



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0049729

(51)^{2022.01} C07C 2/08; C07C 7/08; C07C 11/02

(13) B

(21) 1-2023-00462

(22) 29/06/2021

(86) PCT/US2021/039595 29/06/2021

(87) WO 2022/006092 06/01/2022

(30) 63/045,658 29/06/2020 US

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/07/2023 424A

(73) LUMMUS TECHNOLOGY LLC (US)

5825 North Sam Houston, Parkway West, Suite 600, Houston, Texas 77086, United States of America

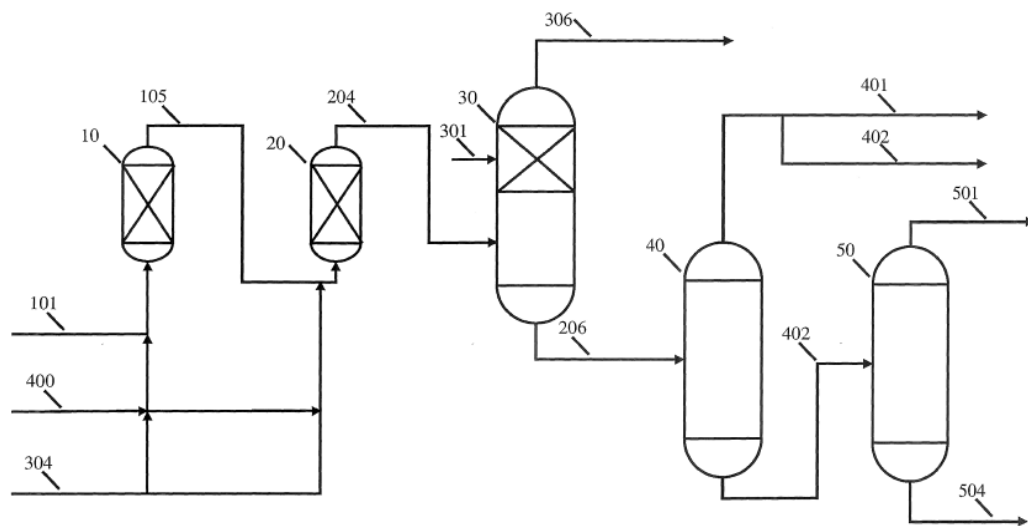
(72) Rosette BARIAS (US); Liang CHEN (US); Michael Jon SCOTT (US).

(74) Công ty cổ phần tư vấn Trung Thực (TRUNG THUC.,JSC)

(54) QUY TRÌNH ĐIME HOÁ CÁC OLEFIN VÀ/HOẶC CÁC ISOOLEFIN VÀ HỆ THỐNG ĐIME HOÁ CHỌN LỌC CÁC OLEFIN VÀ/HOẶC CÁC ISOOLEFIN

(21) 1-2023-00462

(57) Sáng chế đề xuất quy trình đime hóa các olefin và/hoặc các isoolefin và hệ thống đime hóa chọn lọc các olefin và/hoặc các isoolefin, như isobuten hoặc isopentan, hoặc hỗn hợp của chúng, quy trình này có thể được thực hiện trong hệ thống bao gồm một loạt bình phản ứng tầng cố định và bình phản ứng chung cất xúc tác. Hệ thống có thể vận chuyển các dòng thải của bình phản ứng tầng cố định, mà không tách thành phần, đến bình phản ứng tiếp sau. Đã thấy rằng mức độ chọn lọc cao đối với đime có thể đạt được mặc dù tách trung gian sản phẩm mong muốn ra khỏi các thành phần không phản ứng giữa các bình phản ứng không được thực hiện. Ngoài ra, sáng chế theo các phương án của nó còn đề xuất cách sử dụng cột có vách phân chia để thu hồi sản phẩm đime có độ tinh khiết cao, làm giảm số lượng bộ phận và kích cỡ phân xưởng.



Hình 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc đime hóa các isoolefin, như isobuten hoặc isopentan, hoặc hỗn hợp của chúng. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình đime hóa các olefin và/hoặc các isoolefin và hệ thống để đime hóa chọn lọc các olefin và/hoặc các isoolefin

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Để đáp ứng các nhu cầu pha trộn nhiên liệu, như xếp loại chỉ số octan hoặc yêu cầu về áp suất hơi, các phân tử olefin nhỏ hơn có thể được nâng cấp để tạo ra các phân tử mạch dài hơn. Theo cách khác, các phân tử olefin nhỏ hơn có thể được ete hóa nhằm để tăng hàm lượng oxy của phân tử và hỗn hợp nhiên liệu tạo ra.

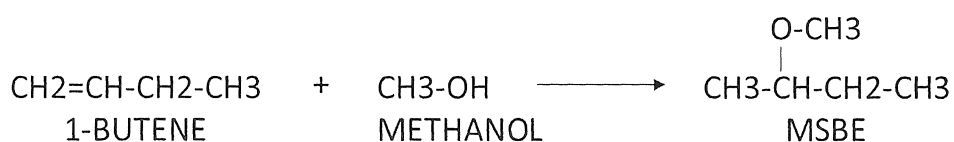
Phương pháp thường được áp dụng để nâng cấp các phân tử olefin nhỏ hơn, như C₂ đến C₅ olefin, là phản ứng oligome hóa. Isobuten là quan trọng về mặt thương mại trong nhiều ứng dụng. Ví dụ, isobuten là một trong số các đồng monome ở cao su butyl. Isobuten cũng có thể được oligome hóa để tạo ra các hợp chất mà có thể được dùng làm nguyên liệu hóa học cơ bản để phản ứng tiếp hoặc trong việc pha trộn xăng. Diisobuten, đime isobuten, có giá trị thương mại đặc biệt ở một vài ứng dụng. Ví dụ, diisobuten có thể được dùng làm nguyên liệu cơ bản cho alkyl hóa hoặc làm chất trung gian cho quy trình điều chế các chất tẩy rửa. Diisobuten cũng có thể được hydro hóa thành isooctan (2,2,4-tri-metyl pentan) tinh khiết mà rất được ưu tiên trong việc pha trộn xăng.

Các phản ứng oligome hóa bao gồm việc cho olefin tiếp xúc với chất xúc tác để tạo ra phân tử mạch dài hơn. Oligome có thể gồm hai hoặc nhiều phân tử olefin cấu thành. Ví dụ, đime hóa là một loại phản ứng oligome hóa mà bị giới hạn ở việc tổ hợp chỉ hai phân tử olefin. Nếu olefin nạp chỉ gồm một loại olefin, sản phẩm đime được tạo ra. Nếu olefin nạp gồm hai hoặc nhiều olefin khác nhau hoặc các chất đồng phân olefin, sản phẩm đồng đime cũng có thể được hình thành.

Cụ thể, việc đime hóa C₄ olefin được áp dụng rộng rãi để tạo ra isoocten, là chất trung gian mà có thể được hydro hóa để tạo ra isooctan, chất phụ gia để pha trộn xăng giá trị cao. Một số phản ứng tiêu biểu đime hóa olefin được thể hiện dưới đây:

theo hai cách chính. Trước hết, nó làm giảm hiệu suất của đime C₈ sản phẩm đích, do đó làm tăng nguyên liệu cơ bản cho bình phản ứng đime hóa và chi phí vận hành. Thứ hai, nó có thể yêu cầu các chi phí bổ sung liên quan đến việc tách và loại bỏ các đồng đime C₈ ra khỏi sản phẩm đime C₈.

Các chất phụ gia cho phản ứng oligome hóa, như chất điều tiết phản ứng, cũng có thể tham gia vào các phản ứng phụ không mong muốn với olefin hoặc với sản phẩm đime hóa. Chất điều tiết thường được bổ sung vào phản ứng oligome hóa để làm tăng mức độ chọn lọc của đime bằng cách giới hạn mức độ phản ứng oligome hóa đến công đoạn đime. Các chất điều tiết thích hợp bao gồm các chất xử lý bằng oxy, như nước, rượu bậc một, rượu bậc hai và rượu bậc ba và các ete. Tuy nhiên, để cân bằng nhằm đạt được mức độ chọn lọc đime cao, một phần chất điều tiết có thể phản ứng với olefin hoặc sản phẩm đime hóa để tạo ra chất nặng xử lý bằng oxy, ví dụ, MSBE. Phản ứng tiêu biểu của olefin với chất điều tiết để tạo ra chất nặng xử lý bằng oxy được thể hiện dưới đây:



Tương tự như các loại phản ứng phụ khác, phản ứng của chất điều tiết để tạo ra chất nặng xử lý bằng oxy, như MSBE, cũng có thể làm giảm năng suất của sản phẩm đime C₈ và đòi hỏi chi phí tách bổ sung để duy trì độ tinh khiết mong muốn của sản phẩm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế, theo các phương án của nó, đề xuất quy trình đime hóa olefin và/hoặc isoolefin. Các quy trình này có thể bao gồm việc nạp chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy và nạp hydrocacbon hỗn hợp vào bình phản ứng tầng cố định chứa chất xúc tác oligome hóa. Theo một số phương án, phần nạp hydrocacbon hỗn hợp này có thể bao gồm isobuten và tùy ý một hoặc nhiều isobutan, n-butan, 1-buten, và 2-buten. Trong bình phản ứng tầng cố định, quy trình có thể bao gồm việc cho isobuten phản ứng trong điều kiện oligome hóa để tạo ra dòng thải phản ứng chứa chất cải biến phản ứng, đime isobuten, isobuten không phản ứng, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy tạo ra được, cũng như isobutan, n-butan, 1-buten, và 2-buten bất kỳ không phản ứng. Sau khi thu hồi dòng thải, và không tách thành phần, quy trình này bao gồm việc nạp dòng thải phản ứng vào bình phản ứng tầng cố định thứ hai chứa chất xúc tác oligome hóa và cho isobuten phản ứng trong bình

phản ứng tầng cố định thứ hai trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra thêm đime isobuten, thu hồi dòng thải phản ứng thứ hai chứa chất cải biến phản ứng, đime isobuten, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy tạo ra được, cũng như isobutan, n-butan, 1-buten, và 2-buten bất kỳ không phản ứng. Sau bước thu hồi dòng thải phản ứng thứ hai, và không tách thành phần trung gian, quy trình này bao gồm việc nạp dòng thải phản ứng thứ hai vào bình phản ứng chung cất xúc tác có vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác oligome hóa. Đồng thời trong bình phản ứng chung cất xúc tác, quy trình này bao gồm: cho isobuten không phản ứng phản ứng trong dòng thải phản ứng thứ hai để tạo ra thêm đime isobuten; tách các đime và các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy, thu hồi được ở dạng phân đoạn đáy, từ isobutan, n-butan, và isobuten không phản ứng, 1-buten, và 2-buten, thu hồi được ở dạng phân đoạn phía trên.

