфира и других углеводородов, включая: олигомеры этилена с более высоким молекулярным весом, изомеризованные олигомеры этилена с более высоким молекулярным весом и метиловые эфиры на основе олигомеров этилена с более высоким молекулярным весом. Представленный способ, использует два вида сырья: (1) этана и (2) метана, которые соответственно преобразуют в этилен и метанол.

Представленный способ включает использование необязательной первой стадии крекинга исходного сырья. В этом случае исходным материалом (*т. е.* исходным сырьем) является этан. Этан подают в паровую крекинг-установку (500) по питающему трубопроводу (410), функционально связанному с источником этана (400). После крекинга этана, обогащенный этиленом поток отводится по трубопроводу (50). Поток, обогащенный этиленом, подается в установку димеризации (100), и технологический процесс в соответствии с РИС. 1.

Как отмечалось ранее, на РИС. 2 представлен технологический процесс, использующий метан в качестве исходного сырья. Метан (*т.е.* природный газ) подается в установку окисления (260) по питающему трубопроводу (250), в которой из метана сначала получают поток синтез-газа, а затем синтезируют в метанол в соответствии с необязательной четвертой стадией окисления метана в метанол. Полученный метанол подается в установку этерификации (300).

В общем варианте осуществления, предлагается способ производства метил-трет-бутилового эфира, включающий: необязательно, первую стадию (А), включающую: (i) крекинг исходного сырья, полученного из или содержащего этан и/или пропан, для получения этилена; и (ii) регенерирование остатков некрекированного сырья; вторую стадию (В), включающую: (i) димеризацию

этилена для получения n-бутилена; третью стадию (C), включающую: (i) изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена; необязательную четвертую стадию (D), включающую (i) окисление метана для получения метанола; пятую стадию (E), включающую: (i) этерифицирование изобутилена вместе с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира; и шестую стадию (F), включающую (i) улавливание метил-трет-бутилового эфира.

В некоторых вариантах осуществления, предлагается способ получения метил-трет-бутилового эфира, алкилатного бензина, олигомера этилена с более высоким молекулярным весом, метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом, изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом или изомеризированного метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом.

## ПРИМЕРЫ

Следующие примеры приведены для иллюстрации предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения. Специалистам в данной области техники понятно, что способы, раскрытые в примерах должны рассматриваться как предпочтительные режимы их практической реализации в соответствии с настоящим изобретением. Тем не менее, в свете настоящего описания, специалистам в данной области техники должно быть очевидно, что в конкретных раскрытых вариантах могут быть сделаны изменения с получением подобного или сходного результата без отклонения от сущности и объема настоящего изобретения.

### Пример I - Реакция превращения этилена и метанола в МТБЭ

Этилен подается в реактор димеризации, содержащий катализатор (три-n-бутилфосфин-никель-дихлорид) со скоростью 0,129 кг/мин, а дихлорид этилалюминия дополнительно вводят со скоростью 0,098 кг/мин. Использовался раствор катализатора в гексане. Реактор димеризации работал при давлении около 1586 кПа и температуре около 48 градусов Цельсия.

Реакционная смесь отбиралась из реактора и вступала в реакцию с 20% -ным раствором каустической соды, а затем осуществлялась промывка водой.

Полученная в результате смесь продуктов димеризации включала следующие компоненты, выраженные в весовых процентах в расчете на общую массу смеси: (а) 2-бутилен - 79,5 вес.%; (б) этилен - 7,0 вес.%; (с) 1-бутилен - 6,2 вес.%; (d) алкилатный бензин - 7,2 вес.%; и (д) гексан - 0,1 вес.%

Промытая смесь продуктов димеризации вводилась в колонну фракционирования этилена, содержащую 66 теоретических тарелок. Тяжелая фракция передавалась в установку изомеризации, а этиленовую фракцию повторно подавали в установку димеризации.

Установка изомеризации работала при давлении около 250 кПа и температуре около 375 градусов Цельсия. Полученная в результате смесь продуктов изомеризации включала следующие компоненты, выраженные в весовых процентах в расчете на общую массу смеси: (а) изобутилен - 40 вес.%; (b) 2-бутилен - 40 вес.%; (с) 1-бутилен - 13 вес.%; (d) олефины с более высокой молекулярной массой - 6 вес.%; и (е) более легкие углеводороды - 1 вес.%

Смесь продуктов изомеризации подавалась в колонну фракционирования «тяжелых фракций» ( $C_5^+$ ), на выходе из которой получали 95% олефинов с более высокой молекулярной массой. Олефины с более высокой молекулярной массой улавливались для использования в бензиновых продуктах.

