

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392761 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.11.28(51) Int. Cl. C07C 1/207 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01)
C07C 45/29 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.03.31

(54) АДИАБАТИЧЕСКИ ОСУЩЕСТВЛЯЕМЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-БУТАДИЕНА ИЗ СМЕСЕЙ ЭТАНОЛА И АЦЕТАЛЬДЕГИДА

(31) 21461531.2

(32) 2021.04.01

(33) EP

(86) PCT/EP2022/058731

(87) WO 2022/207893 2022.10.06

(71) Заявитель:

СИНТОС ДВОРЫ 7

СПОЛКА З ОГРАНИЧОНОМ

ОДПОВЕДЗЯЛЬНОСЦЕН (PL)

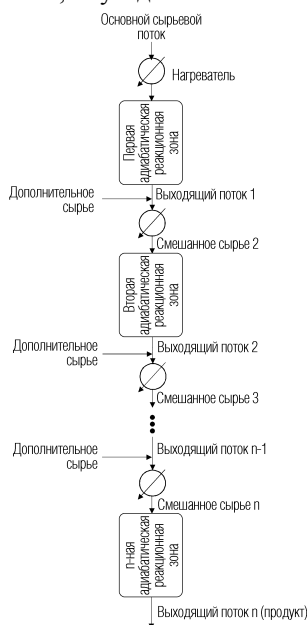
(72) Изобретатель:

Янковяк Эвелина, Сковронек Шимон,
Ситко Магдалена, Гургач Войцех (PL)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена, предусматривающему реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе получения 1,3-бутадиена, имеющем по меньшей мере одну адиабатическую реакционную зону. Кроме того, изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из этанола, предусматривающему: i. получение ацетальдегида из этанола в реакторе получения ацетальдегида, и ii. получение 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида в реакторе получения 1,3-бутадиена. Настоящее изобретение также относится к установке для получения 1,3-бутадиена, содержащей по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена, образующий 1,3-бутадиен из этанола и ацетальдегида. Наконец, настоящее изобретение относится к установке для получения 1,3-бутадиена из этанола, включающей в себя: i. реактор получения ацетальдегида, и ii. реактор получения 1,3-бутадиена.



A1

202392761

202392761

A1

АДИАБАТИЧЕСКИ ОСУЩЕСТВЛЯЕМЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-БУТАДИЕНА ИЗ СМЕСЕЙ ЭТАНОЛА И АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена, предусматривающему реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе получения 1,3-бутадиена, имеющем по меньшей мере одну адиабатическую реакционную зону. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из этанола, предусматривающему i. получение ацетальдегида из этанола в реакторе получения ацетальдегида, и ii. получение 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида в реакторе получения 1,3-бутадиена. Настоящее изобретение также относится к установке для получения 1,3-бутадиена, содержащей по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена, образующий 1,3-бутадиен из этанола и ацетальдегида. Наконец, настоящее изобретение относится к установке для получения 1,3-бутадиена из этанола, включающей в себя i. реактор получения ацетальдегида, образующий ацетальдегид из этанола, и ii. реактор получения 1,3-бутадиена, образующий 1,3-бутадиен из этанола и ацетальдегида.

1,3-Бутадиен является одним из ключевых химических реагентов в полимерной промышленности и в основном используется для производства синтетических каучуков. При классическом подходе 1,3-бутадиен получают в промышленных масштабах путем парового крекинга нефти и выделяют из выходящего потока экстрактивной дистилляцией. Однако основными недостатками этого способа являются высокое энергопотребление и зависимость от ископаемого топливного сырья. Риск истощения запасов ископаемого топлива, а также растущие требования к охране окружающей среды стимулируют поиск менее энергоемких и более экологически безопасных способов производства олефинов, предпочтительно на основе возобновляемых ресурсов, таких как биомасса.

Природосберегающий 1,3-бутадиен может быть получен из бутандиола, получаемого путем ферментации (WO 2009/151342 A1, WO 2017/198503 A1).

В US 9884800 B2, также опубликованном как US 2017/0342009 A1, описано совместное получение 1,3-бутадиена и метилэтилкетона из предварительно нагретого 2,3-бутандиола. Не раскрываются какие-либо катализаторы, непосредственно подходящие для производства 1,3-бутадиена из этанола или из смесей этанол-ацетальдегид.

