

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201892713 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.09.30

(51) Int. Cl. C07C 11/167 (2006.01)
C07C 11/20 (2006.01)
B01J 8/08 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.12.06

(54) ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУТАДИЕНА

(31) 2017144068

(32) 2017.12.15

(33) RU

(86) PCT/RU2018/050159

(87) WO 2019/117759 2019.06.20

(71) Заявитель:

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ЭТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ" (ООО "ЭТЬ КАТ")
(RU)

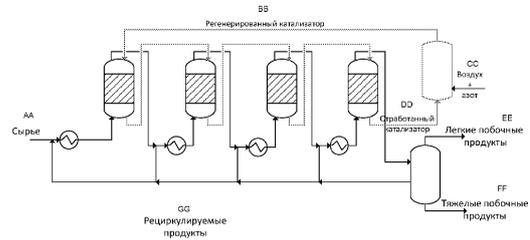
(72) Изобретатель:

Сушкевич Виталий Леонидович (BY),
Смирнов Андрей Валентинович,
Иванова Ирина Игоревна (RU)

(74) Представитель:

Котлов Д.В. (RU)

(57) Изобретение относится к газофазному синтезу бутадиена из этанола или этанола в смеси с прекурсорами бутадиена, такими как, например, ацетальдегид. Способ получения включает превращение этанола или смеси этанола с ацетальдегидом или другими прекурсорами бутадиена в условиях непрерывной и дробной подачи сырья разного состава в реакторе с движущимся слоем катализатора. Изобретение позволяет обеспечить высокий выход бутадиена на единицу массы катализатора и достаточный срок работы катализатора до регенерации при сохранении эффективности теплопередачи в процессе реакции.



201892713

A1

A1

201892713

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУТАДИЕНА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к области нефтехимии, синтеза базовых мономеров для каучуков, технологий, основанных на использовании возобновляемых ресурсов. Более
5 подробно, настоящее изобретение относится к области одностадийного процесса получения бутадиена из этанола на твердом катализаторе.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Процесс получения бутадиена из этанола на твердом катализаторе обычно
10 проводится на неподвижном слое катализатора при повышенной температуре и низком давлении. Подобные способы описаны, например, в следующих источниках: KR 2014/050 531 A; US20160145171 A1; WO 2014180778 A1; WO2014199348 A3; RU 2440962 и RU 2514425.

В известных решениях для синтеза бутадиена из этанола используются
15 стационарные (неподвижные) катализаторы, обеспечивающие недостаточный выход бутадиена на единицу массы катализатора. Кроме этого, известные катализаторы не обеспечивают достаточный срок работы до регенерации. Также важным недостатком всех описанных до этого способов получения бутадиена из этанола является применение реакторов, требующих подвода тепла, необходимого для реакции, через стенки самого
20 реактора, что приводит к снижению эффективности теплопередачи.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей и техническим результатом настоящего изобретения является разработка одностадийного процесса синтеза бутадиена из этанола и смесей этанола с прекурсорами бутадиена, обеспечивающего высокий выход бутадиена на единицу массы катализатора и
25 достаточный срок работы катализатора до регенерации при сохранении эффективности теплопередачи в процессе реакции.

Указанная техническая задача решается за счет применения дробной подачи сырья по длине реактора и проведением реакции в движущемся слое катализатора. За счет применения дробной подачи сырья с разным содержанием прекурсоров бутадиена,
30 например, ацетальдегида, удастся увеличить выход бутадиена, а проведение реакции в движущемся слое позволяет проводить синтез бутадиена в постоянном режиме не прерывая цикл синтеза циклом регенерации. В предлагаемом циклическом режиме подача тепла, необходимого для реакции, частично осуществляется за счет подачи горячего свежерегенерированного катализатора в движущийся поток, что существенно увеличивает

теплопередачу и снижает материальные затраты на изготовление реакторов синтеза бутадиена.

Предлагаемый процесс предусматривает использование как одного секционированного реактора, так и нескольких реакторов синтеза бутадиена с движущимся
5 слоем катализатора, за счет чего возможно поддержание разных условий в каждом из реакторов. Это позволяет достичь более высоких, по сравнению с известными решениями, значений активности, стабильности и длительности работы катализатора.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На Фиг. 1 представлена блок-схема установки синтеза бутадиена, состоящая из
10 нескольких (в данной схеме – четырех) реакторов с движущимся слоем катализатора. Каждый реактор оснащен подогревателем сырья и системой внутреннего обогрева. Отработанный катализатор подается на узел регенерации кислород-содержащим газом. Продукты реакции разделяются на колонне на рециркулируемые, легкие и тяжелые, из которых далее выделяется товарный бутадиен.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Синтез бутадиена ведется из сырья, содержащего этанол, предпочтительно, от 70 до 90 мас. % этанола. Остальными компонентами могут быть ацетальдегид, этиловый эфир, этилацетат, бутанол-1 либо другие молекулы, содержащие 4 атома углерода и способные превращаться в бутадиен.

