

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202290719** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.06.22

(22) Дата подачи заявки
2020.09.15

(51) Int. Cl. **B01J 23/20** (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)
C07C 1/207 (2006.01)

(54) НАНЕСЕННЫЙ ТАНТАЛОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-БУТАДИЕНА

(31) 19461582.9

(32) 2019.09.16

(33) EP

(86) PCT/EP2020/075778

(87) WO 2021/052968 2021.03.25

(71) Заявитель:

СИНТОС ДВОРЫ 7

СПОЛКА З ОГРАНИЧОНОМ

ОДПОВЕДЗЯЛЬНОСЬЦЕН СПОЛКА

ЯВНА (PL)

(72) Изобретатель:

Янковяк Эвилина, Сковронек

Шимон, Запаля Петр (PL)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в присутствии нанесенного танталового катализатора, получаемого путем водной пропитки носителя водорастворимым предшественником тантала. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения нанесенного танталового катализатора и к нанесенному танталовому катализатору. Наконец, изобретение относится к применению нанесенного танталового катализатора для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, для повышения одного или обоих показателей из селективности и выхода реакции.

A1

202290719

202290719

A1

НАНЕСЕННЫЙ ТАНТАЛОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-БУТАДИЕНА

Изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в присутствии нанесенного танталового катализатора, получаемого путем водной пропитки носителя водорастворимым предшественником тантала. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения нанесенного танталового катализатора и к нанесенному танталовому катализатору. Наконец, изобретение относится к применению нанесенного танталового катализатора для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, для повышения одного или обоих показателей из селективности и выхода реакции.

1,3-Бутадиен является одним из важнейших сырьевых материалов в каучуковой промышленности, где он используется в качестве мономера при производстве синтетических каучуков, таких как полибутадиеновый каучук (PBR), акрилонитрил-бутадиен-стирольный полимер (ABS), бутадиен-стирольный каучук (SBR), бутадиен-нитрильный каучук (NBR) и бутадиен-стирольный латекс. В настоящее время 1,3-бутадиен в основном получают из нестабильных источников, таких как неочищенные потоки C_4 в процессах парового крекинга, или путем каталитического дегидрирования бутана и бутенов (Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 7917).

В последнее время возрос интерес к использованию этанола в качестве возобновляемого источника 1,3-бутадиена. В работе M. D. Jones et al. (Catal. Sci. Technol., 2011, 1, 267), например, исследовались бинарные и тернарные каталитические системы на носителе из диоксида кремния для конверсии этанола в 1,3- бутадиен. Самая высокая селективность по 1,3-бутадиену в исследованных системах достигалась при использовании катализатора ZrO_x-ZnO/SiO_2 , легированного оксидом меди, дающего умеренный выход 1,3-бутадиена 30%.

В WO 2012/015340 A1 сообщается об одностадийной каталитической конверсии этанола в бинарных или тернарных каталитических системах на носителе из диоксида кремния. Легирование каталитической системы диоксида циркония-диоксида кремния золотом или серебром и церием, и использование 9% ацетальдегида в сырье и WHSV 0,3 ч¹ давало выход 1,3-бутадиена 82% и 81%, соответственно. Однако, указанные каталитические системы требуют восстановления содержащихся в них оксидов золота и серебра перед одностадийной конверсией этанола в 1,3-бутадиен.

Из смеси этанола и ацетальдегида, Ho-Jeong Chae et al. (Appl. Catal. B, 2014, 150-151, 596) получали выход 1,3- бутадиена 37% при использовании танталоксидного катализатора на SBA-15 в качестве носителя. Катализатор синтезировали с помощью пропитки носителя этанольным раствором хлорида тантала. Недостатком данного способа является необходимость выполнения синтеза в безводных условиях, поскольку хлорид тантала подвержен гидролизу в присутствии даже небольших количеств воды.

US 2019/0105634 A1 относится, помимо прочего, к способу, включающему реакцию сырьевого потока, содержащего этанол и необязательно ацетальдегид, в реакторе дегидрирования в присутствии каталитической системы дегидрирования, содержащей оксид металла 5 группы и цеолитный носитель, и получение потока продукта, содержащего 1,3-бутадиен, из реактора дегидрирования. Танталоксидный катализатор получали с помощью пропитки носителя из диоксида кремния этанольным раствором хлорида тантала. Использование полученного катализатора, содержащего 2% масс. оксида тантала, нанесенного на диоксид кремния, в указанном способе, однако, приводит только к выходу 1,3-бутадиена от 2,1% до 8,1% в зависимости от условий реакции.

В EP 3476479 A1 раскрывается приготовление водных растворов пероксокомплекса тантала осаждением $Ta_2O_5 \times H_2O$ из $H_2[TaF_7]$ с помощью аммиака. Полученное твердое вещество растворяли в смеси гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН), пероксида водорода и воды. Водный раствор пероксокомплекса тантала использовали в производстве *in situ* танталовых катализаторов на носителе из диоксида кремния (например, катализатор Ta (6,8%)/MCM41) с высокой удельной поверхностью по БЭТ. Для получения 1,3-бутадиена из этанола катализатор Cu(10%)/Ta(6,8%)/MCM41 получали пропиткой Ta(6,8%)/MCM41 по влагоемкости с помощью $Cu(NO_3) \times 2,5 H_2O$.

JP 2015071128 A относится к фотоосаждению различных оксидов/гидроксидов металлов, отличных от CrO, в качестве оболочки для предотвращения обратной реакции из-за восстановления кислорода на фотокатализаторе для расщепления воды. Фотокатализатор для расщепления воды помещали в водорастворимый раствор пероксокомплекса переходного металла (Ti, Nb или Ta) и облучали светом. Это восстанавливает пероксокомплексы, благодаря чему оксид/гидроксид металла в комплексах покрывает поверхность фотокатализатора. Измеряли скорости расщепления воды, получаемые с помощью фотокатализатора с оболочкой оксида Ti, Nb или Ta. Фотокатализаторы, полученные в JP 2015071128 A, не использовались при получении 1,3-бутадиена, и стадии сушки или прокаливания не выполнялись после осаждения водорастворимых пероксокомплексов переходных металлов на фотокатализаторе.