Theo khía cạnh khác, sáng chế, theo các phương án của nó, đề xuất quy trình đime hóa olefin và/hoặc isoolefin. Các quy trình này có thể bao gồm việc nạp chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy và nạp hydrocacbon hỗn hợp vào bình phản ứng tầng cố định chứa chất xúc tác oligome hóa. Theo một số phương án, phần nạp hydrocacbon hỗn hợp này có thể bao gồm C₄ hydrocacbon, C₅ hydrocacbon, hoặc hỗn hợp gồm C₄ và C₅ hydrocacbon. Từng hydrocacbon hỗn hợp này có thể lần lượt bao gồm isoolefin, n-olefin, isoparafin và n-parafin. Trong bình phản ứng tầng cố định, quy trình này có thể bao gồm việc cho các isoolefin phản ứng trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra dòng thải phản ứng chứa chất cải biến phản ứng, đime isoolefin, isoolefin không phản ứng, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy được tạo ra, cũng như isoparafin, n-parafin, và n-olefin bất kỳ không phản ứng. Sau khi thu hồi dòng thải, và không tách thành phần, quy trình này bao gồm việc nạp dòng thải phản ứng vào bình phản ứng tầng cố định thứ hai chứa chất xúc tác oligome hóa và cho các isoolefin phản ứng trong bình phản ứng tầng cố định thứ hai trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra thêm đime isoolefin, thu hồi dòng thải phản ứng thứ hai chứa chất cải biến phản ứng, đime isoolefin, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy tạo ra được, cũng như isoparafin, n-parafin, và n-olefin bất kỳ không phản ứng. Sau khi thu hồi dòng thải phản ứng thứ hai, và không tách thành phần trung gian, quy trình này bao gồm việc nạp dòng thải phản ứng thứ hai vào bình phản ứng chung cất xúc tác có vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác oligome hóa. Đồng thời trong bình phản ứng chung cất xúc tác, quy trình này bao gồm: cho các isoolefin không phản ứng phản ứng trong dòng thải phản ứng thứ hai để tạo ra thêm đime isoolefin; tách các đime và các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở

hiệt độ cao xử lý bằng oxy, thu hồi được ở dạng phân đoạn đáy, ra khỏi isoparafin, n-parafin, và isoolefin và n-olefin bất kỳ không phản ứng, thu hồi được ở dạng phân đoạn phía trên.

Theo một số phương án, chất xúc tác oligome hóa chứa trong mỗi bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác axit sulfonic. Theo các phương án khác, chất xúc tác oligome hóa chứa trong mỗi bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác axit phosphoric.

Chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy được dùng ở một số phương án được chọn từ nhóm bao gồm metanol, etanol, propanol, isopropanol, và hỗn hợp của chúng. Theo các phương án khác, nước hoặc rượu C₄, như isobutanol hoặc tert-butanol, có thể được dùng thêm hoặc theo cách khác làm chất cải biến phản ứng.

Phân đoạn đáy thu hồi được từ bình phản ứng chung cất xúc tác theo phương án khác nhau có thể bao gồm chất cải biến phản ứng và trime isobuten. Quy trình này có thể còn bao gồm việc tách phân đoạn đáy trong cột chưng cất chia thành để thu hồi phân đoạn trên, phân đoạn rút cạnh chứa các đime isobuten, và phân đoạn đáy chứa các trime isobuten. Theo một số phương án, phân đoạn rút cạnh chứa nhiều hơn 95% trọng lượng đime isobuten.

Sáng chế theo các phương án khác nhau còn đề xuất việc thu hồi và tái sử dụng chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy và/hoặc sản phẩm phụ của phản ứng đã được oxy hóa làm chất cải biến phản ứng trong một hoặc nhiều bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và bình phản ứng chung cất xúc tác.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế, theo các phương án của nó, đề xuất các hệ thống đime hóa chọn lọc các olefin và/hoặc các isoolefin. Các hệ thống bao gồm dòng nạp để vận chuyển chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy từ hệ thống cung cấp chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy. Các hệ thống còn bao gồm dòng nạp để vận chuyển phần nạp hydrocacbon hỗn hợp từ hệ thống cung cấp hydrocacbon hỗn hợp. Các hệ thống cung cấp theo sáng chế có thể bao gồm các thùng bảo quản hoặc các cụm xử lý trước để tạo ra các phần nạp này, cũng như bơm, van, và các thiết bị liên kết khác. Phần nạp hydrocacbon hỗn hợp T có thể bao gồm C₄ hydrocacbon, C₅ hydrocacbon, hoặc hỗn hợp gồm C₄ và C₅ hydrocacbon, hydrocacbon hỗn hợp này được sử dụng bao gồm isoolefin, n-olefin, isoparafin và n-parafin. Hệ thống còn bao gồm bình phản ứng tầng cố định chứa chất xúc tác oligome hóa, bình phản ứng tầng cố định được tạo cấu hình để nhận phần nạp hydrocacbon hỗn hợp này và chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy và để phản ứng isoolefin trong bình phản ứng tầng cố định trong các điều kiện oligome hóa

để tạo ra dòng thải phản ứng chứa chất cải biến phản ứng, dime isoolefin, isoolefin không phản ứng, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy tạo ra được, cũng như isoparafin, n-parafin, và n-olefin bất kỳ không phản ứng. Đường dòng được bố trí để vận chuyển dòng thải phản ứng, mà không tách thành phần trung gian, từ bình phản ứng tầng cố định đến bình phản ứng tầng cố định thứ hai chứa chất xúc tác oligome hóa, bình phản ứng tầng cố định thứ hai được tạo cấu hình để phản ứng isoolefin không phản ứng trong bình phản ứng tầng cố định thứ hai trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra thêm dime isoolefin, và để tạo ra dòng thải phản ứng thứ hai chứa chất cải biến phản ứng, dime isoolefin, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy được tạo ra, cũng như isoparafin, n-parafin, và n-olefin bất kỳ không phản ứng. Hệ thống còn bao gồm đường dòng để vận chuyển, mà không tách thành phần, dòng thải phản ứng thứ hai từ bình phản ứng tầng cố định thứ hai đến bình phản ứng chung cất xúc tác có vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác oligome hóa, bình phản ứng chung cất xúc tác được định hình để đồng thời: cho các isoolefin không phản ứng phản ứng trong dòng thải phản ứng thứ hai để tạo ra thêm dime isoolefin; tách các dime và các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy, thu hồi được ở dạng phân đoạn đáy, từ isoparafin, n-parafin, và isoolefin và n-olefin bất kỳ không phản ứng, thu hồi được ở dạng phân đoạn phía trên.

Chất xúc tác oligome hóa chứa trong từng bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và vùng chung cất có hoạt tính phản ứng của hệ thống theo phương án có thể bao gồm chất xúc tác axit sulfonic. Chất xúc tác oligome hóa chứa trong từng bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và vùng chung cất có hoạt tính phản ứng của các hệ thống theo phương án khác có thể bao gồm chất xúc tác axit phosphoric.

Theo các phương án, nếu phân đoạn đáy còn chứa chất cải biến phản ứng và isoolefin trime, thì hệ thống có thể còn bao gồm cột chưng cất tường phân chia để tách phân đoạn đáy và để thu hồi phân đoạn trên, phân đoạn rút cạnh chứa dime isoolefin, và phân đoạn đáy chứa isoolefin trime.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ quy trình đơn giản hóa của hệ thống dime hóa và/hoặc oligome hóa olefin theo các phương án trong bản mô tả này.

Hình 2 là sơ đồ quy trình đơn giản hóa của hệ thống dime hóa và/hoặc oligome hóa olefin theo các phương án trong bản mô tả này.

Hình 3 là sơ đồ quy trình đơn giản hóa của hệ thống đime hóa và/hoặc oligome hóa olefin theo các phương án trong bản mô tả này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nói chung, các phương án theo sáng chế liên quan đến việc đime hóa và/hoặc oligome hóa olefin. Theo các phương án nhất định theo sáng chế, các C₄ olefin, như 1-buten, 2-buten, và/hoặc isobutylen, trải qua quá trình đime hóa hoặc oligome hóa có kiểm soát trong cấu hình loạt bình phản ứng, mà một phần của nó bao gồm hệ thống bình phản ứng chung cất xúc tác, nơi phản ứng được thực hiện khi có chất xử lý bằng oxy, như rượu, ở điều kiện vừa phải.