Более легкую фракцию смеси продуктов изомеризации из колонны фракционирования тяжелых фракций подавали в установку этерификации. Добавлялся метанол и вода.

Полученная в результате смесь продуктов этерификации включала следующие компоненты, выраженные в весовых процентах в расчете на общую массу смеси: а) МТБЭ - 49,9 вес.%; (b) 2-бутилен - 33,6 вес.%; (с) 1-бутилен - 11,4 вес.%; (d) метанол - 2,8 вес.%; (д) изобутилен - 1,3 вес.%; (f) легкие углеводороды - 0,9 вес.%; и (г) олефины с более высокой молекулярной массой - 0,1 вес.%. Этерификация не влияла на долю 1-бутилена, 2-бутилена, легких углеводородов и олефинов с более высокой молекулярной массой.

В ходе реакции изобутилен на 96% превращался в МТБЭ с селективностью 0,4% для диизобутилена. Вода превращалась в третичный бутиловый спирт (*трет*-бутиловый спирт).

## Пример II - Реакция получения этилена из этана

Сырье, состоящее в основном из этана, имеющего менее 10 вес.% примесей, например пропана, подвергалось крекированию при температуре от 815 градусов Цельсия до 870 градусов Цельсия и при давлении от 100 кПа до 170 кПа. Продукт крекинга охлаждали, а затем подвергали охлаждению в масле с последующим охлаждением в воде до температуры около 38 градусов Цельсия и при давлении около 70 кПа, после чего он подвергался сжатию до давления около 3600 кПа. Сжатый поток сырья охлаждали до 16 градусов Цельсия, подвергали сушке, а затем поэтапно охлаждали и частично конденсировали до температуры, составляющей, по меньшей мере, -151 градус Цельсия для отделения потока водорода высокой чистоты из сжатого потока. Затем метан отделяли от оставшихся углеводородов путем перегонки потока продукта верхней фракции колонны деметанизации.

Крекированный продукт из донного осадка колонны деметанизации подавали в перегонную колонну, работающую при кубовой температуре около 77 градусов Цельсия и при давлении около 2400 кПа, и получали верхний поток, состоящий по существу из этана и этилена и нижний поток, содержащий C<sub>3</sub> и более тяжелые углеводороды.

Верхний поток, с использованием аналогичных условий и катализатора, избирательно гидрировали с последующей перегонкой гидрированного потока в колонне при кубовой температуре около -6 градусов Цельсия и давлении около 1930 кПа, удаляя поток, состоящий в основном из этана и получая в результате отдельный поток, состоящий в основном из этилена.

## Пример III - Реакция получения бутиленов из этилена

Поток этилена подавали в реактор димеризации этилена, работающий при температуре около 38 градусов Цельсия, и давлении около 1030 кПа со временем пребывания около 30 минут, используя смесь дихлорида этилалюминия и комплекса фосфина с введением соли никеля для ускорения реакции. После охлаждения реакционной смеси и удаления остатков катализатора димеризованный продукт подвергали фракционной перегонке при кубовой температуре около 110 градусов Цельсия и давлении 480 кПа, с целью

удаления  $C_5$  и более тяжелых углеводородов в качестве производного автомобильного бензина и получения потока, насыщенного бутиленом. Поток насыщенный бутиленом подвергают сушке при температуре окружающей среды и давлении около 414 кПа с использованием адсорбирующего молекулярного сита.

#### Пример IV - Влияние температуры на димеризацию этилена

Установка димеризации работала при фиксированном давлении около 1165 кПа и временем пребывания около 30 минут, а концентрация катализатора (содержащего смесь дихлорида этилалюминия и комплекса фосфина с введением соли никеля), составляла около 70 частей на миллион. После повышения температуры от 34 градусов по Цельсию до 43 градусов Цельсия, глубина переработки этилена возросла с 92% до 95%. Однако селективность снижалась с 94,5% до 92%.