Таким образом, существует постоянная потребность в обеспечении простых способов для получения нанесенных металлоксидных катализаторов, которые позволяют получать 1,3-бутадиен с высоким выходом и селективностью.

Сущность изобретения

В соответствии с настоящим изобретением, было неожиданно обнаружено, что нанесенный танталовый катализатор, полученный водной пропиткой носителя водорастворимым предшественником тантала (как описано в настоящем документе), приводит к повышенной селективности и выходу 1,3-бутадиена.

Таким образом, в первом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ включает i) осуществление контакта сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, с нанесенным танталовым катализатором для получения неочищенного продукта, содержащего 1,3-бутадиен, где катализатор может

быть получен (или получают) способом, включающим в себя а) получение водорастворимого предшественника тантала путем реакции одного или более соединений (соединений) тантала в водном растворе и в окислительных условиях, б) водную пропитку носителя водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии а), с) сушку, и d) прокаливание.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к способу получения нанесенного танталового катализатора, включающему стадии а) получения водорастворимого предшественника тантала путем реакции одного или более соединений (соединений) тантала в водном растворе и в окислительных условиях, б) водной пропитки носителя водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии а), с) сушки, и d) прокаливания.

Кроме того, в третьем аспекте изобретение относится к нанесенному танталовому катализатору, получаемому (или полученному) в соответствии со способом второго аспекта.

Наконец, в четвертом аспекте изобретение относится к применению нанесенного танталового катализатора согласно третьему аспекту для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, для повышения одного или обоих из х. селективности и у. выхода реакции по 1,3-бутадиену.

Подробное описание изобретения

1) Способ получения 1,3-бутадиена

Способ получения 1,3-бутадиена настоящего изобретения включает следующие стадии:

i) осуществление контакта сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, с нанесенным танталовым катализатором для получения неочищенного продукта, содержащего 1,3-бутадиен,

где катализатор может быть получен (или получают) способом, включающим в себя

а) получение водорастворимого предшественника тантала путем реакции одного или более соединений (соединений) тантала в водном растворе и в окислительных условиях,

б) водную пропитку носителя водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии а),

с) сушку (продукта стадии б)), и

d) прокаливание (продукта стадии с)).

В одном предпочтительном варианте осуществления, нанесенный танталовый катализатор имеет содержание тантала, рассчитанное как Ta_2O_5 и относительно общей массы катализатора, в диапазоне 0,1-10% масс., предпочтительно 0,5-5% масс., более предпочтительно 2-3% масс. Наиболее предпочтительно, нанесенный танталовый катализатор имеет содержание тантала, рассчитанное как Ta_2O_5 и относительно общей массы катализатора, примерно 3% масс.

Предпочтительно соединение тантала выбирают из группы, состоящей из галогенидов тантала, гидроксида тантала и оксалата тантала, предпочтительно из группы, состоящей из гидроксида тантала (V) и хлорида тантала (V), более предпочтительно соединение тантала представляет собой гидроксид тантала (V).

Другой предпочтительный вариант осуществления относится к способу, описанному в данном документе, где i) контакт осуществляют при температуре в диапазоне 200-500 °С, предпочтительно 250-450 °С, более предпочтительно 300-400 °С.

Кроме того, предпочтительно i) контакт осуществляют при среднечасовой скорости подачи сырья в диапазоне 0,2-10 ч⁻¹, предпочтительно 1-7 ч⁻¹.

Предпочтительным является способ, определенный в настоящем документе, дополнительно включающий ii) разделение неочищенного продукта по меньшей мере на первую часть, содержащую 1,3-бутадиен, вторую часть, содержащую ацетальдегид, и третью часть, содержащую этанол, и предпочтительно по меньшей мере часть второй, третьей, или второй и третьей частей рециркулируют в сырье. Предпочтительно, всю вторую, третью или вторую и третью части рециркулируют в сырье.

Другой предпочтительный вариант осуществления относится к способу, описанному в данном документе, где i) контакт осуществляют в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем.

2) Способ получения нанесенного танталового катализатора

Как указано выше, согласно другому аспекту изобретение относится к способу получения нанесенного танталового катализатора, включающему стадии:

a) получения водорастворимого предшественника тантала путем реакции одного или более соединений (соединений) тантала в водном растворе и в окислительных условиях,

b) водной пропитки носителя водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии a),

c) сушки (продукта стадии b)), и

d) прокаливания (продукта стадии c)).

В одном предпочтительном варианте осуществления нанесенный танталовый катализатор, получаемый или полученный способом согласно изобретению, как определено в настоящем документе, имеет содержание тантала, рассчитанное как Ta₂O₅ и относительно общей массы катализатора, в диапазоне 0,1-10% масс., предпочтительно 0,5-5% масс., более предпочтительно 2-3% масс. Наиболее предпочтительно, нанесенный танталовый катализатор имеет содержание тантала, рассчитанное как Ta₂O₅ и относительно общей массы катализатора, примерно 3% масс.

Предпочтительно соединение тантала, вступающее в реакцию на стадии a) способа, выбирают из группы, состоящей из галогенидов тантала, гидроксида тантала и оксалата тантала, предпочтительно из группы, состоящей из гидроксида тантала (V) и хлорида тантала (V), более предпочтительно соединение тантала представляет собой гидроксид тантала (V).