Кроме того, Global Bioenergies, а также Genomatica и Braskem обнаружили, что микроорганизмы склонны преобразовывать сахар в 1,3-бутадиен (US 9169496 B2, US 20160369306 A1, AU 2012212118 B2). Однако производительность по 1,3-бутадиену в этих способах слишком низка, чтобы иметь значение в промышленном масштабе.

В CN 103772117 В описано получение 1,3-бутадиена путем окислительного (экзотермического) дегидрирования бутена.

Экономические и экологические соображения убеждают в том, что этанол представляет собой один из наиболее перспективных устойчивых видов сырья для

производства 1,3-бутадиена. Существуют два пути химической конверсии этанола в 1,3-бутадиен: так называемый одноступенчатый способ (Лебедева) и двухступенчатый способ (Остромысленского). Одноступенчатый способ предусматривает прямую каталитическую конверсию газообразного этанола в 1,3-бутадиен. Двухступенчатый способ разделяет реакцию на две стадии - i) частичное дегидрирование этанола в ацетальдегид и ii) конверсию смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен.

Конверсия смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен является эндотермической реакцией. Поддержание температуры в реакторе, которая обеспечивает достаточное количество энергии для оптимальной конверсии веществ в 1,3-бутадиен, является чрезвычайно важным. Таким образом, осуществление конверсии смеси из этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен с помощью изотермических процессов на специальных катализаторах хорошо известно в литературе, и сообщалось о многих модификациях изотермических процессов. Если конверсию смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен проводят в изотермических условиях, реактор и катализатор в нем нагревают с помощью теплопередающей среды для поддержания относительно постоянной температуры, которая является достаточно высокой для создания возможности осуществления эндотермической конверсии смесей этанол/ацетальдегид в 1,3-бутадиен. Тем не менее, применение теплопередающей среды для обеспечения высоких температур реакции, требуемых, в частности, для регенерации, например, расплавленных солевых текучих сред, является дорогостоящим и делает установку реактора более сложной. Для восстановления (обновления) катализатора в (по меньшей мере частично) окислительных условиях обычно требуется регенерация при температуре до 550°C, в то время как реакцию этанола с ацетальдегидом с образованием 1,3-бутадиена обычно проводят при температуре 320-420 °C, такой как примерно 350°C. Кроме того, изотермические реакторы часто сложны с точки зрения конструкции, поскольку они часто представляют собой многотрубчатые реакторы. К тому же, техническое обслуживание реактора является более трудным при использовании типичного оборудования, применяемого для изотермических процессов, из-за присутствия теплопередающих устройств. Оно является в частности трудоемким, поскольку срок службы типичных катализаторов для получения 1,3-бутадиена, таких как танталовые катализаторы, относительно короткий, и загрузку катализатора нужно регулярно менять, например, приблизительно через 1-2 года.

Таким образом, существует необходимость в разработке способа получения 1,3-бутадиена из смесей этанола и ацетальдегида, который является более экономичным и позволяет упростить установку реактора и техническое обслуживание.

Сущность изобретения

В соответствии с настоящим изобретением было неожиданно обнаружено, что конверсия смесей этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен может быть осуществлена в адиабатических условиях, что является более экономичным и позволяет упростить установку реактора и техническое обслуживание.

Ввиду эндотермического характера конверсии смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен эффективное, равномерное и легко контролируемое подведение тепла к зоне реакции является одним из ключевых факторов правильной конструкции реактора. Для удовлетворения этих требований реактор должен характеризоваться высоким отношением площади теплопередачи к объему реакционной смеси. Соответственно, типичной конструкцией реактора для такого применения является многотрубчатый реактор с неподвижным слоем типа кожухотрубчатого теплообменника, где теплоноситель протекает через кожух, а реагенты протекают по трубам малого диаметра (загруженным гранулами катализатора). Такой многотрубчатый реактор очень сложен в проектировании, в частности, когда требуется теплоноситель, подходящий для высокой температуры, необходимой для регенерации катализатора. Кроме того, реактор такого типа сложен в эксплуатации и обслуживании, в частности, при необходимости замены использованного катализатора новым катализатором. Поскольку конверсия смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен осуществляется в соответствии с настоящим изобретением в адиабатическом температурном режиме, подача тепла рассматривается отдельно от конструкции реактора, и реактор и каталитическая зона в нем могут быть короче и иметь больший диаметр. Например, реакторы адиабатического трубчатого типа с неподвижным слоем, используемые в соответствии с настоящим изобретением, имеют простую конструкцию и обеспечивают простоту эксплуатации и обслуживания.