#### Пример V - Влияние концентрации катализатора на димеризацию этилена

Установка димеризации работала при постоянном давлении около 1103 кПа и температуре около 43 градусов Цельсия, а время пребывания составляло около 15 минут. После увеличения доли катализатора (содержащего смесь дихлорида этилалюминия и комплекса фосфина с введением соли никеля) с 5 до 30 частей на миллион, глубина переработки этилена увеличилась с 97,5 до 99,3%.

#### Пример VI - Влияние температуры на димеризацию этилена (при низком давлении)

Установка димеризации работала при фиксированном давлении около 483 кПа и временем пребывания 20 минут, а концентрация катализатора (содержащего смесь дихлорида этилалюминия и комплекса фосфина с введением соли никеля), составляла около 10 частей на миллион. После уменьшения температуры от 52 градусов Цельсия до 43 градусов Цельсия, избирательность по бутену возросла с 81,5% до 87,2%.

#### Пример VII - изомеризация N-бутиленов в изобутилен (низкий WHSV)

Реактор сначала загружали инертным уплотнительным материалом в зоне подогрева. Используемые инертные уплотняющие материалы представляли собой мелкую корундовую сетку или слой из инертной каталитической глины на сферическом носителе. Глубина инертного слоя менялась в зависимости от расположения термопары, которую должен покрыть катализатор. Типичная глубина погружения в инертный материал составляла около 75 сантиметров.

Поверх уплотняющего материала добавляли взвешенное количество катализатора, покрывая термопару и позволяя считывать температуру во время эксперимента.

Объем используемого катализатора менялся в зависимости от требуемой среднечасовой скорости подачи сырья (WHSV) и скорости потока, которую допускало используемое оборудование. Типичная загрузка составляла примерно 97 грамм катализатора, что соответствовало загрузке реактора слоем около 10 сантиметров.

Поверх катализатора добавляли еще один слой уплотнительного материала с образованием четко выраженной зоны катализатора.

Используемый поток сырья содержал от 30 до 50 вес.% бутена-2, от 25 до 45 вес.% бутена-1 и от 20 до 30 вес.% n-бутана, причем все весовые проценты приводятся, исходя из общей массы сырьевого потока.

Испытание начиналось с прогрева реактора до минимальной рабочей температуры, обычно превышающей 200 градусов по Цельсию. Стадию нагревания проводили при продувке азотом и при давлении от 100 кПа до 340 кПа.

После разогрева реактора открывали регулятор потока для подачи сырья в реактор и отключали продувку азотом. Среднечасовая скорость подачи сырья менялась от 1 до 30 единиц. Используемые рабочие температуры менялись в диапазоне от 200 градусов Цельсия до 550 градусов Цельсия. Давление варьировалось в зависимости от ограничивающих параметров катализатора и реактора. Большая часть испытаний проводилась при открытом клапане регулировки давления, связанном с атмосферой. Однако

зарегистрированные значения давления выходящего продукта составляли от 100 кПа до 310 кПа.

Образцы выходящего потока реактора отбирали вручную с использованием системы отбора проб и газовой хроматографии. Анализ проводили с помощью разделительной колонны с разными точками кипения или колонны, использующей оксид алюминия.

Катализатор представлял собой водородную форму ферриерита и загружался приблизительно в количестве 400 грамм. Давление составляло от 103 кПа до 117 кПа, а среднечасовая скорость подачи сырья составляла около 2.

Все концентрации приводятся в весовых процентах, исходя из общей массы образца, а все температуры приводятся в градусах Цельсия. Измерения проводили в моменты времени, приведенные в таблице I (*напр.*, 1 час, 5,6 часа, 16 часов или 36 часов).

Таблица I

Время измерения		1 час	5,6 час	16 час	36 час
Температура на входе		370	295	255	319
Компоненты	Первоначальная концентрация	Концентрация во время измерения			
Метан	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00
Этан	0,01	0,13	0,01	0,01	0,01
Этилен	1,17	0,20	0,17	0,33	0,25
Пропан	0,00	3,14	0,08	0,03	0,10
Пропилен	0,15	2,02	0,69	0,52	0,95
Изобутан	0,01	1,18	0,17	0,06	0,17
n-бутан	0,09	4,97	1,50	1,11	1,54
цис-2-бутен	29,45	2,38	7,45	14,21	7,17
транс-2-бутен	57,67	3,46	10,95	20,17	10,43
1-бутен	11,37	1,45	3,56	7,84	4,52



изобутилен	0,02	7,69	16,10	12,57	19,50
1,3-бутадиен	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Тяжелые фракции (C5+)	0,05	73,30	59,32	43,15	55,36

Пример VIII - изомеризация N-бутиленов в изобутилен (высокий WHSV)

Пример VIII проводили в соответствии с процедурой, описанной в примере VII, за исключением того, что катализатор представлял собой водородную форму ферриерита, который загружали в количестве примерно 96 грамм. Давление составляло от 103 кПа до 117 кПа, а среднечасовая скорость подачи сырья составляла около 15.