Предпочтительно, реакция в водном растворе и в окислительных условиях включает присутствие одного или обоих из персульфат-иона и пероксида водорода. Более предпочтительно, реакция в водном растворе и в окислительных условиях включает присутствие пероксида водорода.

Для обеспечения персульфат-ионов в водном растворе предпочтительным исходным материалом является персульфат аммония. При использовании персульфата натрия и/или калия эти катионы следует удалить из нанесенного танталового катализатора перед стадией прокаливания d). Удаление натрия и калия может происходить до или после стадии с) сушки способа по изобретению и предпочтительно достигается путем промывки (высушенного) пропитанного носителя одной или более органической и/или неорганической кислотой (кислотами).

Предпочтительно, чтобы суммарное содержание нанесенного танталового катализатора в натрии и калии составляло менее 0,05% масс. (относительно общей массы катализатора) после стадии прокаливания d). Предпочтительно, серу также следует удалять из катализатора, предпочтительно при повышенных температурах в виде оксидов серы, предпочтительно в процессах сушки и прокаливания (как описано ниже).

Использование пероксида основного металла для получения пероксида водорода в водном растворе может приводить к образованию pH выше 7, например, пероксид натрия гидролизует в энергичной реакции с образованием гидроксида натрия и пероксида водорода.

В случае, если водорастворимое соединение (соединения) тантала вступает/вступают в реакцию с водным гидроксидом натрия на стадии a) (или стадии a1) или стадии a2)) способа, как определено в настоящем документе, натрий должен быть удален из нанесенного танталового катализатора перед стадией прокаливания d). Удаление натрия может происходить до или после стадии с) сушки описанного здесь способа и предпочтительно достигается путем промывки (высушенного) пропитанного носителя одной или более органической и/или неорганической кислотой (кислотами). Предпочтительно содержание натрия полученного нанесенного танталового катализатора после стадии d) прокаливания составляет менее 0,05% масс. относительно общей массы катализатора.

Предпочтительно водорастворимый предшественник тантала получают путем реакции при pH водного раствора выше 7 на стадии a) способа по изобретению.

В одном предпочтительном варианте осуществления способа, как определено в настоящем документе, водорастворимый предшественник тантала получают путем

a1) реакции указанного соединения (соединений) тантала с водным раствором пероксида водорода с последующей реакцией с одним или обоими реагентами из водного раствора аммиака и водного раствора гидроксида натрия; или

a2) реакции указанного соединения (соединений) тантала одновременно с водным раствором пероксида водорода и одним или обоими реагентами из водного раствора аммиака и водного раствора гидроксида натрия.

Предпочтительно, массовое отношение тантала к аммиаку находится в диапазоне от 3:1 до 1:1, где массовое отношение относится к танталу в виде металла и чистому аммиаку, предпочтительно составляет примерно 2:1, при этом соответствующее массовое отношение относится к танталу в виде металла и чистому аммиаку.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления массовое отношение тантала к пероксиду водорода на стадии а) или стадии а1) или стадии а2) находится в диапазоне от 1:10 до 1:40, при этом массовое отношение, относящееся к танталу в виде металла и чистому пероксиду водорода, предпочтительно составляет примерно 1:20.

В случае, если водорастворимое соединение (соединения) тантала вступает/вступают в реакцию с водным гидроксидом натрия на стадии а) или стадии а1), или стадии а2) способа, как определено в настоящем документе, натрий должен быть удален из нанесенного танталового катализатора перед стадией прокаливания d). Удаление натрия может происходить до или после стадии с) сушки описанного здесь способа и предпочтительно достигается путем промывки (высушенного) пропитанного носителя одной или более органической и/или неорганической кислотой (кислотами). Предпочтительно содержание натрия полученного нанесенного танталового катализатора после стадии d) прокаливания составляет менее 0,05% масс. относительно общей массы катализатора.

Так, предпочтительный вариант осуществления способа, как определено в настоящем документе, включает (кроме стадий а) и b)) стадии

- с) сушки (продукта стадии b)), и
- с') удаления натрия (из продукта стадии с)), и
- d) прокаливания (продукта стадии с')).

Предпочтительный альтернативный вариант осуществления способа, как определено в настоящем документе, включает (кроме стадий а) и b)) стадии

- с') удаления натрия (из продукта стадии b)), и
- с) сушки (продукта стадии с')), и
- d) прокаливания (продукта стадии с)).

В соответствии с предпочтительным альтернативным вариантом осуществления способа, как определено в настоящем документе, стадия b) способа, водная пропитка носителя предшественником тантала, полученным на стадии а), дополнительно включает одновременную пропитку носителя водным раствором одного или более соединения (соединений) цезия. Предпочтительно соединение (соединения) цезия представляет/представляют собой одну или более органических или неорганических солей. Более предпочтительно соединение (соединения) цезия выбирают из группы, состоящей из нитрата цезия, формиата цезия, оксалата цезия, карбоната цезия, гидроксида цезия и ацетата цезия.

Так, в соответствии с предпочтительным альтернативным вариантом осуществления способа, как определено в настоящем документе, стадия b) включает в

себя или состоит из

b) водной пропитки носителя водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии a), и предпочтительно одновременно с одним или более соединением (соединениями) цезия (как определено в настоящем документе).

В соответствии с другим предпочтительным альтернативным вариантом осуществления способа, как определено в настоящем документе, соединение (соединения) цезия, как определено в настоящем документе, может вступать в реакцию вместе с соединением (соединениями) тантала, как определено в настоящем документе, на стадии a) или a1) или a2) способа, как определено в настоящем документе. Предпочтительно нанесенный танталовый катализатор, получаемый или полученный способом, как определено в настоящем документе, имеет содержание цезия, рассчитанное как Cs_2O и относительно общей массы катализатора, в диапазоне 0,02-1,5% масс., предпочтительно 0,05-1% масс., более предпочтительно 0,1-0,5% масс., и/или предпочтительно массовое отношение Cs_2O к Ta_2O_5 в катализаторе находится в диапазоне от 1:6 до 1:30.