Như được dùng trong các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này, “hệ thống bình phản ứng chung cất xúc tác” và các thuật ngữ tương tự được dùng để chỉ hệ thống đồng thời hoặc cùng lúc cho phản ứng các hợp chất và tách các chất phản ứng này và các sản phẩm bằng cách sử dụng chung cất phân đoạn. Theo một số phương án, hệ thống bình phản ứng chung cất xúc tác có thể bao gồm bình phản ứng cột chung cất xúc tác thông thường, khi phản ứng và chung cất đồng thời xảy ra ở điều kiện nhiệt độ sôi. Theo các phương án khác, hệ thống bình phản ứng chung cất xúc tác có thể bao gồm cột chung cất kết hợp với ít nhất là một bình phản ứng phụ, trong đó bình phản ứng phụ có thể được vận hành như bình phản ứng pha lỏng hoặc bình phản ứng ở nhiệt độ sôi. Cả hai hệ thống bình phản ứng chung cất xúc tác đã bộc lộ đều có thể được ưu tiên hơn so với phản ứng pha lỏng thông thường được tiếp nối bởi các bước tách, bình phản ứng cột chung cất xúc tác có thể có các ưu điểm về số mẫu giảm, chi phí vốn giảm, năng suất chất xúc tác tính theo mỗi pao chất xúc tác tăng, loại bỏ nhiệt hữu hiệu (nhiệt của phản ứng có thể được hấp thụ vào nhiệt hóa hơi của hỗn hợp), và điện thế để dịch chuyển cân bằng. Các cột chung cất vách phân chia, khi ít nhất là một đoạn của cột vách phân chia chứa cấu trúc chung cất xúc tác, cũng có thể được sử dụng, và được xem “hệ thống bình phản ứng chung cất xúc tác” trong bản mô tả này.

Phần nạp hydrocacbon vào (các) bình phản ứng có thể bao gồm dòng isoolefin đã được tinh chế, như dòng nạp chứa, isobuten, isoamylen, hoặc hỗn hợp của chúng. Theo các phương án khác, phần nạp hydrocacbon vào (các) bình phản ứng có thể bao gồm dòng n-olefin đã được tinh chế, như dòng nạp chứa 1-buten, 2-buten, 1-penten, 2-penten, hoặc hỗn hợp của chúng. Theo các phương án khác, các phần nạp hydrocacbon có thể bao gồm phần cất đầu mỏ nhẹ C₄-C₅, C₄ hoặc C₅. Khi có mặt trong hỗn hợp, các olefin bậc ba, như isobuten và isoamylen, có hoạt tính phản ứng mạnh hơn các chất đồng phân olefin thường và được ưu tiên phản ứng (được đime hóa, được oligome hóa, hoặc được ete hóa). Các alkan và các isoalkan ở phần cất

dầu mỏ nhẹ C_4 đến C_5 có thể bao gồm n-butan, n-pentan, isobutan, isopentan hoặc hỗn hợp của chúng, mà có thể hoạt động như chất pha loãng trong các bình phản ứng.

Theo một số phương án, dòng hydrocacbon chứa C_4 , như phần cất dầu mỏ C_4 , phần cất dầu mỏ C_4 - C_5 , hoặc phần cất dầu mỏ C_4 - C_6 có thể được nạp vào bình phản ứng để đồng phân hóa hydro đối với 1-buten đến 2-buten, nhờ đó cho phép tách isobuten khỏi olefin 2-buten mạch thẳng, tạo nên hỗn hợp giàu isobuten, nếu muốn. Việc đồng phân hóa hydro có thể được thực hiện trong bình phản ứng tầng cố định cũng như trong hệ thống phản ứng chung cất xúc tác. Ví dụ, theo một số phương án, phần nạp chứa 1-buten, 2-buten, isobuten, n-butan, và isobutan có thể được nạp vào hệ thống phản ứng chung cất xúc tác chứa ít nhất là một tầng chất xúc tác đồng phân hóa hydro để đồng phân hóa hydro đồng thời 1-buten thành 2-buten và cất phân đoạn isobutan và isobuten, thu hồi được ở dạng phân đoạn phía trên, từ hydrocacbon nặng hơn trong dòng nạp, kể cả n-butan và 2-buten, thu hồi được ở dạng phân đoạn đáy. Vị trí của phần nạp và chất xúc tác có thể được định vị để cho 1-buten ưu tiên tiếp xúc với chất xúc tác đồng phân hóa hydro. Ví dụ, hydrocacbon có thể được nạp vào vị trí dưới chất xúc tác đồng phân hóa hydro, cho phép 1-buten chung cất vào tầng chất xúc tác trong quá trình chưng cất 2-buten xuôi theo cột, ra khỏi tầng chất xúc tác. Theo các phương án khác, dòng thải chất đồng phân hóa hydro ra khỏi bình phản ứng tầng cố định có thể được nạp vào cột chưng cất thông thường để tạo nên phân đoạn trên và phân đoạn đáy tương tự.

Phân đoạn đáy thu được, bao gồm 2-buten và n-butan, có thể là nghèo 1-buten, isobutan, và isobuten. Ví dụ, tùy theo mức độ nghiêm ngặt của các điều kiện chưng cất được áp dụng, phân đoạn đáy có thể chứa ít hơn 1 phần trăm tổng trọng lượng là 1-buten, isobutan, và isobuten; ít hơn 0,5 phần trăm tổng trọng lượng theo các phương án khác; ít hơn 0,1 phần trăm tổng trọng lượng ở các phương án khác; và ít hơn 500ppm tổng theo các phương án khác nữa.

Phân đoạn trên, bao gồm isobuten và isobutan còn có thể chứa một chút 1-buten không phản ứng. Theo một số phương án, phân đoạn trên có thể chứa ít hơn 1000ppm 1-buten; ít hơn 500ppm ở các phương án khác; ít hơn 250ppm ở các phương án khác; ít hơn 100ppm ở các phương án khác; và ít hơn 50ppm ở các phương án khác nữa.

Tiếp theo, phân đoạn phía trên có thể được cho phản ứng để tạo ra các sản phẩm mong muốn của phản ứng dimer hóa và/hoặc oligomer hóa, như C_8 đến C_{16} hydrocacbon, trong số nhiều loại khác, theo các phương án trong bản mô tả này.

Dù việc xử lý sơ bộ phần nạp để tạo ra hay không phân đoạn olefin mong muốn, như phần nạp isobutylene đã được tinh chế, các quy trình được bộc lộ trong bản mô tả này có thể bao gồm số lượng bình phản ứng bất kỳ, kể cả hệ thống bình phản ứng chung cất xúc tác, cả loại

chảy lên và chảy xuống. Việc sử dụng hệ thống bình phản ứng chung cất xúc tác có thể ngăn ngừa kết vảy và độc tố là chất xúc tác nặng ở phần nạp hình thành lên ở (các) vùng phản ứng. Ngoài ra, dòng hồi lưu sạch có thể liên tục rửa cấu trúc chung cất xúc tác ở vùng phản ứng. Các yếu tố này kết hợp để kéo dài thời gian sử dụng chất xúc tác. Nhiệt của phản ứng làm bay hơi chất lỏng và hơi thu được được ngưng tụ ở bộ ngưng tụ phía trên để tạo ra thêm hồi lưu.

Các bình phản ứng khác hữu dụng theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này có thể bao gồm bình phản ứng tầng cố định thông thường, bình phản ứng ở nhiệt độ sôi, và bình phản ứng dòng thải theo xung nhịp, trong đó dòng thải chất phản ứng và dòng thải sản phẩm có thể là cùng chiều hoặc ngược chiều. Bình phản ứng ở nhiệt độ sôi và bình phản ứng dòng thải theo xung nhịp còn có thể rửa liên tục chất xúc tác ngoài việc bắt ít nhất phần nhiệt của phản ứng thông qua làm bay hơi, cho phép biên dạng nhiệt độ của bình phản ứng tốt hơn so với bình phản ứng tầng cố định thông thường. Các bình phản ứng hữu dụng theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này có thể được dùng làm bình phản ứng đứng riêng hoặc có thể được sử dụng kết hợp với một hoặc nhiều bình phản ứng cùng loại hoặc khác loại.

Loại bình phản ứng bất kỳ có thể được sử dụng để thực hiện các phản ứng được bộc lộ trong bản mô tả này. Các ví dụ về các bình phản ứng thích hợp để thực hiện các phản ứng bao gồm các phản ứng olefin và/hoặc isoolefin theo sáng chế, theo các phương án của nó, có thể bao gồm bình phản ứng cột chưng cất, bình phản ứng cột chưng cất có vách được chia, bình phản ứng tầng cố định hình ống thông thường, bình phản ứng cột bọt, bình phản ứng huyền phù đặc có lắp hoặc không lắp cột chưng cất, bình phản ứng dòng thải theo xung nhịp, cột chưng cất xúc tác, trong đó các chất xúc tác huyền phù đặc rắn chảy xuống xuôi theo cột, hoặc tổ hợp bất kỳ của các bình phản ứng này. Các hệ thống gồm nhiều bình phản ứng hữu dụng theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này có thể bao gồm nhiều bình phản ứng liên tiếp nhau và/hoặc nhiều bình phản ứng song song. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ nhận thấy rằng các loại bình phản ứng khác cũng có thể được sử dụng.