Все концентрации приводятся в весовых процентах, исходя из общей массы образца, а все температуры приводятся в градусах Цельсия. Измерения проводили в моменты времени, указанные в таблице II (*напр.*, 2 часа, 12 часов, 24 часа, 31 час или 39 часов).

Таблица II

Время измерения		2 час	12 час	24 час	31 час	39 час
Температура на входе		251	319	371	372	371
Компоненты	Первоначальная концентрация	Концентрация во время измерения				
Метан	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Этан	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Этилен	1,17	0,60	0,72	0,55	0,80	0,84
Пропан	0,00	0,04	0,09	0,03	0,02	0,01
Пропилен	0,15	0,19	1,25	0,81	0,70	0,57
Изобутан	0,01	0,02	0,12	0,06	0,03	0,02

n-бутан	0,09	0,47	1,22	0,86	0,72	0,55
Метилциклопропан	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,02
цис-2-бутен	29,45	26,20	14,67	18,23	20,15	23,48
транс-2-бутен	57,67	40,93	20,76	26,05	28,33	32,28
1-бутен	11,37	17,60	9,59	13,95	14,14	16,47
изобутилен	0,02	2,65	23,53	31,89	26,97	21,72
1,3-бутадиен	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Тяжелые фракции (C <sub>5</sub> <sup>+</sup> )	0,05	11,29	28,02	7,55	8,09	4,03

Следует понимать, что различные изменения, замены и варианты могут быть сделаны в настоящем документе, без отклонения от сущности и объема данного изобретения, как определено в прилагаемой формуле изобретения. Более того, объем настоящей заявки не ограничивается конкретными вариантами осуществления технологических процессов, устройств, производств, составов веществ, средств, способов и стадий, приведенных в данном описании. Обычному специалисту, сведущему в определенной области техники, легко представить из описания технологические процессы, устройства, производства, составы веществ, средства, способы и стадии, существующие в настоящее время или разработанные позже, которые выполняют по существу ту же самую функцию или дают тот же результат, что и описанные здесь соответствующие варианты осуществления. Соответственно, прилагаемая формула изобретения предполагает включение в ее объем технологических процессов, устройств, производств, составов веществ, средств, способов и стадий.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Формула изобретения:

1. Способ получения метил-трет-бутилового эфира, включающий:
  - первую стадию, включающую крекинг сырья, содержащего этан или пропан для получения этилена, и регенерирование остатков некрекированного сырья;
  - вторую стадию, включающую димеризацию этилена для получения n-бутилена;
  - третью стадию, включающую изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена;
  - необязательно, четвертую стадию, включающую окисление метана для получения метанола;
  - пятую стадию, включающую этерифицирование изобутилена вместе с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира;
  - и
  - шестую стадию, включающую улавливание метил-трет-бутилового эфира.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что вторая стадия дополнительно включает:
  - регенерирование непрореагировавшего этилена;
  - алкилирование n-бутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; и
  - регенерирование алкилатного бензина.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что вторая стадия дополнительно включает:
  - регенерирование непрореагировавшего этилена;
  - димеризацию комбинаций, по меньшей мере, трех молекул этилена для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и
  - регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что пятая стадия дополнительно содержит:

этерифицирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и

регенерирование метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом.