Таким образом, в первом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена, предусматривающему реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе получения 1,3-бутадиена, имеющем, по меньшей мере, одну адиабатическую реакционную зону, причем адиабатическая реакционная зона содержит нанесенный катализатор и образует 1,3-бутадиен.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из этанола, предусматривающему

i. получение ацетальдегида из этанола в реакторе получения ацетальдегида, имеющем реакционную зону, причем реакционная зона реактора получения ацетальдегида содержит нанесенный или нанесенный (насыпной) катализатор, и

ii. получение 1,3-бутадиена согласно способу, описанному в настоящем документе (применительно к первому аспекту изобретения),

предпочтительно при этом реакционная зона реактора получения ацетальдегида представляет собой изотермическую реакционную зону.

Кроме того, в третьем аспекте изобретение относится к установке для получения 1,3-бутадиена, содержащей по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

a) по меньшей мере одну зону для получения 1,3-бутадиена, причем зона содержит нанесенный катализатор для получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, и

b) средство для подачи сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реактор получения 1,3-бутадиена,

причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство для нагревания реагентов для нагрева сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, устройство для нагревания реагентов является достаточным для реакции этанола и ацетальдегида в адиабатических условиях,

реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

с) средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена,

предпочтительно где средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена содержит

х) средство для подачи потока, содержащего инертный газ, в реактор получения 1,3-бутадиена, и

у) средство для подачи потока, содержащего кислород, в реактор получения 1,3-бутадиена,

реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство нагревания регенеранта, служащее для нагрева потока, содержащего инертный газ и кислород, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, причем устройство нагревания регенеранта является достаточным для регенерации нанесенного катализатора в адиабатических условиях.

Наконец, и в четвертом аспекте, изобретение относится к установке для получения 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

i. по меньшей мере один реактор получения ацетальдегида из этанола, причем реактор получения ацетальдегида из этанола имеет

а) по меньшей мере одну зону для получения ацетальдегида из этанола, зона для получения ацетальдегида из этанола содержит нанесенный или ненанесенный (насыпной) катализатор для получения ацетальдегида, и

б) средство для подачи сырья, содержащего этанол, в реактор получения ацетальдегида; и

ii. по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

а) по меньшей мере одну зону для получения 1,3-бутадиена, причем зона содержит нанесенный катализатор для получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, и

б) средство для подачи сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реактор получения 1,3-бутадиена,

причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство для нагревания реагентов для нагрева сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, причем устройство для нагревания реагентов является достаточным для реакции этанола и ацетальдегида в адиабатических условиях,

реактор получения 1,3-бутадиена, дополнительно имеет

с) средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена,

предпочтительно где средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена содержит

х) средство для подачи потока, содержащего инертный газ, в реактор получения 1,3-бутадиена, и

у) средство для подачи потока, содержащего кислород, в реактор получения 1,3-бутадиена,

реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство нагревания регенеранта, служащее для нагрева потока, содержащего инертный газ и кислород, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, причем устройство нагревания регенеранта является достаточным для регенерации нанесенного катализатора в адиабатических условиях,

предпочтительно при этом реакционная зона реактора получения ацетальдегида представляет собой изотермическую реакционную зону.

Подробное описание изобретения

1) Способ получения 1,3-бутадиена

В соответствии с первым аспектом изобретения способ получения 1,3-бутадиена предусматривает реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе получения 1,3-бутадиена, имеющем, по меньшей мере, одну адиабатическую реакционную зону, причем адиабатическая реакционная зона содержит нанесенный катализатор и образует 1,3-бутадиен.

В соответствии с настоящим изобретением тепловую энергию, необходимую для (эндотермической) реакции смеси из этанола и ацетальдегида для получения 1,3-бутадиена, подают в адиабатическую реакционную зону только посредством сырья, подаваемого в адиабатическую реакционную зону. Указанное сырье, подаваемое в адиабатическую реакционную зону, последовательно нагревают до подходящей температуры с помощью нагревательного устройства, перед контактированием сырья, подаваемого в адиабатическую реакционную зону, с нанесенным катализатором.