Các bình phản ứng hữu dụng theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này có thể bao gồm thiết bị vật lý bất kỳ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều thiết bị, kể cả các bình phản ứng và các hệ thống bình phản ứng như nêu trên. (Các) bình phản ứng có thể bao gồm các thiết bị đa dạng bên trong để tách hơi-lỏng và luân chuyển hơi/lỏng. Các vùng phản ứng bên trong (các) bình phản ứng có thể bao gồm cấu trúc và/hoặc bao gói “dễ thấm nước”. Cấu trúc và bao gói dễ thấm nước hữu dụng theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này có thể bao gồm các cấu trúc chưng cất đa dạng và nguyên liệu bao gói, mà có thể có tính xúc tác hoặc không có tính xúc tác. Cấu trúc và bao gói dễ thấm nước thích hợp có thể bao gồm, ví dụ, bao gói chưng

cát ngẫu nhiên hoặc bị thải mà: bao gói bị thải trở về mặt xúc tác mà chứa phân đoạn rộng cao hơn và duy trì diện tích bề mặt tương đối rộng, như, Berl Saddles (gốm sứ), Raschig Rings (gốm sứ), Raschig Rings (thép), Pall Rings (kim loại), Pall Rings (chất dẻo, ví dụ polypropylen) và các loại tương tự. Monoliths, mà là các cấu trúc chứa nhiều, rãnh đứng độc lập và có thể được tạo cấu trúc từ nguyên liệu đa dạng như chất dẻo, gốm sứ hoặc kim loại, trong đó các rãnh này thường là hình vuông, cũng là các cấu trúc dễ thấm nước thích hợp. Các dạng hình học khác cũng có thể được sử dụng.

Các nguyên liệu khác mà thúc đẩy sự phân bố của chất lỏng và hơi cũng có thể được sử dụng, bao gồm thiết bị loại bỏ sương mù, thiết bị ngăn đọng sương mù, hoặc cấu trúc khác loại dây hoặc đa sợi. Các cấu trúc đa sợi này có thể bao gồm một hoặc nhiều sợi thủy tinh, thép, Teflon, polypropylen, polyetylen, polyvinylidendiflorua (PVDF), polyeste, hoặc nguyên liệu đa dạng khác, mà có thể được kết chặt (hoặc cùng kết chặt, khi nhiều hơn một loại cấu trúc sợi hoặc dây được sử dụng), len, không là len, hoặc loại cấu trúc đa sợi bất kỳ khác. Các cấu trúc bao gồm dây đa sợi như thường được dùng trong các dịch vụ ngăn đọng sương mù, các cấu trúc bao gồm bộ phận làm bằng vải sợi thủy tinh len, và diện tích bề mặt lớn của bao gói được tạo cấu trúc từ thép không gỉ được ưu tiên.

Các hệ thống bình phản ứng theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này có thể bao gồm một hoặc nhiều vùng phản ứng. Theo một số phương án, một hoặc nhiều bình phản ứng tầng cố định có thể được dùng để thực hiện bước chuyển hóa ban đầu đối với các olefin và/hoặc các isoolefin, mà có thể tiếp theo là cột chưng cất xúc tác để hỗ trợ cho việc chuyển hóa và tách các sản phẩm phản ứng nặng hơn ra khỏi các thành phần nạp không phản ứng.

Các sản phẩm oligome chính là các đime và các trime của các olefin và/hoặc các isoolefin. Ví dụ, isobuten có thể là được oligome hóa để tạo ra olefin bậc ba C_8 hoặc C_{12} . Theo một số phương án, các oligome C_4 có 8 đến 16 nguyên tử cacbon và tương ứng với các oligome điều chế được từ C_4 olefin. Các phản ứng theo sáng chế có thể được đặt cấu hình để tăng mức độ chọn lọc đối với đime C_8 . Tương tự, khi nguyên liệu nạp C_5 được sử dụng, thì các sản phẩm oligome có thể là C_{10} , C_{15} , hoặc C_{20} olefin, và khi nguyên liệu nạp hỗn hợp được sử dụng, thì các đồng đime và các đồng trime có thể nằm trong khoảng từ C_9 đến C_{19} , chẳng hạn.

Chất điều tiết chứa oxy có thể được sử dụng để gây ảnh hưởng đối với tính chọn lọc của phản ứng oligome hóa đối với sản phẩm đime. Các chất điều tiết chứa oxy hữu dụng theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này có thể bao gồm nước cũng như rượu bậc ba và các ete. Ví dụ, chất điều tiết chứa oxy có thể bao gồm ít nhất là một trong số: nước, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, rượu butylic bậc ba, metyl butyl bậc ba ete, và etyl

butyl bậc ba ete. Các hỗn hợp gồm rượu hoặc một hoặc nhiều rượu và nước cũng có thể được sử dụng. Theo một số phương án, tỷ lệ trọng lượng giữa C_4 hỗn hợp so với các chất xử lý bằng oxy có thể nằm trong khoảng từ 5:1 đến 2:1.

Các phản ứng oligome hóa được thực hiện khi có các chất điều tiết chứa oxy có thể đồng thời tạo ra các oligome, như các đime và các trime của isoolefin hoặc n-olefin, và các sản phẩm phụ khác nhau chứa oxy tạo ra được từ phản ứng của chất điều tiết với olefin, isoolefin hoặc isoolefin oligome, như đime hoặc trime. Ví dụ, các sản phẩm phụ của quy trình oligome hóa đã được xử lý bằng oxy có thể bao gồm các ete C_5-C_{16} và các rượu C_5-C_{12} . Theo một số phương án, olefin C_4 có thể phản ứng với chất điều tiết để tạo ra các ete bậc hai, như methyl tert-butyl ete hoặc methyl sec-butyl ete, mà có thể là không mong muốn.

Việc oligome hóa olefin và isoolefin có thể được thực hiện trong pha lỏng bán phần khi có chất xúc tác nhựa cation axit theo phản ứng loại qua thẳng hoặc phản ứng chung cất xúc tác nơi có cả pha hơi và pha lỏng và phản ứng/cất phân đoạn đồng thời. Các chất xúc tác được dùng trong bình phản ứng oligome hóa theo sáng chế, theo các phương án của nó, có thể bao gồm nhựa axit, như AMBERLYST 15 (do DuPont cung cấp) hoặc các loại nhựa liên quan có nguồn gốc từ dầu và có thể bao gồm các chất xúc tác có nguồn gốc từ axit phosphoric, như các loại đã biết trong công nghiệp là các chất xúc tác SPA (axit phosphoric rắn). Các chất xúc tác axit sulfonic cũng có thể được sử dụng, như chất xúc tác lỗ to, chất xúc tác cation axit mạnh, chất xúc tác axit sulfonic trên cơ sở polystyren divinylbenzen sulfonat, trong số các chất xúc tác khác.

Theo một số phương án, các chất xúc tác nhựa có thể được thiết kế để có hoạt tính phản ứng thấp với các chất điều tiết chứa oxy. Ví dụ, việc liên kết ngang thích hợp và mức độ chức axit của chất xúc tác nhựa axit có thể gây ra hoạt tính phản ứng giảm với các chất điều tiết chứa oxy, do đó khiến nhu cầu tinh chế thấp hơn xuống để hướng đến các sản phẩm phụ xử lý bằng oxy mà có thể đạt được với các chất xúc tác có hoạt tính phản ứng xử lý bằng oxy mạnh hơn. Trên sơ đồ tiền đime hóa C_4 , các phản ứng ở tầng cố định được sắp xếp để tăng mức độ chọn lọc đối với đime C_8 , kể cả tách trung gian giữa các bình phản ứng để giảm đến mức tối thiểu phản ứng của đime C_8 để tạo ra trime ở bình phản ứng tiếp theo. Các tác giả sáng chế đã phát hiện thấy rằng thông qua các điều kiện phản ứng đime hóa phù hợp và sử dụng thích hợp chất chọn lọc hoặc chất điều tiết ở từng bình phản ứng, nhu cầu về thiết bị tách trung gian, như thiết bị khử butan, có thể là tối thiểu hoặc không cần thiết trong khi vẫn đạt được mức độ chuyển hóa olefin và/hoặc isoolefin cao. Do đó, theo một số phương án, dòng thải từ bình phản ứng thứ

nhất có thể được nạp một cách trực tiếp vào bình phản ứng thứ hai không cần tách thành phần trung gian.

Sau phản ứng ở bình phản ứng trước, như bình phản ứng tăng cô định, dòng thải từ bình phản ứng cuối cùng có thể được nạp vào bình phản ứng cột chưng cất xúc tác để tách các sản phẩm phản ứng trong khi hướng đích việc chuyển hóa tiếp isobutylene hoặc C₄ đến C₅ olefin. Theo một số phương án, bình phản ứng cột chưng cất xúc tác có thể được dùng để hướng đích việc chuyển hóa hoàn toàn các olefin và isoolefin nhẹ. Sáng chế, theo các phương án của nó, đề xuất việc tiếp tục đime hóa trong bình phản ứng cột chưng cất xúc tác.

Các đime thu được có thể được sử dụng, ví dụ, làm nguyên liệu thô để tạo ra các hóa chất khác nhau, như chất diệt cỏ và chất trừ sinh vật gây hại. Theo các phương án khác, đime có thể được nạp vào hệ thống alkyl hóa, trong đó đime có thể phân ly thành các olefin cấu thành và phản ứng với alkan để tạo ra alkylat trong khoảng sôi của xăng. Đime còn có thể được hydro hóa để tạo ra hydrocarbon thuộc phạm vi xăng, như iso-octan, iso-nonan, và các hydrocarbon khác. Theo các phương án khác nữa, dòng chứa đime có thể được dùng làm nguyên liệu trộn hydrocarbon thuộc phạm vi xăng mà không hydro hóa hoặc alkyl hóa.