5. Способ по п.3, отличающийся тем, что третья стадия дополнительно содержит:

регенерирование непрореагировавшего *n*-бутилена;

изомеризацию олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и

регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что пятая стадия дополнительно содержит:

этерифицирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения изомеризированного метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и

регенерирование изомеризированного метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что третья стадия дополнительно содержит:

регенерирование непрореагировавшего *n*-бутилена;

алкилирование изобутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; и

регенерирование алкилатного бензина.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что, необязательно, четвертая стадия дополнительно содержит:

регенерирование непрореагировавшего метана;

9. Способ получения метил-трет-бутилового эфира, включающий:

необязательно, первую стадию, включающую крекинг сырья, содержащего этан или пропан для получения этилена, и регенерирование остатков некрекированного сырья;

вторую стадию, включающую димеризацию этилена для получения n-бутилена;

регенерирование непрореагировавшего этилена;

алкилирование n-бутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина;

регенерирование алкилатного бензина;

димеризацию комбинаций, по меньшей мере, трех молекул этилена для получения олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и

регенерирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом;

третью стадию, включающую изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена;

регенерирование непрореагировавшего n-бутилена;

алкилирование изобутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина;

регенерирование алкилатного бензина;

изомеризацию олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и

регенерирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом;

необязательно, четвертую стадию, включающую окисление метана для получения метанола, и регенерирование непрореагировавшего метана;

пятую стадию, включающую этерифицирование изобутилена с метанолом для получения метил-трет-бутилового эфира;

этерифицирование олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом;

регенерирование метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом;

этерифицирование изомеризированного олигомера этилена с более высоким молекулярным весом вместе с метанолом для получения изомеризированного метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и

регенерирование изомеризированного метилового эфира на основе олигомера этилена с более высоким молекулярным весом; и

шестую стадию, включающую улавливание метил-трет-бутилового эфира.

10. Способ получения алкилатного бензина, включающий:

крекинг сырья, содержащего этан или пропан для получения этилена;

димеризацию этилена для получения n-бутилена;

изомеризацию n-бутилена для получения изобутилена;

алкилирование n-бутилена с изобутаном для получения алкилатного бензина; и

регенерирование алкилатного бензина.

11. Способ по п.10 отличающийся тем, что крекинг сырья, содержащего этан или пропан для получения этилена, дополнительно включает регенерирование остатков некрекированного сырья.