Вне связи с какой-либо конкретной теорией, функционализация катализатора цезием, по-видимому, приводит к блокированию сильнокислотных центров, которые отвечают за образование побочных продуктов конверсии этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен, таких как этилен и простой диэтиловый эфир. Другое преимущество легирования цезием нанесенного танталового катализатора связано с возможностью осуществления способа получения 1,3-бутадиена, как определено в настоящем документе, при более высоких температурах, при этом более высокие конверсии достигаются без какой-либо значительной потери селективности или даже получают повышение селективности и, следовательно, могут быть получены более высокие выходы.

Предпочтительно носитель выбирают из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей из диоксида кремния, алюмосиликатных носителей и других пористых оксидных носителей и их смесей, более предпочтительно из Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , NiO , CeO_2 , глины и их смесей.

Носитель, пропитанный на стадии b) способов настоящего изобретения, может быть синтезирован или может быть приобретен у коммерческих поставщиков.

Предпочтительно, носитель, как определено в настоящем документе, имеет удельную поверхность (SSA) в диапазоне 130-550 $\text{м}^2/\text{г}$, более предпочтительно в диапазоне 190-280 $\text{м}^2/\text{г}$. В пределах настоящего текста термин «удельная поверхность» означает удельную поверхность по БЭТ (в $\text{м}^2/\text{г}$), определенную методом БЭТ в одной точке в соответствии с ISO 9277:2010, дополненным, если применимо, ISO 18757:2003.

Предпочтительно, чтобы носитель, как определено в настоящем документе, имел средний диаметр пор 30-300 Å (определяемый методом Барретта, Джойнера и Халенда).

Предпочтительно, чтобы носитель, как определено в настоящем документе, имел объем пор 0,2-1,5 $\text{мл}/\text{г}$ (определяемый методом Барретта, Джойнера и Халенда).

Более предпочтительно, чтобы носитель, как определено в настоящем документе, имел удельную поверхность 130-550 $\text{м}^2/\text{г}$, наиболее предпочтительно 190-280 $\text{м}^2/\text{г}$, и

средний диаметр пор 30-300 Å и объем пор 0,2-1,5 мл/г.

Реакция одного или более соединения (соединений) тантала, как определено в настоящем документе, с пероксидом водорода и аммиаком на стадии а), а1) или а2) способа, как определено в настоящем документе, особенно предпочтительна, поскольку указанные соединения являются легко доступными для приобретения, могут быть легко удалены после стадии b) пропитки с помощью термической обработки во время стадии d) прокаливания способа и не изменяют химическую природу поверхности нанесенного катализатора.

Более того, способ приготовления катализатора в водном растворе согласно настоящему изобретению, включающий приготовление водорастворимого предшественника тантала из одного или более соединения (соединений) тантала, преимущественно обеспечивает лучшее диспергирование центров TaO_x на поверхности носителя и, таким образом, обеспечивает более высокую селективность по отношению к 1,3-бутадиену.

Следовательно, водную пропитку носителя водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии а), предпочтительно проводят в полностью гомогенном водном растворе на стадии b) способа по изобретению.

Хорошо известно, что хлорид тантала (V) чувствителен к влаге, с ним трудно обращаться, и он обычно гидролизуется в воде с образованием осадка. Однако в способе по изобретению, как определено в настоящем документе, водорастворимый предшественник тантала получают на стадии а) способа, например, используя пероксид водорода и аммиак в качестве комплексообразующих агентов. После необязательной стадии разбавления водорастворимого предшественника тантала, полученного на стадии а) способа, до соответствующей концентрации водой, его используют для пропитки носителя на стадии b) способа. Различные соединения тантала, как определено в настоящем документе, включая хлорид тантала (V), могут использоваться для получения водорастворимого предшественника тантала на стадии а) способа, как определено в настоящем документе. Особенно предпочтительным, однако, является применение гидроксида тантала (V) на стадии а) способа, как определено в настоящем документе, поскольку исключается образование агрессивных газов и сильно экзотермическая реакция.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа согласно изобретению, как определено в настоящем документе, дополнительную воду добавляют к частично или предпочтительно полностью растворенному водорастворимому предшественнику тантала, полученному на стадии а) между стадиями а) и b) способа, предпочтительно для приведения объема пропитывающего раствора в соответствие с объемом пор носителя, который пропитывают на стадии b).

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления способа по изобретению, как определено в настоящем документе, носитель, как определено в настоящем документе, промывают одной или более органической или неорганической

кислотой (кислотами), необязательно с последующей термической обработкой, прежде чем его пропитывают на стадии б) водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии а), и необязательно одной или более солями цезия (как определено в настоящем документе).

3) Нанесенный танталовый катализатор

В соответствии с другим аспектом, изобретение относится к нанесенному танталовому катализатору, который может быть получен (или получают) способом, как определено в настоящем документе.

В одном предпочтительном варианте осуществления нанесенного катализатора, как определено в настоящем документе, носитель выбирают из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей из диоксида кремния, алюмосиликатных носителей и других пористых оксидных носителей и их смесей, более предпочтительно из Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , NiO , CeO_2 , глины и их смесей.

Предпочтительно, чтобы носитель, как определено в настоящем документе, имел удельную поверхность $130\text{--}550\text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно $190\text{--}280\text{ м}^2/\text{г}$.

Предпочтительно, чтобы носитель, как определено в настоящем документе, имел средний диаметр пор $30\text{--}300\text{ Å}$.

Предпочтительно, чтобы носитель, как определено в настоящем документе, имел объем пор $0,2\text{--}1,5\text{ мл/г}$.