20 Синтез бутадиена ведется при повышенной температуре, предпочтительно от 280 до 350°C. Синтез ведется при небольшом избыточном давлении, предпочтительно от 1,2 до 2 атм.

Синтез бутадиена осуществляется в одном реакторе, по длине которого установлены несколько устройств для ввода сырья, либо в нескольких последовательно соединенных
25 реакторах, на вход которых может подаваться сырье разного состава. Нет каких-либо определенных требований к конструкции этих устройств и реакторов, важно лишь то, чтобы они позволяли обеспечивать постоянство линейной скорости потока сырья, заданный состав смеси и ее равномерное распределение по диаметру реактора, а также равномерный нагрев всего объема аппарата.

30 Катализатором синтеза бутадиена может быть, например, описанный в патенте RU 2440962. Катализатор синтеза бутадиена должен обладать высокой активностью и селективностью в процессе синтеза бутадиена из этанола. Также катализатор должен иметь форму и прочность, позволяющую использовать его в движущемся слое.

Процесс синтеза бутадиена проводится в движущемся слое, при этом сырье для
35 получения бутадиена должно подаваться снизу вверх по длине всего реактора. Следует

отметить, что указанный способ подачи сырья в реактор (или реакторы) не накладывает ограничения на реактор и/или его внутреннее устройство. Возможно применения размещенных на разных уровнях нескольких устройств подачи сырья. При этом продукты реакции, включая бутадиен, должны отводиться сверху реактора. Дезактивированный катализатор, после прохождения реактора или всех реакторов в случае использования более одного реактора, подается в регенерационный узел, где происходит его регенерация горячим кислород-содержащим газом. Регенерированный катализатор снова направляется в реактор синтеза бутадиена. При этом тепло, необходимое для поддержания реакции подводится, в том числе, с помощью горячего свежерегенерированного катализатора.

Остальное тепло может подводиться за счет теплоносителя, прокачиваемого через межтрубное пространство реакторов, и/или за счет подогрева сырья, поступающего в каждый из реакторов, в том числе в разные их зоны. При проведении реакции в движущемся слое катализатор должен предпочтительно иметь сферическую форму и высокую стойкость к истиранию и разрушению при продвижении катализатора через реакторы.

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие осуществление изобретения и достижение технического результата по сравнению с известными способами получения бутадиена.

Пример 1

Процесс получения бутадиена из этанола проводят на пилотной установке с движущимся слоем катализатора, реактор которой снабжен четырьмя устройствами ввода сырья, расположенными равномерно по высоте реактора. Высота реактора составляет 2000 мм, объем загружаемого в реактор катализатора 8 дм³, суммарный объем катализатора, циркулирующего в установке - 20 дм³. Используется катализатор, описанный в патенте RU 2440962, и приготовленного в виде шарикового катализатора с близкой к идеальной формой сфер. В процессе синтеза бутадиена, в верхнюю точку реактора подают этанол, содержащий 1 масс% ацетальдегида, в следующую – 3 масс% ацетальдегида, далее 5 масс% ацетальдегида и в нижнюю 10 масс% ацетальдегида. Продукты реакции охлаждаются, конденсируются и анализируются методами газовой хроматографии и титрованием на воду по Фишеру. Процесс синтеза проводится при температуре 320° С и давлении 1,2 бар (абс.). Суммарная нагрузка на реактор по сырью составляет 1,57 кг/час, из них 1,35 кг/час этанола, 0,07 кг/час воды и 0,15 кг/час ацетальдегида.

Регенерация катализатора производится в регенераторе, куда подается отработанный катализатор из нижней точки реактора синтеза бутадиена. В регенератор подают нагретый кислород-содержащий газ, обычно воздух, разбавленный азотом или

другим инертным газом, при этом отвод регенераторного газа производят сверху. Регулированием температуры кислород-содержащего газа, его расхода и концентрацией кислорода поддерживают температуру регенерации около 500С, но не более 550С, что позволяет полностью восстановить активность катализатора. Такой метод регенерации с
5 подачей кислород-содержащего газа в отдельный регенератор установки с движущимся слоем катализатора позволяет уменьшить время, затрачиваемое на регенерацию, и избежать локальных перегревов, свойственных для регенерации неподвижного слоя катализатора.