Các điều kiện vận hành trong hệ thống bình phản ứng chưng cất xúc tác để đime hóa isoolefin như nêu trên có thể bao gồm nhiệt độ và áp suất đủ để a) thu hồi C₄ và/hoặc C₅ hydrocarbon không phản ứng, nước, và các thành phần nhẹ khác ở dạng phân đoạn hơi phía trên, b) cho hoạt tính phản ứng mong muốn của isoolefin trên chất xúc tác, và c) thu hồi đime ở dạng phân đoạn lỏng ở đáy. Do đó, nhiệt độ trong vùng phản ứng có thể liên quan mật thiết với áp suất, tổ hợp của chúng khiến olefin và/hoặc isoolefin và nước sôi trong vùng phản ứng. Nhiệt độ cần thiết cho nguyên liệu cấp C₅ có thể là cao hơn so với nguyên liệu cấp C₄, cũng như ở các phần của cột dưới vùng phản ứng, do đó khiến đime tách khỏi các hợp chất nạp không phản ứng.

Nhiệt độ trong cột được xác định theo nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng có mặt ở áp suất nhất định bất kỳ. Nhiệt độ ở phần dưới của cột phản ánh thành phần của nguyên liệu ở phần đó của cột, mà sẽ là cao hơn so với phần trên đầu; tức là, khi áp suất không đổi thì thay đổi về nhiệt độ biểu thị thay đổi về thành phần của cột. Để thay đổi nhiệt độ, áp suất trong cột có thể được thay đổi. Do đó, việc kiểm soát nhiệt độ ở vùng phản ứng được kiểm soát bằng áp suất và bổ sung nhiệt (các phản ứng tỏa nhiệt) chỉ khiến sôi hơn. Bằng cách tăng áp suất, nhiệt độ cũng tăng, và ngược lại. Mặc dù bình phản ứng cột chưng cất được sử dụng, một vài trong số các olefin và/hoặc isoolefin có thể không được chuyển hóa và có thể đi ra khỏi cột theo phần phía trên đầu.

Các đime, các oligome, và các sản phẩm phụ ete bất kỳ (tùy theo rượu được sử dụng), là nguyên liệu sôi cao nhất, được loại ra khỏi bình phản ứng cột chưng cất ở dạng phân đoạn đáy. Phân đoạn phía trên có thể chứa chất điều tiết, olefin và/hoặc isoolefin không phản ứng, và chất trợ nhẹ bất kỳ chứa trong phần nạp, như butan và pentan.

Hình 1 minh họa sơ đồ quy trình đơn giản hóa của hệ thống để oligome hóa (đime hóa) olefin và/hoặc isoolefin theo các phương án được bộc lộ trong bản mô tả này. Khi được mô tả dưới đây liên quan đến phần nạp C₄ hỗn hợp, hệ thống có thể được sử dụng theo cách tương tự để xử lý phần nạp C₄/C₅ hỗn hợp hoặc phần nạp C₅ hỗn hợp.

Phần nạp hydrocacbon, như Raffinate (RAFF-1) từ quy trình tách butadien, chứa isoolefin, như isobutylene, và một hoặc nhiều isobutan, 1-buten, butadien, n-butan, và 2-buten, có thể được nạp thông qua đường dòng 101 vào bình phản ứng 10, như hệ thống phản ứng tăng cố định chứa chất xúc tác thích hợp đối với các phản ứng oligome hóa. Theo một số phương án, butadien trong nguyên liệu cấp có thể bị giới hạn đến bé hơn 3000ppm thông qua quy trình trước như quy trình hydro hóa. Chất điều tiết phản ứng, như một hoặc nhiều rượu, cũng có thể được nạp vào bình phản ứng 10 thông qua đường dòng 400. Theo cách khác, và/hoặc ngoài ra, chất điều tiết bổ sung có thể được nạp vào bình phản ứng 10 thông qua đường dòng 304; chất điều tiết bổ sung này có thể đến từ hệ thống thu hồi rượu trước hoặc sau, như được minh họa trên Hình 3, chẳng hạn.

Trong bình phản ứng 10, isobuten phản ứng khi có chất xúc tác chứa trong vùng phản ứng chuyển hóa một phần isobuten và n-olefin thành oligome, kể cả đime của isobuten. Tiếp đó, dòng thải 105 ra khỏi bình phản ứng 10 có thể được kết hợp với chất điều tiết phản ứng bổ sung (ví dụ, chất xử lý bằng oxy) và được nạp vào bình phản ứng 20, còn chứa chất xúc tác thích hợp đối với các phản ứng oligome hóa. Trong bình phản ứng 20, isobuten phản ứng khi có chất xúc tác chứa trong vùng phản ứng chuyển hóa một phần isobuten để tạo ra thêm các oligome, kể cả các đime của isobuten, ngoài các loại tạo ra được trong bình phản ứng 10. Theo một số phương án, việc nạp dòng thải 105 vào bình phản ứng 20 có thể được thực hiện không có bước tách trung gian.

Tiếp đó, dòng thải 204 ra khỏi bình phản ứng 20 có thể được nạp vào cột chưng cất xúc tác 30. Nếu cần thiết hoặc mong muốn, chất điều tiết bổ sung 301 có thể được nạp một cách trực tiếp vào cột chưng cất xúc tác 30. Phần nạp của dòng thải ra khỏi bình phản ứng 30 có thể được đưa vào cột chưng cất xúc tác dưới vùng phản ứng chứa chất xúc tác thích hợp để oligome hóa. Các sản phẩm phản ứng nặng có thể chưng cất theo dòng thời gian, và isobuten và các thành phần nhẹ hơn lên vùng phản ứng, trong đó isobuten và/hoặc olefin khác phản ứng khi

có chất xúc tác chứa trong vùng phản ứng chuyển hóa một phần isobuten thành oligome, kể cả đime của isobuten.

Phần chưng cất phía trên đầu 306 từ bình phản ứng chưng cất xúc tác 30 có thể bao gồm C₄ không phản ứng, như n-butan, 2-buten, 1-buten, và isobutylene, cũng như rượu không phản ứng, như metanol, và được chuyển đến một hoặc nhiều quy trình tiếp sau như chiết và thu hồi rượu, alkyl hóa, đồng phân hóa, hoặc các quy trình trao đổi.

Là phản ứng phụ, chất điều tiết có thể phản ứng với một phần của ít nhất là một trong số isoolefin và 1-buten bất kỳ có mặt trong các vùng phản ứng để tạo ra các sản phẩm phụ oligome hóa đã được oxy hóa, như metyl sec-butyl ete. Đồng thời với các phản ứng oligome hóa, các oligome, kể cả đime và trime, cũng như các sản phẩm phụ phản ứng nặng chưng cất xuôi theo thời gian và có thể được thu hồi ở dạng phân đoạn đáy thông qua đường dòng 206, và isobutan và rượu bất kỳ không phản ứng, isobuten và 1-buten, nếu có mặt và không phản ứng, có thể chưng cất lên và được thu hồi thông qua đường dòng phía trên 306.

Phần đáy ở cột chưng cất xúc tác 206 có thể bao gồm đime và trime tạo ra được thông qua phản ứng trong các bình phản ứng 10, 20, 30, và có thể được dùng làm nguyên liệu thô cho các quy trình khác nhau tiếp sau. Ví dụ, phân đoạn đime thu được có thể được dùng làm nguyên liệu thô để sản xuất các hóa chất khác nhau, như các chất diệt cỏ và các chất trừ sinh vật gây hại. Theo các phương án khác, các đime có thể được nạp vào hệ thống alkyl hóa, trong đó các đime có thể phân ly thành olefin cấu thành và phản ứng với alkan để tạo ra alkylat trong khoảng sôi của xăng. Đime còn có thể được hydro hóa để tạo ra hydrocacbon thuộc phạm vi xăng, như octan, nonan, và các hydrocacbon khác. Theo các phương án khác nữa, dòng chứa đime có thể được dùng làm nguyên liệu trộn hydrocacbon thuộc phạm vi xăng không cần hydro hóa hoặc alkyl hóa.

Theo cách khác, tiếp đó các phần đáy 206 có thể được tách tiếp, nếu muốn, như ở một hoặc nhiều cột chưng cất, như các cột cất phân đoạn 40 và 50, như được minh họa trên Hình 1. Phần đáy của cột chưng cất xúc tác 206, mà bao gồm đime và trime, cũng như các chất xử lý bằng oxy có nhiệt độ sôi cao, có thể được gửi đến cột cất phân đoạn thứ nhất 40. Dòng sản phẩm phía trên 401, mà có thể bao gồm các thành phần nạp không phản ứng bất kỳ, như C₄ hoặc C₅ olefin và isoolefin, cũng như các chất trơ như butan hoặc isobutan, và các chất xử lý bằng oxy nhẹ như metanol, cũng như các ete nhẹ hơn bất kỳ tạo ra được, như MTBE và MSBE, có thể được tái tuần hoàn về bình phản ứng 10 và/hoặc 20 làm chất điều tiết xử lý bằng oxy 400. Một phần của dòng sản phẩm phía trên 401 cũng có thể được súc bằng đường dòng 402, hoặc có thể được dùng làm hỗn hợp nhiên liệu.

Dòng sản phẩm thuộc phần đáy 402, từ cột 40, mà có thể bao gồm đime và trime của isobutylen, có thể được nạp một cách trực tiếp như sản phẩm hạng xuất ra, sử dụng làm hỗn hợp nhiên liệu, được nạp vào quy trình hydro hóa sau, hoặc được cất phân đoạn tiếp, như ở cột 50. Cột 50 có thể tách sản phẩm thuộc phần đáy 402 thành dòng đime (isoocten) phía trên 501, và phân đoạn C_{12+} 504, mà bao gồm các trime và các oligome bậc cao hơn của các olefin và/hoặc các isoolefin.

Hình 1 minh họa hệ thống tách bao gồm hai chưng cất cột tạo ra đime ở dạng sản phẩm phía trên 501. Theo các phương án khác, như được minh họa trên Hình 2, một cột chưng cất có vách phân chia 60 có thể được sử dụng để tách cột chưng cất xúc tác 30 dòng sản phẩm thuộc phần đáy 206 thành dòng sản phẩm phía trên 401, dòng đime 501, và dòng chất nặng 504.