Более предпочтительно, чтобы носитель, как определено в настоящем документе, имел удельную поверхность $130\text{--}550\text{ м}^2/\text{г}$, наиболее предпочтительно $190\text{--}280\text{ м}^2/\text{г}$, и средний диаметр пор $30\text{--}300\text{ Å}$ и объем пор $0,2\text{--}1,5\text{ мл/г}$.

Предпочтительно, нанесенный танталовый катализатор имеет содержание тантала, рассчитанное как Ta_2O_5 и относительно общей массы катализатора, в диапазоне $0,1\text{--}10\%$ масс., предпочтительно $0,5\text{--}5\%$ масс., более предпочтительно $2\text{--}3\%$ масс. Наиболее предпочтительно, нанесенный танталовый катализатор имеет содержание тантала, рассчитанное как Ta_2O_5 и относительно общей массы катализатора, примерно 3% масс.

Предпочтительно, нанесенный танталовый катализатор, как определено в настоящем документе, дополнительно содержит цезий, предпочтительно содержание цезия катализатора, рассчитанное как Cs_2O и относительно общей массы катализатора, находится в диапазоне $0,02\text{--}1,5\%$ масс., предпочтительно $0,05\text{--}1\%$ масс., более предпочтительно $0,1\text{--}0,5\%$ масс., и/или предпочтительно массовое отношение Cs_2O к Ta_2O_5 в катализаторе находится в диапазоне от $1:6$ до $1:30$.

4) Использование нанесенного танталового катализатора

В другом аспекте настоящее изобретение относится к использованию нанесенного танталового катализатора, как определено в настоящем документе, для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, для повышения одного или обоих из х. селективности и у. выхода реакции по 1,3-бутадиену.

Предпочтительные варианты осуществления способа получения 1,3-бутадиена по изобретению соответствуют или могут быть получены из предпочтительных вариантов

осуществления способа получения нанесенного танталового катализатора по изобретению, или наоборот. Кроме того, предпочтительные варианты осуществления способов по изобретению соответствуют или могут быть получены из предпочтительных вариантов осуществления нанесенного танталового катализатора или использования в соответствии с изобретением, которые объяснены выше, или наоборот.

Следующие примеры демонстрируют преимущества настоящего изобретения. Если не указано иное, все проценты даются по массе.

Примеры

1. Получение нанесенных катализаторов

Хлорид тантала 99,99% был получен от Acros Organics. Влажный гидроксид тантала, также называемый $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ и имеющий состав от примерно 40% масс. до примерно 50% масс. Ta_2O_5 , был получен от H.C. Starck (торговое наименование «Оксигидрат тантала влажный»).

Диоксид кремния CARiACT Q-15 и Q-10 был получен от Fuji Silysia Chemical LTD. CARiACT Q-15 представляет собой сферический носитель из диоксида кремния катализатора с размером частиц 1,18-2,36 мкм, насыпной плотностью 0,43 г/мл, средним диаметром пор 150 Å, объемом пор 0,99 мл/г и удельной поверхностью 190 м²/г. CARiACT Q-10 представляет собой сферический носитель из диоксида кремния катализатора с размером частиц 1,18-2,36 мкм, насыпной плотностью 0,43 г/мл, средним диаметром пор 100 Å, объемом пор 0,99 мл/г и удельной поверхностью 280 м²/г.

Получение нанесенных катализаторов для примеров 1-8 проводили следующим образом:

1a) Сравнительный пример 1

Катализатор для сравнительного примера 1 с составом 3% масс. Ta_2O_5/SiO_2 получали на основе описания Chae et al. (Appl. Catal. B, 2014, 150-151, 596) с использованием хлорида тантала (V) в качестве соединения тантала и абсолютного этанола в качестве растворителя. Удельная поверхность носителя из диоксида кремния была 280 м²/г.

1b) Примеры 2 и 3 по изобретению

Поскольку гидроксид тантала в поставляемом виде является влажным, перед синтезом проводили термогравиметрический анализ для оценки концентрации пентаоксида тантала, содержащегося в соединении. В данном случае концентрация пентаоксида тантала составляла 47,4% масс., так что 45 г носителя из диоксида кремния CARiACT Q-10 (как описано выше) пропитывали при комнатной температуре 50 см³ раствора, полученного, как описано ниже, путем капания порций пропиточного раствора на носитель.

Пропиточный раствор получали сначала обработкой 2,94 г гидроксида тантала 41 см³ 30% водного раствора пероксида водорода с последующим добавлением 4,1 см³ 25% водного раствора аммиака. После полного растворения добавляли воду для получения 50 см³ раствора.

Полученный пропитанный носитель сушили при 120°C в течение 10 ч и затем прокаливали при 500°C в течение 5 ч со скоростью нагрева 5°C/мин в воздушной атмосфере.

1с) Примеры 4 и 5 по изобретению

Поскольку гидроксид тантала в поставляемом виде является влажным, перед синтезом проводили термогравиметрический анализ для оценки концентрации пентаоксида тантала, содержащегося в соединении. В данном случае концентрация пентаоксида тантала составляла 47,4% масс., так что 45 г носителя из диоксида кремния CARiACT Q-15 (как описано выше) пропитывали при комнатной температуре 50 см³ раствора, полученного, как описано ниже, путем капания порций пропиточного раствора на носитель.

Пропиточный раствор получали сначала обработкой 2,94 г гидроксида тантала 41 см³ 30% водного раствора пероксида водорода с последующим добавлением 4,1 см³ 25% водного раствора аммиака. После полного растворения добавляли воду для получения 50 см³ раствора.

Полученный пропитанный носитель сушили при 120°C в течение 10 ч и затем прокаливали при 500°C в течение 5 ч со скоростью нагрева 5°C/мин в воздушной атмосфере.