После окончания регенерации катализатор с помощью элеватора поступает в реактор синтеза бутадиена из этанола. Расчет показателей процесса производят усредняя
10 значения конверсии и селективности процесса за трое суток.

Пример 2 (сравнительный).

Процесс получения бутадиена из этанола проводят на пилотной установке с неподвижным слоем катализатора, реактор которой снабжен четырьмя устройствами ввода, расположенными равномерно по высоте реактора. Высота реактора составляет 2000 мм,
15 объем загружаемого катализатора 8 дм³. Используется катализатор, описанный в патенте RU 2440962, и приготовленного в виде шарикового катализатора. В процессе синтеза бутадиена в нижнюю точку реактора подают 1,35 кг/час этанола, 0,07 кг/час воды и 0,15 кг/час ацетальдегида. Процесс синтеза проводится при температуре 320 С и давлении 1,2 бар (абс.).

После снижения активности катализатора на 25% подачу сырья прекращают, все вводы реактора продувают азотом и начинают регенерацию. Во все вводы в реактор подают нагретый кислород-содержащий газ, обычно воздух, разбавленный азотом. Регулированием температуры кислород-содержащего газа, его расхода и концентрацией кислорода достигают разогрева реактора до температуры 500С, но не более 550С, что позволяет
25 полностью восстановить активность катализатора.

После окончания регенерации катализатора, которую контролируют по содержанию оксидов углерода в регенераторном газе, подачу кислород-содержащего газа прекращают, реактор продувают холодным азотом до достижения температуры 320С, и начинают подачу сырья. Расчет показателей процесса производят усредняя значения конверсии и
30 селективности процесса за трое суток, учитывая при этом время, затраченное на регенерацию.

Этот пример отображает возможности процесса при использовании неподвижного слоя катализатора без дробной подачи сырья в синтезе бутадиена из этанола с регенерацией.

Пример 3.

Процесс получения бутадиена из этанола ведут как описано в примере 1, но в верхнюю точку реактора подают этанол, содержащий 3 масс% ацетальдегида, в следующую – 5 масс% ацетальдегида, далее 10 масс% ацетальдегида и в нижнюю 15 масс% ацетальдегида. Суммарная нагрузка на реактор по сырью составляет 1,56 кг/час, из них 1,15 кг/час этанола, 0,06 кг/час воды и 0,35 кг/час ацетальдегида.

Пример 4.

Процесс получения бутадиена из этанола ведут как описано в примере 1, но в верхнюю точку реактора подают этанол, содержащий

10 1 масс% ацетальдегида,
5,5 масс% диэтилового эфира,
1,5 масс% бутанола-1,
2 масс% этилацетата

в следующую

15 3 масс% ацетальдегида,
3,5 масс% диэтилового эфира,
0,5 масс% бутанола-1,
2 масс% этилацетата

далее

20 5 масс% ацетальдегида,
1,5 масс% диэтилового эфира,
0,5 масс% этилацетата

и в нижнюю

10 масс% ацетальдегида,

Суммарная нагрузка на реактор по сырью составляет 1,58 кг/час, из них 1,09 кг/час этанола, 0,08 кг/час воды, 0,15 кг/час ацетальдегида, 0,15 кг/час диэтилового эфира, 0,08 кг/час этилацетата и 0,03 кг/час бутанола-1 .

Пример 5.

Процесс получения бутадиена из этанола ведут как описано в примере 1, но синтез бутадиена проводят при температуре 280С.

30 Пример 6.

Процесс получения бутадиена из этанола ведут как описано в примере 1, но синтез бутадиена проводят при давлении 2 бар (абс).

Показатели процесса для всех описанных примеров просуммированы в таблице 1.

Таблица 1. Показатели процесса синтеза бутадиена за 72 часа.

Пример	Время, затраченное на		Средняя конверсия этанола, %	Средняя селективность в бутадиен, %	Выход бутадиена за 72ч, кг
	синтез, ч	регенерацию, ч			
1	72	0	59	78	26,3
2	48	24	55	74	15,5
3	72	0	76	73	27,0
4	72	0	67	77	23,8
5	72	0	28	56	8,9
6	72	0	58	77	25,5