Hình 3 minh họa quy trình tương tự hệ thống trên Hình 2, bao gồm hệ thống thu hồi rượu 80, mà có thể được sử dụng để tách sản phẩm phía trên 306 từ bình phản ứng cột chưng cất thành dòng rượu quay vòng 304 và phân đoạn hydrocacbon 802 bao gồm C_4 - C_5 olefin không phản ứng, C_4 - C_5 isoolefin không phản ứng, và các chất trơ.

Như nêu trên, các phản ứng đime hóa và oligome hóa là tỏa nhiệt. Nếu cần thiết, thiết bị làm nguội giữa các công đoạn có thể được cung cấp để kiểm soát hoặc điều hòa nhiệt độ của dòng thải từ bình phản ứng 10 đang được nạp vào bình phản ứng 20.

Trong khi các hệ thống theo các Hình 1 đến 3 được minh họa là bao gồm hai bình phản ứng tầng cố định, có thể sử dụng nhiều hoặc ít bình phản ứng hơn. Theo các phương án này, việc nạp chất xử lý bằng oxy và/hoặc rượu có thể được phân đoạn nhằm đạt được mức độ chọn lọc mong muốn ở các phản ứng đime hóa và/hoặc ete hóa.

Như nêu trên, sáng chế, theo các phương án của nó, có thể sử dụng chất xúc tác axit có mức độ chọn lọc rất cao đối với việc oligome hóa. Mức độ chuyển hóa thấp hơn chất điều tiết xử lý bằng oxy thành các sản phẩm phụ nặng xử lý bằng oxy có thể là cách xử lý có lợi. Ví dụ, có ít hoặc không có chất nặng xử lý bằng oxy, như MTBE, MSBE, và các sản phẩm phụ nặng hơn xử lý bằng oxy, có thể cho phép các sản phẩm đime và oligome được sử dụng một cách trực tiếp, mà không tách tiếp thành phần sau khi thu hồi ở phần tách, dù đó là cột có vách phân chia hoặc nhiều cột chưng cất.

Theo một số phương án, ví dụ, metanol có thể được dùng làm tác nhân cải biến xử lý bằng oxy. Khi được sử dụng, metanol có thể phản ứng để tạo ra MTBE và MSBE, chẳng hạn, cũng như các amylen ete tương ứng. Metanol có thể được thu hồi ở phần phía trên từ bình phản ứng chưng cất xúc tác, và phần phía trên có thể được nạp vào vùng thu hồi rượu. Vì nước có

thể được sử dụng để tách và thu hồi metanol, nên metanol mà được tái tuần hoàn về bình phản ứng có thể chứa chút nước.

Theo một số phương án, chất điều tiết xử lý bằng oxy phản ứng có thể là hoặc có thể bao gồm rượu butylic bậc ba. Theo một số phương án, metanol tái chế có thể chứa nước, như nêu trên, mà có thể phản ứng với isobuten, ví dụ, để tạo ra rượu butylic bậc ba. Đã thấy rằng rượu butylic bậc ba tạo nên hỗn hợp đồng sôi với C_8 olefin, và do đó có thể được thu hồi với dòng sản phẩm đime. Đã thấy rằng việc sử dụng C_5 olefin ở phần nạp giúp phá vỡ hỗn hợp đồng sôi, và có thể cho phép thu hồi sạch hơn các sản phẩm đime khi áp dụng cách rút bên cạnh, như được minh họa trên Hình 2 và Hình 3.

Theo các phương án với chất xúc tác có mức độ chọn lọc cao / hoạt tính phản ứng xử lý bằng oxy thấp, đã phát hiện thấy rằng rượu butylic bậc ba có thể có ít đến không có hoạt tính phản ứng với olefin và isoolefin. Theo các phương án này, phần thu hồi rượu có thể được bỏ qua từ quy trình này, vì chất xử lý bằng oxy thu hồi được ở phần phía trên từ cột vách phân chia có thể được tái tuần hoàn về các bình phản ứng để sử dụng tiếp làm chất điều tiết phản ứng.

Etanol, khi được sử dụng, có thể được thu hồi ở cả phần phía trên và phần đáy từ cột chưng cất xúc tác. Do đó, phần thu hồi rượu khi sử dụng etanol có thể được mong muốn.

Propanol và isopropanol cũng được thấy có ít đến không có hoạt tính phản ứng so trên chất xúc tác có mức độ chọn lọc cao/hoạt tính phản ứng xử lý bằng oxy thấp. Theo các phương án này, rượu C_3 có thể được thu hồi ở phần đáy của bình phản ứng chưng cất xúc tác và tiếp đó có thể được thu hồi ở phần phía trên của cột chưng cất thứ nhất hoặc ở phần phía trên của cột chưng cất vách phân chia. Theo các phương án này, rượu có thể được thu hồi ở phần phía trên của cột chưng cất có vách được chia và có thể được tái tuần hoàn về các bình phản ứng để sử dụng tiếp làm chất điều tiết phản ứng.

Khi chất điều tiết nặng hơn (chẳng hạn propanol, isopropanol, rượu butylic bậc ba) được sử dụng, thì phần phía trên từ cột chưng cất xúc tác có thể chỉ bao gồm các thành phần nạp hydrocacbon nhẹ không phản ứng. Việc thu hồi dòng C_4 không chứa chất xử lý bằng oxy có thể cho phép dòng phía trên chưng cất xúc tác cần được thu hồi để dùng ở các quy trình tiếp sau với ít hoặc không xử lý bổ sung trước khi sử dụng, như ở vùng alkyl hóa để chuyển hóa isobutan thành octan, trong số các ứng dụng có khả năng tiếp sau khác mà có thể được dự tính một cách dễ dàng.

Như đã nêu trên, theo một số phương án, các chất xúc tác được dùng ở vùng phản ứng oligome hóa có thể được chọn để có hoạt tính phản ứng xử lý bằng oxy thấp, tạo ra ít sản phẩm phụ xử lý bằng oxy hơn. Theo cách khác, hoặc ngoài ra, chất điều tiết xử lý bằng oxy được sử

dụng có thể có hoạt tính phản ứng thấp trên chất xúc tác đã chọn. Một cách có lợi, các hệ thống và các quy trình theo sáng chế có thể sử dụng theo cách có lợi C_3 và rượu nặng hơn làm chất điều tiết phản ứng, nhờ đó giảm đến mức tối thiểu hoặc loại bỏ nhu cầu tách rượu trên dòng phía trên chưng cất xúc tác.

Như đã nêu trên, các C_4 olefin bao gồm isobutylen, buten-1 và buten-2 từ nguyên liệu cấp hydrocarbon được trộn với phân đoạn gồm rượu C_1 đến C_4 và/hoặc nước. Quy trình oligome hóa kiểm soát có thể được thực hiện bằng cách sử dụng rượu bất kỳ trong số các rượu C_1 đến C_4 và nước hoặc tổ hợp rượu và nước. Sau đó, C_4 và rượu đã trộn được chuyển sang bình phản ứng tầng cố định chứa chất xúc tác axit để oligome hóa, trong đó các phản ứng oligome hóa được kiểm soát xảy ra để tạo nên C_8 , C_{12} và C_{16} olefin. Để điều hòa các phản ứng và cải thiện mức độ chọn lọc để tạo ra C_8 olefin, rượu C_1 đến C_4 và/hoặc nước hoạt động như chất điều biến hoặc chất lựa chọn. Tùy theo mức độ chuyển hóa C_4 olefin, một hoặc hai bình phản ứng được vận hành liên tiếp nhau để cải thiện mức chuyển hóa butylen tổng thể. Dòng thải ra của bình phản ứng oligome hóa nạp cột chưng cất xúc tác mà chất xúc tác oligome hóa nằm trong đó phản xúc tác. Tùy theo loại rượu, sự thu hồi rượu có thể ở phía trên hoặc đáy của phần chưng cất xúc tác. Sau đó, đáy của phần chưng cất xúc tác được chuyển đến bước cất phân đoạn bao gồm cột vách phân chia để tách rượu, chất xử lý bằng oxy và nước từ C_8 , C_{12} và C_{16} olefin. Vách phân chia trong cột có thể là lệch tâm hoặc ở giữa tùy theo lượng C_{12} và C_{16} olefin tạo được. Sau đó, phần phía trên của cột vách phân chia bao gồm hầu hết rượu thu hồi được và một vài chất xử lý bằng oxy được gửi ngược lại các bình phản ứng và chưng cất xúc tác để kiểm soát phản ứng oligome hóa. Phần cất phụ gồm C_8 olefin tinh khiết cao được lấy từ phần bên phải của cột vách phân chia; ví dụ, phần cất phụ có thể chứa nhiều hơn 90% trọng lượng C_8 olefin theo một số phương án, cao hơn 95% trọng lượng C_8 olefin theo các phương án khác, và cao hơn 98% trọng lượng C_8 olefin theo các phương án khác nữa. Trong khi phần mô tả trên đây chủ yếu liên quan đến phần cất C_4 , quy trình theo sáng chế sử dụng C_5 hoặc phân nạp C_4/C_5 hỗn hợp có thể được vận hành theo cách tương tự để tạo ra phần cất phụ có độ tinh khiết đieme tương tự. Tùy theo loại rượu, nếu rượu là loại nhẹ mà nó cất phân đoạn từ phần trên của cột chưng cất xúc tác, thì nó có thể được thu hồi bằng cách rửa đồng thời bằng nước, tiếp theo là cất phân đoạn để tách tiếp rượu. Tiếp đó, rượu thu hồi được từ bước cất phân đoạn được tái tuần hoàn về các bình phản ứng và cột chưng cất xúc tác. Rượu bù được nạp vào, nếu cần.