1d) Пример 6 по изобретению

Поскольку гидроксид тантала в поставляемом виде является влажным, перед синтезом проводили термогравиметрический анализ для оценки концентрации пентаоксида тантала, содержащегося в соединении. В данном случае концентрация пентаоксида тантала составляла 47,4% масс., так что 45 г носителя из диоксида кремния CARiACT Q-10 (как описано выше) пропитывали при комнатной температуре 50 см³ раствора, полученного, как описано ниже, путем капания порций пропиточного раствора на носитель.

Пропиточный раствор получали сначала обработкой 2,94 г гидроксида тантала и 0,06 г формиата цезия 41 см³ 30% водного раствора пероксида водорода с последующим добавлением 4,1 см³ 25% водного раствора аммиака. После полного растворения добавляли воду для получения 50 см³ раствора.

Полученный пропитанный носитель сушили при 120°C в течение 10 ч и затем прокаливали при 500°C в течение 5 ч со скоростью нагрева 5°C/мин в воздушной атмосфере.

1e) Пример 7 по изобретению

Поскольку гидроксид тантала в поставляемом виде является влажным, перед синтезом проводили термогравиметрический анализ для оценки концентрации пентаоксида тантала, содержащегося в соединении. В данном случае концентрация пентаоксида тантала составляла 47,4% масс., так что 45 г носителя из диоксида кремния CARiACT Q-10 (как описано выше) пропитывали при комнатной температуре 50 см³ раствора, полученного, как описано ниже, путем капания порций пропиточного раствора

на носитель.

Пропиточный раствор получали сначала обработкой 2,94 г гидроксида тантала и 0,29 г формиата цезия 41 см³ 30% водного раствора пероксида водорода с последующим добавлением 4,1 см³ 25% водного раствора аммиака. После полного растворения добавляли воду для получения 50 см³ раствора.

Полученный пропитанный носитель сушили при 120°C в течение 10 ч и затем прокаливали при 500°C в течение 5 ч со скоростью нагрева 5°C/мин в воздушной атмосфере.

1f) Пример 8 по изобретению

Поскольку гидроксид тантала в поставляемом виде является влажным, перед синтезом проводили термогравиметрический анализ для оценки концентрации пентаоксида тантала, содержащегося в соединении. В данном случае концентрация пентаоксида тантала составляла 47,4% масс., так что 45 г носителя из диоксида кремния CARiACT Q-15 (как описано выше) пропитывали при комнатной температуре 50 см³ раствора, полученного, как описано ниже, путем капания порций пропиточного раствора на носитель.

Пропиточный раствор получали сначала обработкой 2,94 г гидроксида тантала и 0,06 г формиата цезия 41 см³ 30% водного раствора пероксида водорода с последующим добавлением 4,1 см³ 25% водного раствора аммиака. После полного растворения добавляли воду для получения 50 см³ раствора.

Полученный пропитанный носитель сушили при 120°C в течение 10 ч и затем прокаливали при 500°C в течение 5 ч со скоростью нагрева 5°C/мин в воздушной атмосфере.

2. Испытания катализаторов

Сравнительный пример 1

Катализатор, синтезированный с использованием абсолютного этанола в качестве растворителя (как описано выше), помещали в реактор непрерывного действия из нержавеющей стали. Реактор нагревали до 350° С при расходе азота 20 мл/мин. Реакцию проводили с использованием 96% смеси этанола и ацетальдегида в объемном соотношении 2,5:1 в качестве сырья со среднечасовой скоростью подачи сырья (WHSV) 1 ч⁻¹.

Результаты были рассчитаны следующим образом и приведены в таблице 1 ниже:

Конверсия=(масса конвертированного реагента/масса сырья) × 100

Селективность=(С моль в 1,3-бутадиенте/С моль во всех продуктах) × 100

Выход=(Конверсия × Селективность) / 100

Пример 2

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что катализатор получали с использованием водорастворимого предшественника тантала, который был получен из гидроксида тантала, как описано выше.

Пример 3

Реакцию проводили, как в примере 2, за исключением того, что реактор нагревали до 375°C.

Пример 4

Реакцию проводили, как в примере 2, за исключением того, что катализатор получали с использованием диоксида кремния с удельной поверхностью 190 м²/г, как описано выше.

Пример 5

Реакцию проводили, как в примере 4, за исключением того, что реактор нагревали до 375°C.

Пример 6

Реакцию проводили, как в примере 3, за исключением того, что катализатор представлял собой 0,1% Cs₂O-3% Ta₂O₅/SiO₂ (полученный, как описано выше).

Пример 7

Реакцию проводили, как в примере 6, за исключением того, что катализатор представлял собой 0,5% Cs₂O-3% Ta₂O₅/SiO₂ (полученный, как описано выше).

Пример 8

Реакцию проводили, как в примере 5, за исключением того, что катализатор представлял собой 0,1% Cs₂O-3% Ta₂O₅/SiO₂ (полученный, как описано выше).

Таблица 1

При м.	Конечный катализатор	Концентрац ия, % масс. ¹		SSA диокс ида кремн ия, м ² /г	Используем ый предшествен ник танталового катализатора	Растворит ель при получени и катализат ора	Т, °C	С, %	1,3-BD	
		Cs ₂ O	Ta ₂ O ₅						S, %	Y, %
1*	TaO _x /SiO ₂	0	3	280	Хлорид	Этанол	35 0	49	75	37
2	TaO _x /SiO ₂	0	3	280	Гидроксид	Вода	35 0	51	80	41
3	TaO _x /SiO ₂	0	3	280	Гидроксид	Вода	37 5	57	72	41
4	TaO _x /SiO ₂	0	3	190	Гидроксид	Вода	35 0	50	77	39
5	TaO _x /SiO ₂	0	3	190	Гидроксид	Вода	37 5	63	69	43
6	CsO _x - TaO _x /SiO ₂	0,1	3	280	Гидроксид	Вода	37 5	57	73	42
7	CsO _x - TaO _x /SiO ₂	0,5	3	280	Гидроксид	Вода	37 5	52	75	39
8	CsO _x - TaO _x /SiO ₂	0,1	3	190	Гидроксид	Вода	37 5	58	76	44