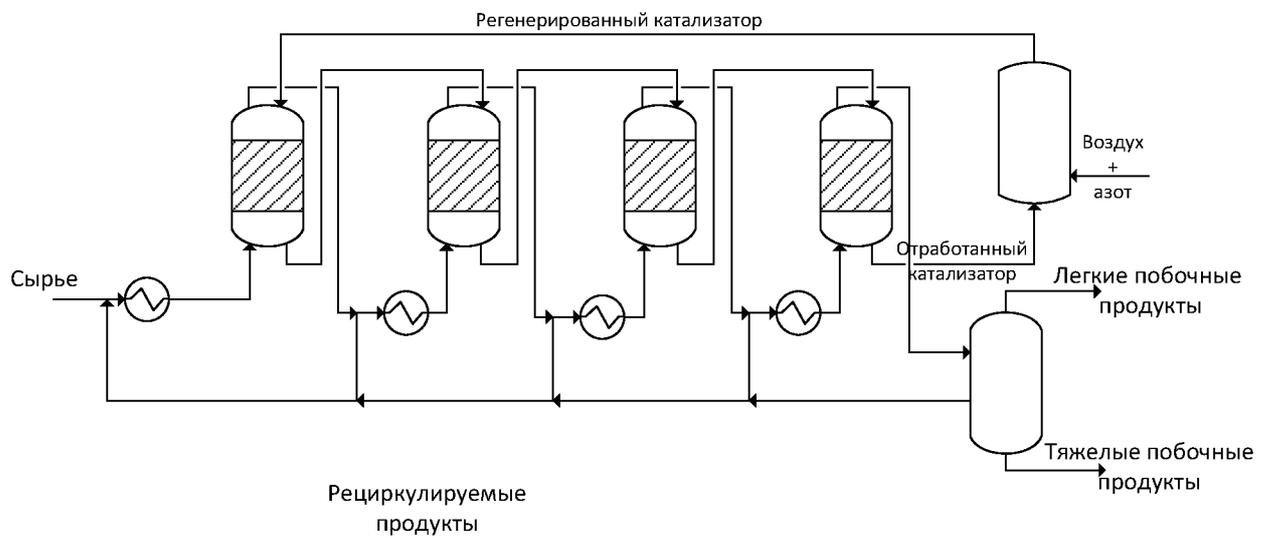
Таким образом, представленные примеры подтверждают возможность осуществления способа получения бутадиена в одну стадию в условиях непрерывной и дробной подачи сырья разного состава в реакторе с движущимся слоем катализатора с достижением заявленного технического результата, заключающегося в обеспечении высокого выхода бутадиена на единицу массы катализатора и достаточного срока работы катализатора до регенерации при сохранении эффективности теплопередачи в процессе реакции.

Хотя настоящее изобретение было подробно описано на примерах вариантов, которые представляются предпочтительными, эти примеры осуществления изобретения приведены только в целях иллюстрации изобретения. Данное описание не должно рассматриваться как ограничивающее объем изобретения, поскольку в описанные этапы способа могут быть внесены изменения, не выходящие за рамки прилагаемой формулы изобретения, направленные на то, чтобы адаптировать их к конкретным условиям или ситуациям. В пределах сферы действия изобретения, которая определяется пунктами формулы изобретения, возможны различные варианты и модификации, включая эквивалентные решения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 5 1. Одностадийный способ получения бутадиена, путем конверсии дробно подаваемого сырья, содержащего этанол и/или по меньшей мере один прекурсор бутадиена, в бутадиен в газовой фазе в движущемся в объеме по меньшей мере одного реактора синтеза бутадиена слое катализатора, имеющего высокую стойкость к истиранию и разрушению при продвижении через указанный реактор.
- 10 2. Способ по п. 1, в котором используют один секционированный реактор или нескольких реакторов с движущимся слоем катализатора, поддерживающих одинаковые или разные условия реакции синтеза бутадиена.
- 15 3. Способ по пп. 1-2, в котором сырье подают снизу вверх, обеспечивая постоянство линейной скорости потока сырья, заданный состав смеси и ее равномерное распределение по диаметру реактора, а также равномерный нагрев всего объема реактора.
4. Способ по п.3, в котором тепло, необходимое для поддержания реакции подводят, в том числе, за счет подачи горячего свежерегенерированного катализатора в движущийся слой.
- 20 5. Способ по п. 1, в котором используют сырье, содержащее этанол, предпочтительно, от 70 до 90 мас. %.
6. Способ по п. 1, в котором в качестве прекурсора бутадиена используют ацетальдегид, этиловый эфир, этилацетат, бутанол-1 или другие молекулы, содержащие 4 атома углерода и способные превращаться в бутадиен.
- 25 7. Способ по п. 1, в котором конверсию осуществляют при повышенной температуре, предпочтительно от 280 до 350°C.
8. Способ по п. 1, в котором конверсию осуществляют при небольшом избыточном давлении, предпочтительно от 1,2 до 2 атм.

Блок-схема установки



ФИГ. 1