Một trong số các ưu điểm so với giải pháp kỹ thuật đã biết là mức độ tối thiểu tạo ra các ete (như MTBE, MSBE, ETBE, ESBE) mà khiến cho nhà máy linh hoạt hơn về yêu cầu về chất xử lý bằng oxy. Tùy theo yêu cầu của nhà máy, quy trình này có thể được thiết kế khớp với

rượu cụ thể. Ngoài ra, việc sử dụng cột chưng cất có vách chia ở bước cất phân đoạn nặng tiếp theo cũng có thể làm giảm số lượng thiết bị và không gian xưởng trình tự tháp thông thường.

Mặc dù bản mô tả này bao gồm số lượng hạn chế phương án, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, dựa vào bản mô tả này, cần hiểu rằng các phương án khác có thể được sáng tạo mà không trệch khỏi phạm vi của bản mô tả này. Do đó, phạm vi của sáng chế chỉ bị giới hạn ở các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình đime hóa các olefin và/hoặc các isoolefin, quy trình này bao gồm các bước:

nạp chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy và nạp hydrocacbon hỗn hợp vào bình phản ứng tầng cố định chứa chất xúc tác oligome hóa, phần nạp hydrocacbon hỗn hợp này chứa isobuten và tùy ý một hoặc nhiều isobutan, n-butan, 1-buten, và 2-buten;

cho isobuten phản ứng trong bình phản ứng tầng cố định trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra dòng thải phản ứng chứa chất cải biến phản ứng, các đime isobuten, isobuten không phản ứng, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy được tạo ra, cũng như isobutan, n-butan, 1-buten, và 2-buten bất kỳ không phản ứng;

nạp, mà không tách thành phần, dòng thải phản ứng vào bình phản ứng tầng cố định thứ hai chứa chất xúc tác oligome hóa;

cho isobuten không phản ứng phản ứng trong bình phản ứng tầng cố định thứ hai trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra thêm đime isobuten, thu hồi dòng thải phản ứng thứ hai chứa chất cải biến phản ứng, đime isobuten, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy được tạo ra, cũng như isobutan, n-butan, 1-buten, và 2-buten bất kỳ không phản ứng;

nạp, mà không tách thành phần, dòng thải phản ứng thứ hai vào bình phản ứng chung cất xúc tác có vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác oligome hóa;

đồng thời trong bình phản ứng chung cất xúc tác:

cho isobuten không phản ứng phản ứng dòng thải phản ứng thứ hai để tạo ra thêm đime isobuten;

tách các đime và các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy, thu hồi được ở dạng phân đoạn đáy, từ isobutan, n-butan, và isobuten bất kỳ không phản ứng, 1-buten, và 2-buten, thu hồi được ở dạng phân đoạn phía trên.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác oligome hóa chứa trong mỗi bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác axit sulfonic.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy được chọn từ nhóm bao gồm metanol, etanol, propanol, isopropanol, và hỗn hợp của chúng.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó phân đoạn đáy còn chứa chất cải biến phản ứng và trime isobuten, quy trình này còn bao gồm việc tách phân đoạn đáy trong cột chưng cất chia thành để thu hồi an phân đoạn trên, phân đoạn rút cạnh chứa đime isobuten, và phân đoạn đáy chứa trime isobuten.

5. Quy trình theo điểm 4, trong đó phân đoạn rút cạnh chứa nhiều hơn 95% trọng lượng các đime isobuten.

6. Quy trình theo điểm 4, trong đó một hoặc cả hai phân đoạn đáy từ cột chưng cất có vách được chia và phân đoạn trên từ cột chưng cất có vách được chia bao gồm các sản phẩm phụ được oxy hóa hoặc bao gồm chất cải biến phản ứng, quy trình này còn bao gồm bước:

thu hồi chất cải biến phản ứng hoặc các sản phẩm phụ được oxy hóa từ một hoặc cả hai phân đoạn đáy từ cột chưng cất có vách được chia và phân đoạn trên từ cột chưng cất vách chia; và

tái tuần hoàn tác nhân cải biến thu hồi được hoặc sản phẩm phụ đã được oxy hóa về một hoặc nhiều bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và bình phản ứng chưng cất xúc tác.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

nạp hỗn hợp C₄ hydrocacbon bao gồm isobuten, 1-buten, 2-buten, isobutan, và n-butan vào bình phản ứng đồng phân hóa hydro;

đồng phân hóa hydro 1-buten trong hỗn hợp C₄ hydrocacbon để tạo ra thêm 2-buten;

cắt phân đoạn hỗn hợp C₄ hydrocacbon để thu được phân đoạn trên chứa isobuten và isobutan và phân đoạn đáy chứa 2-buten và n-butan; và

nạp phân đoạn đáy chứa 2-buten và n-butan ở dạng phân nạp hydrocacbon hỗn hợp này vào bình phản ứng tầng cố định.

8. Quy trình đime hóa các olefin và/hoặc các isoolefin, quy trình này bao gồm các bước:

nạp chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy và nạp hydrocacbon hỗn hợp vào bình phản ứng tầng cố định chứa chất xúc tác oligome hóa, phân nạp hydrocacbon hỗn hợp này chứa C₄ hydrocacbon, C₅ hydrocacbon, hoặc hỗn hợp gồm C₄ và C₅ hydrocacbon, mỗi hydrocacbon hỗn hợp này lần lượt bao gồm isoolefin, n-olefin, isoparafin và n-parafin;

cho isoolefin phản ứng trong bình phản ứng tầng cố định trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra dòng thải phản ứng chứa chất cải biến phản ứng, đime isoolefin, isoolefin không phản ứng, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy được tạo ra, cũng như isoparafin, n-parafin, và n-olefin bất kỳ không phản ứng;

nạp, mà không tách thành phần, dòng thải phản ứng vào bình phản ứng tầng cố định thứ hai chứa chất xúc tác oligome hóa;

cho isoolefin không phản ứng phản ứng trong bình phản ứng tầng cố định thứ hai trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra thêm đime isoolefin, thu hồi dòng thải phản ứng thứ hai chứa chất cải biến phản ứng, đime isoolefin, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy được tạo ra, cũng như isoparafin, n-parafin, và n-olefin bất kỳ không phản ứng;

nạp, mà không tách thành phần, dòng thải phản ứng thứ hai vào bình phản ứng chung cất xúc tác có vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác oligome hóa;

đồng thời trong bình phản ứng chung cất xúc tác:

cho isoolefin không phản ứng phản ứng trong dòng thải phản ứng thứ hai để tạo ra thêm đime isoolefin;

tách các đime và các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy, thu hồi được ở dạng phân đoạn đáy, từ isoparafin, n-parafin, và isoolefin và n-olefin bất kỳ không phản ứng, thu hồi được ở dạng phân đoạn phía trên.

9. Quy trình theo điểm 8, trong đó chất xúc tác oligome hóa chứa trong mỗi bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác axit sulfonic.

10. Quy trình theo điểm 8, trong đó chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy được chọn từ nhóm bao gồm metanol, etanol, propanol, isopropanol, và hỗn hợp của chúng.

11. Quy trình theo điểm 8, trong đó phân đoạn đáy còn chứa chất cải biến phản ứng và isoolefin trime, quy trình này còn bao gồm việc tách phân đoạn đáy trong cột chưng cất chia thành để thu hồi phân đoạn trên, phân đoạn rút cạnh chứa đime isoolefin, và phân đoạn đáy chứa isoolefin trime.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó phân đoạn rút cạnh chứa nhiều hơn 95% trọng lượng đime isoolefin.

13. Quy trình theo điểm 11, trong đó một hoặc cả hai phân đoạn đáy từ cột chưng cất có vách được chia và phân đoạn trên từ cột chưng cất có vách được chia bao gồm các sản phẩm phụ được oxy hóa hoặc bao gồm chất cải biến phản ứng, quy trình này còn bao gồm bước:

thu hồi chất cải biến phản ứng hoặc các sản phẩm phụ được oxy hóa từ một hoặc cả hai phân đoạn đáy từ cột chưng cất có vách được chia và phân đoạn trên từ cột chưng cất có vách được chia; và

tái tuần hoàn tác nhân cải biến thu hồi được hoặc sản phẩm phụ đã được oxy hóa vào một hoặc nhiều bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và bình phản ứng chưng cất xúc tác.