Прим.=Пример (*=Сравнительный)

SSA=Удельная поверхность

T=Температура

C=Конверсия

S=Селективность

Y=выход за проход (без рециркуляции непрореагировавшего сырья)

1,3-BD=1,3-бутадиен

¹Числа представляют собой массовые % оксида металла, как указано, относительно общей массы катализатора

Сравнение примера 1 (сравнительного) с примерами 2-8 показывает, что использование нанесенных танталовых катализаторов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, увеличивает выход 1,3-бутадиена. Что касается примеров 2, 4 и 8, оно также повышает селективность по 1,3- бутадиену. В частности, пример 2 показывает существенно повышенную селективность и улучшенный выход 1,3- бутадиена по сравнению со сравнительным примером 1. Сравнение примера 2 с примером 3 показывает, что повышение температуры реакции с 350°C до 375°C увеличивает конверсию, что с учетом снижения селективности, по-прежнему приводит к тому же улучшенному выходу 1,3-бутадиена 41% (по сравнению со сравнительным примером 1). Сравнение примеров 4 и 5, в каждом из которых используются катализаторы по изобретению с более низкой удельной поверхностью носителя 190 м²/г, также показывает, что повышение температуры реакции с 350°C до 375°C увеличивает конверсию, что, несмотря на несколько более низкую селективность, приводит к высокому выходу 1,3-бутадиена 43%. Наилучшие выходы 43% и 44% 1,3-бутадиена, соответственно, достигаются в примерах 5 и 8 по изобретению, при низкой удельной поверхности носителя 190 м²/г и высокой температуре реакции 375°C. В частности, пример 8 с концентрацией Cs₂O 0,1% масс. относительно общей массы катализатора показал улучшенную селективность по 1,3-бутадиену и сильно улучшил выход 1,3-бутадиена по сравнению со сравнительным примером 1.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 1,3-бутадиена, включающий в себя

i) осуществление контакта сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, с нанесенным танталовым катализатором для получения неочищенного продукта, содержащего 1,3-бутадиен,

где катализатор может быть получен способом, включающим в себя

a) получение водорастворимого предшественника тантала путем реакции одного или более соединения (соединений) тантала в водном растворе и в окислительных условиях,

b) водную пропитку носителя водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии a),

c) сушку, и

d) прокаливание.

2. Способ по п.1, в котором нанесенный танталовый катализатор имеет содержание тантала, рассчитанное как Ta_2O_5 и относительно общей массы катализатора, в диапазоне 0,1-10% масс., предпочтительно 0,5-5% масс., более предпочтительно 2-3% масс.

3. Способ по п.1 или п.2, в котором соединение тантала выбрано из группы, состоящей из галогенидов тантала, гидроксида тантала и оксалата тантала, предпочтительно из группы, состоящей из гидроксида тантала (V) и хлорида тантала (V), более предпочтительно, где соединение тантала представляет собой гидроксид тантала (V).

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором i) контакт осуществляют при температуре в диапазоне 200-500 °C, предпочтительно 250-450 °C, более предпочтительно 300-400 °C.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором i) контакт осуществляют при среднечасовой скорости подачи сырья в диапазоне 0,2-10 ч⁻¹, предпочтительно 1-7 ч⁻¹.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий ii) разделение неочищенного продукта по меньшей мере на первую часть, содержащую 1,3-бутадиен, вторую часть, содержащую ацетальдегид, и третью часть, содержащую этанол,

предпочтительно, где по меньшей мере часть второй, третьей, или второй и третьей частей рециркулируют в сырье.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором i) контакт осуществляют в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем.

8. Способ получения нанесенного танталового катализатора, включающий стадии

a) получения водорастворимого предшественника тантала путем реакции одного или более соединения (соединений) тантала в водном растворе и в окислительных условиях,

b) водной пропитки носителя водорастворимым предшественником тантала,

полученным на стадии а),

с) сушки, и

d) прокаливания.

9. Способ по п.8, в котором реакция в водном растворе и в окислительных условиях включает присутствие одного или обоих из персульфат-иона и пероксида водорода,

предпочтительно в котором реакция в водном растворе и в окислительных условиях включает присутствие пероксида водорода.

10. Способ по п.8 или п.9, в котором реакция в водном растворе происходит при pH более 7.

11. Способ по любому из п.9 и п.10, в котором водорастворимый предшественник тантала получают путем

a1) реакции указанного соединения (соединений) тантала с водным раствором пероксида водорода с последующей реакцией с одним или обоими реагентами из водного раствора аммиака и водного раствора гидроксида натрия; или

a2) реакции указанного соединения (соединений) тантала одновременно с водным раствором пероксида водорода и одним или обоими реагентами из водного раствора аммиака и водного раствора гидроксида натрия.

12. Способ по п.11, в котором массовое отношение тантала к аммиаку находится в диапазоне от 3:1 до 1:1, где массовое отношение относится к танталу в виде металла и чистому аммиаку, предпочтительно составляет примерно 2:1, при этом соответствующее массовое отношение относится к танталу в виде металла и чистому аммиаку.

13. Способ по любому из п.п.9-12, в котором массовое отношение тантала к пероксиду водорода на стадии а) находится в диапазоне от 1:10 до 1:40, при этом массовое отношение относится к танталу в виде металла и чистому пероксиду водорода, предпочтительно составляет примерно 1:20.

14. Способ по любому из п.п.8-13, в котором носитель имеет удельную поверхность по БЭТ в диапазоне 130-550 м²/г, предпочтительно в диапазоне 190-280 м²/г.