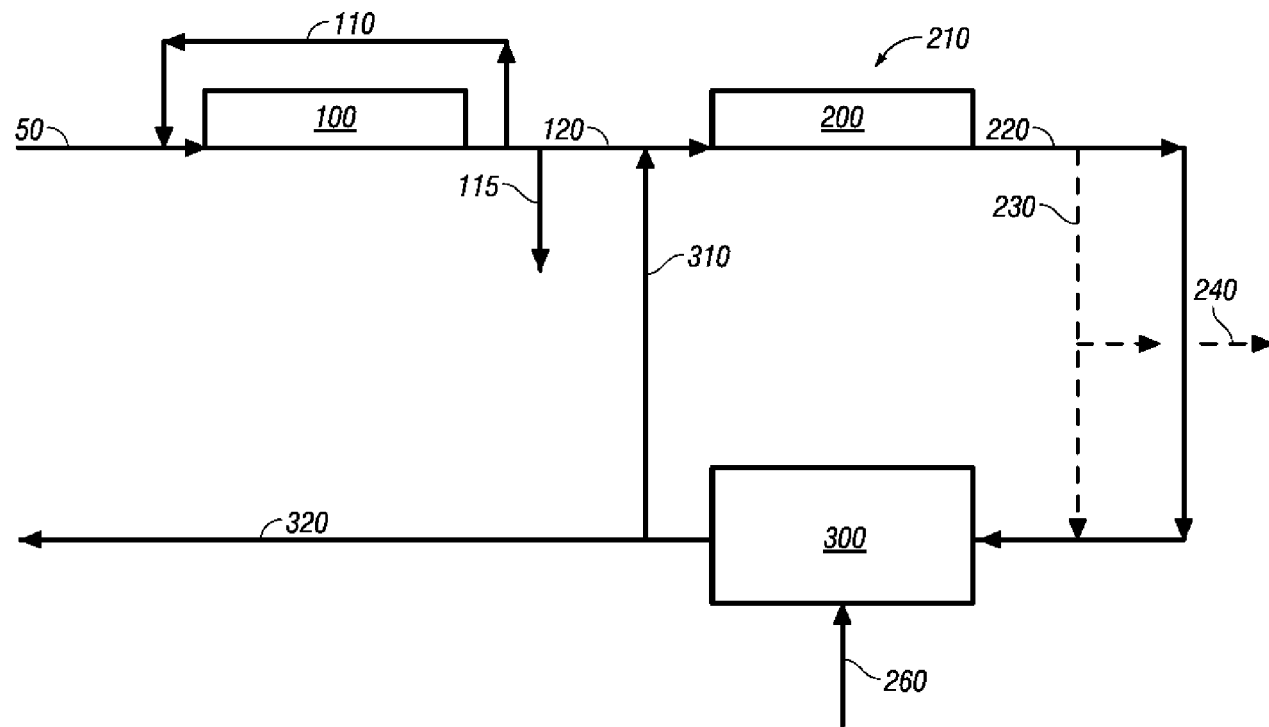


РИС. 1

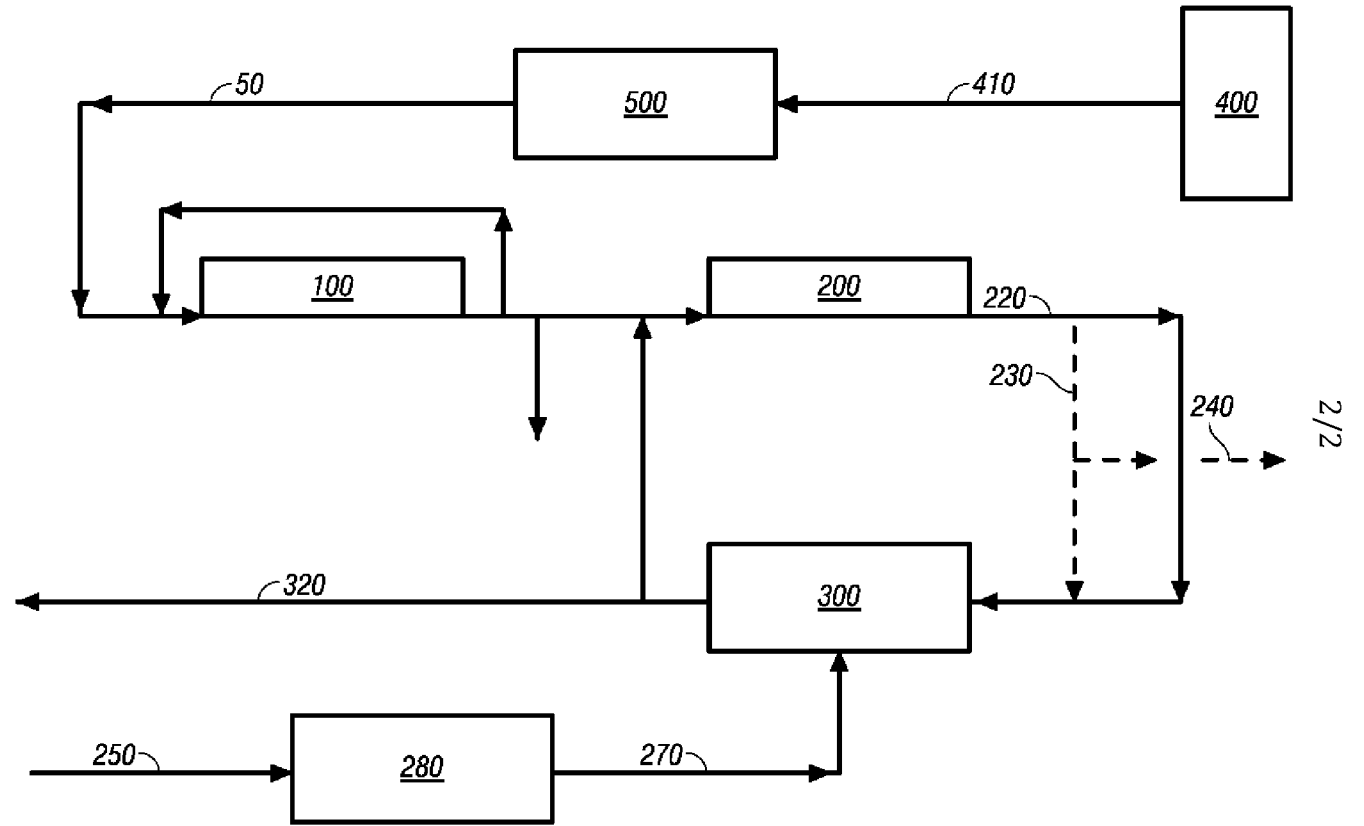


РИС. 2