14. Hệ thống đime hóa chọn lọc các olefin và/hoặc các isoolefin, hệ thống bao gồm:

dòng nạp để vận chuyển chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy từ hệ thống cung cấp chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy;

dòng nạp để vận chuyển phần nạp hydrocacbon hỗn hợp từ hệ thống cung cấp hydrocacbon hỗn hợp, phần nạp hydrocacbon hỗn hợp này chứa C₄ hydrocacbon, C₅ hydrocacbon, hoặc hỗn hợp gồm C₄ và C₅ hydrocacbon, mỗi hydrocacbon hỗn hợp này lần lượt bao gồm isoolefin, n-olefin, isoparafin và n-parafin;

bình phản ứng tầng cố định chứa chất xúc tác oligome hóa, bình phản ứng tầng cố định được tạo cấu hình để nhận phần nạp hydrocacbon hỗn hợp này và chất cải biến phản ứng xử lý bằng oxy và cho isoolefin phản ứng trong bình phản ứng tầng cố định trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra dòng thải phản ứng chứa chất cải biến phản ứng, đime các isoolefin, isoolefin không phản ứng, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy được tạo ra, cũng như isoparafin, n-parafin, và n-olefin bất kỳ không phản ứng;

đường dòng để cấp, mà không tách thành phần trung gian, dòng thải phản ứng từ bình phản ứng tầng cố định vào bình phản ứng tầng cố định thứ hai chứa chất xúc tác oligome hóa và được tạo cấu hình để isoolefin không phản ứng phản ứng trong bình phản ứng tầng cố định thứ hai trong các điều kiện oligome hóa để tạo ra thêm đime isoolefin, thu hồi dòng thải phản ứng thứ hai chứa chất cải biến phản ứng, đime các isoolefin, các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy được tạo ra, cũng như isoparafin, n-parafin, và n-olefin bất kỳ không phản ứng;

đường dòng để vận chuyển, mà không tách thành phần, dòng thải phản ứng thứ hai từ bình phản ứng tầng cố định thứ hai vào bình phản ứng chung cất xúc tác, có vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác oligome hóa, và được tạo cấu hình để:

cho isoolefin không phản ứng phản ứng trong dòng thải phản ứng thứ hai để tạo ra thêm đime isoolefin;

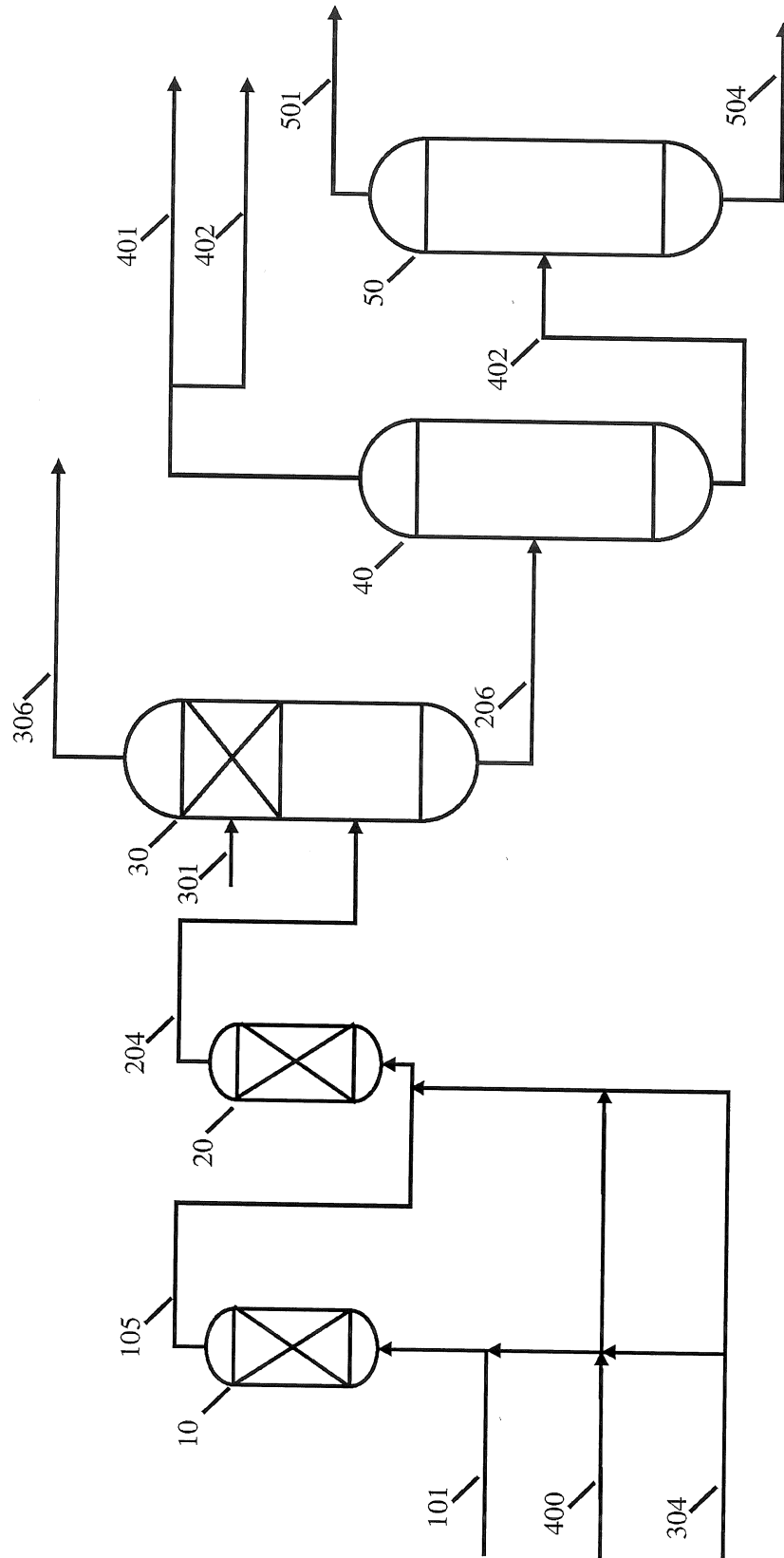
tách các đime và các sản phẩm phụ bất kỳ của phản ứng sôi ở nhiệt độ cao xử lý bằng oxy, thu hồi được ở dạng phân đoạn đáy, từ isoparafin, n-parafin, và isoolefin và n-olefin bất kỳ không phản ứng, thu hồi được ở dạng phân đoạn phía trên.

15. Hệ thống theo điểm 14, trong đó chất xúc tác oligome hóa chứa trong mỗi bình phản ứng tầng cố định, bình phản ứng tầng cố định thứ hai, và vùng chung cất có hoạt tính phản ứng chứa chất xúc tác axit sulfonic.

16. Hệ thống theo điểm 14, trong đó phân đoạn đáy còn chứa chất cải biến phản ứng và isoolefin trime, hệ còn bao gồm cột chung cất tường phân chia để tách phân đoạn đáy và để thu hồi phân đoạn trên, phân đoạn rút cạnh chứa đime isoolefin, và phân đoạn đáy chứa isoolefin trime.

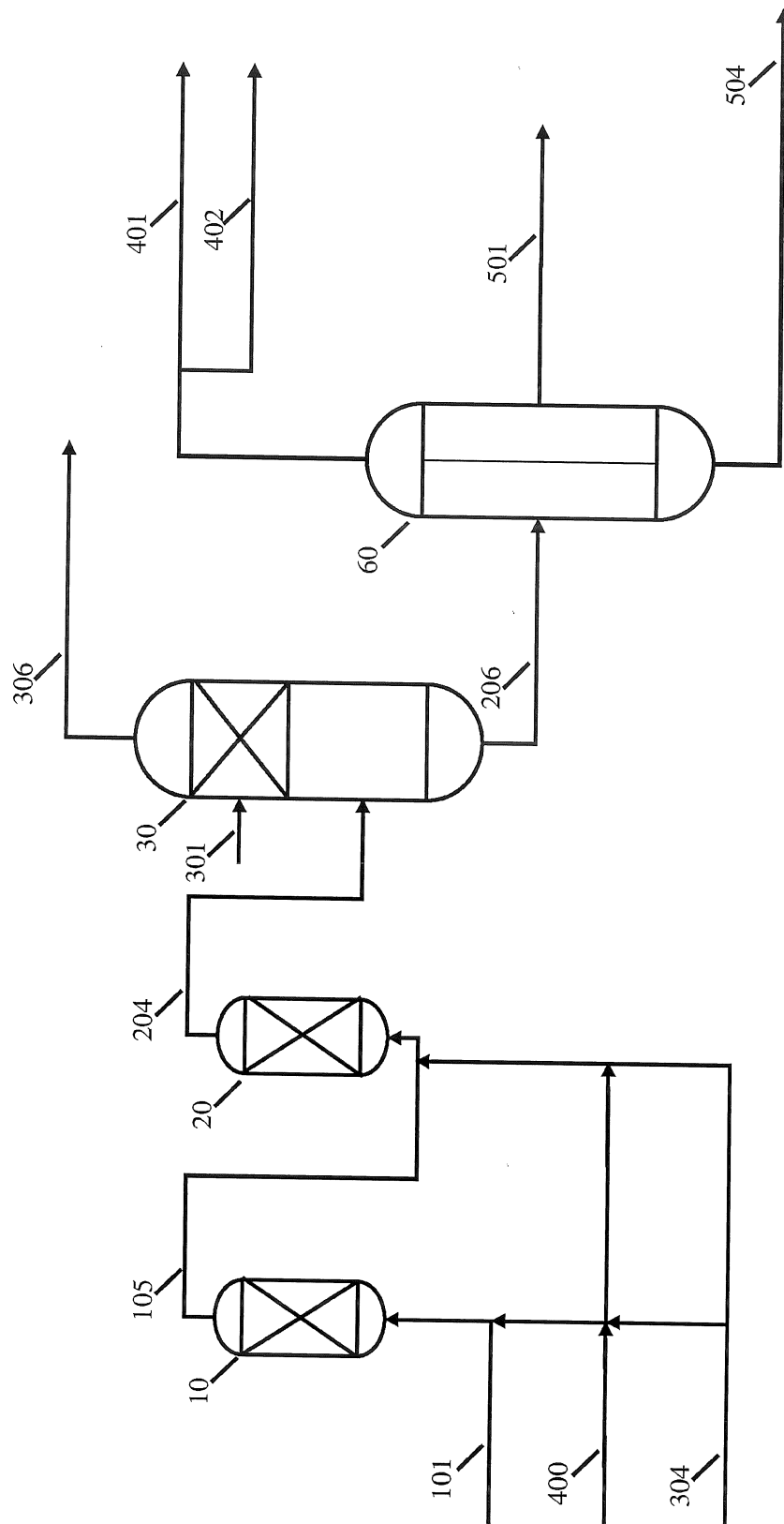
1/3

Hình 1



2/3

Hình 2



3/3

Hình 3