15. Нанесенный танталовый катализатор, получаемый способом по любому из п.п.8-14.

16. Нанесенный катализатор по п.15, в котором носитель выбран из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей из диоксида кремния, алюмосиликатных носителей и других пористых оксидных носителей и их смесей, предпочтительно из Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, MgO, ZnO, NiO, CeO₂, глины и их смесей.

17. Нанесенный танталовый катализатор по п.15 или п.16, дополнительно включающий цезий, предпочтительно где содержание цезия в катализаторе, рассчитанное как Cs₂O и относительно общей массы катализатора, находится в диапазоне 0,02-1,5% масс., предпочтительно 0,05-1% масс., более предпочтительно 0,1-0,5% масс., и/или предпочтительно где массовое отношение Cs₂O к Ta₂O₅ в катализаторе находится в диапазоне от 1:6 до 1:30.

18. Применение нанесенного танталового катализатора по любому из п.п.15-17 для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, для повышения одного или обоих из х. селективности и у. выхода реакции по 1,3-бутадиену.

По доверенности

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 1,3-бутадиена, включающий в себя

i) осуществление контакта сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, с нанесенным танталовым катализатором для получения неочищенного продукта, содержащего 1,3-бутадиен,

где катализатор может быть получен способом, включающим в себя

a) получение водорастворимого предшественника тантала путем реакции одного или более соединения (соединений) тантала в водном растворе и в окислительных условиях,

b) водную пропитку носителя водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии a),

c) сушку, и

d) прокаливание.

2. Способ по п.1, в котором нанесенный танталовый катализатор имеет содержание тантала, рассчитанное как Ta_2O_5 и относительно общей массы катализатора, в диапазоне 0,1-10 % масс., предпочтительно 0,5-5 % масс., более предпочтительно 2-3 % масс.

3. Способ по п.1 или п.2, в котором соединение тантала выбрано из группы, состоящей из галогенидов тантала, гидроксида тантала и оксалата тантала, предпочтительно из группы, состоящей из гидроксида тантала (V) и хлорида тантала (V), более предпочтительно, где соединение тантала представляет собой гидроксид тантала (V).

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором i) контакт осуществляют при температуре в диапазоне 200-500 °C, предпочтительно 250-450 °C, более предпочтительно 300-400 °C.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором i) контакт осуществляют при среднечасовой скорости подачи сырья в диапазоне 0,2-10 ч⁻¹, предпочтительно 1-7 ч⁻¹.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий ii) разделение неочищенного продукта по меньшей мере на первую часть, содержащую 1,3-бутадиен, вторую часть, содержащую ацетальдегид, и третью часть, содержащую этанол, предпочтительно, где по меньшей мере часть второй, третьей, или второй и третьей частей рециркулируют в сырье.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором i) контакт осуществляют в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем.

8. Способ получения нанесенного танталового катализатора, включающий стадии

а) получения водорастворимого предшественника тантала путем реакции одного или более соединения (соединений) тантала в водном растворе и в окислительных условиях,

б) водной пропитки носителя водорастворимым предшественником тантала, полученным на стадии а),

с) сушки, и

д) прокаливания.

9. Способ по п.8, в котором реакция в водном растворе и в окислительных условиях включает присутствие одного или обоих из персульфат-иона и пероксида водорода,

предпочтительно в котором реакция в водном растворе и в окислительных условиях включает присутствие пероксида водорода.

10. Способ по п.8 или п.9, в котором реакция в водном растворе происходит при pH более 7.

11. Способ по любому из п.9 и п.10, в котором водорастворимый предшественник тантала получают путем

а1) реакции указанного соединения (соединений) тантала с водным раствором пероксида водорода с последующей реакцией с одним или обоими реагентами из водного раствора аммиака и водного раствора гидроксида натрия; или

а2) реакции указанного соединения (соединений) тантала одновременно с водным раствором пероксида водорода и одним или обоими реагентами из водного раствора аммиака и водного раствора гидроксида натрия.

12. Способ по п.11, в котором массовое отношение тантала к аммиаку находится в диапазоне от 3:1 до 1:1, где массовое отношение относится к танталу в виде металла и чистому аммиаку, предпочтительно составляет примерно 2:1, при этом соответствующее массовое отношение относится к танталу в виде металла и чистому аммиаку.

13. Способ по любому из п.п.9-12, в котором массовое отношение тантала к пероксиду водорода на стадии а) находится в диапазоне от 1:10 до 1:40, при этом массовое отношение относится к танталу в виде металла и чистому пероксиду водорода, предпочтительно составляет примерно 1:20.

14. Способ по любому из п.п.8-13, в котором носитель имеет удельную поверхность по БЭТ в диапазоне 130-550 м²/г, предпочтительно в диапазоне 190-280 м²/г.

15. Нанесенный танталовый катализатор, получаемый способом по любому из п.п.8-14.

16. Нанесенный катализатор по п.15, в котором носитель выбран из упорядоченных

и неупорядоченных пористых носителей из диоксида кремния, алюмосиликатных носителей и других пористых оксидных носителей и их смесей, предпочтительно из Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , NiO , CeO_2 , глин и их смесей.

17. Нанесенный танталовый катализатор по п.15 или п.16, дополнительно включающий цезий, предпочтительно где содержание цезия в катализаторе, рассчитанное как Cs_2O и относительно общей массы катализатора, находится в диапазоне 0,02-1,5 % масс., предпочтительно 0,05-1 % масс., более предпочтительно 0,1-0,5 % масс., и/или предпочтительно где массовое отношение Cs_2O к Ta_2O_5 в катализаторе находится в диапазоне от 1:6 до 1:30.

18. Применение нанесенного танталового катализатора по любому из п.п.15-17 для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол и ацетальдегид.