Нагревательное устройство для повышения температуры сырья, подаваемого в адиабатическую реакционную зону, может быть, например, теплообменником или нагретой инертной набивкой, разделяющей две адиабатические реакционные зоны внутри одного реактора.

В соответствии с изобретением, система теплообменников выполнена с возможностью специальной подачи тепла к сырью, которое выступает в качестве теплоносителя, и конструкция реактора направлена на уменьшение тепловых потерь:

- На стадии а) реакции сырье, содержащее этанол и ацетальдегид, выступает в качестве теплоносителя для осуществления эндотермической реакции с образованием 1,3-бутадиена в адиабатических условиях. Устройство для нагревания реагентов является достаточным для реакции этанола и ацетальдегида в адиабатических условиях, когда

нагретое сырье, содержащее этанол и ацетальдегид, контактирует с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена.

- На стадии b) регенерации соответствующие нагретые газовые потоки выступают в качестве теплоносителя для регенерации нанесенного катализатора в адиабатических условиях. Устройство нагревания регенеранта является достаточным для того, чтобы нагретый газовый поток, когда он контактирует с нанесенным катализатором, регенерировал нанесенный катализатор в адиабатических условиях.

Сырье, подаваемое в адиабатическую реакционную зону, включает сырье, содержащее этанол и ацетальдегид и, необязательно, дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид.

Выходящий поток из реакционной зоны или же, если используется несколько (n) реакционных зон, выходящий поток из n-ной реакционной зоны, отделяют, и этанол и ацетальдегид очищают до определенного уровня чистоты перед их рециркуляцией. Этанол из выходящего потока может быть рециркулирован в реакционную зону, образующую ацетальдегид, или в (первую или любую последующую) реакционную зону, образующую 1,3-бутадиен, или как в реакционную зону, образующую ацетальдегид, так и в (первую или любую последующую) реакционную зону, образующую 1,3-бутадиен. Ацетальдегид из выходящего потока может быть рециркулирован в (первую или любую последующую) реакционную зону, образующую 1,3-бутадиен.

Поскольку в способе по изобретению тепловую энергию, необходимую для эндотермической реакции смеси этанола и ацетальдегида для получения 1,3-бутадиена, подают в адиабатическую реакционную зону с помощью сырья, подаваемого в реакционную зону, дополнительная подача тепла в адиабатическую реакционную зону не требуется. Неожиданно было обнаружено, что, несмотря на то, что температура снижается вдоль адиабатической реакционной зоны за счет эндотермического эффекта реакции, конверсия этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен может быть осуществлена эффективно без обеспечения дополнительного нагревательного устройства для поддержания постоянной температуры в реакционной зоне, при условии, что сырье, содержащее этанол и ацетальдегид, имеет в достаточной степени высокую температуру при поступлении в адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен. Способ по настоящему изобретению имеет преимущество, поскольку он предусматривает значительно более простую и экономичную реакторную установку.

Предпочтительно, реакционная зона или несколько реакционных зон, образующих 1,3-бутадиен и работающих в адиабатических условиях, выполнены с учетом падения температуры, наблюдаемого в каждой отдельной реакционной зоне, благодаря чему каждая отдельная реакционная зона работает в температурном диапазоне, обеспечивающем хорошую активность, конверсию и селективность по 1,3-бутадиену.

С помощью способа по настоящему изобретению, описанного в настоящем документе, смесь этанола и ацетальдегида может быть конвертирована в 1,3-бутадиен со степенью конверсии примерно 35-45% и селективностью по 1,3-бутадиену 70-75%.

Предпочтительно, в способе по изобретению сырье, подаваемое в адиабатическую реакционную зону, содержит по меньшей мере 40% масс., более предпочтительно по меньшей мере 70% масс. этанола в расчете на общую массу сырья.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления этанольным исходным материалом, используемым в способе по изобретению, является водный этанол, предпочтительно по меньшей мере 80% масс. водного этанола, более предпочтительно по меньшей мере 90% масс. водного этанола, в расчете на общую массу этанольного исходного материала.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления этанольный исходный материал, используемый в способе по изобретению, содержит более 90% масс., предпочтительно более 95% масс., более предпочтительно более 97% масс., наиболее предпочтительно более 98% масс. этанола, в расчете на общую массу этанольного исходного материала.

Предпочтительно сырье содержит по меньшей мере 12,5% масс., более предпочтительно по меньшей мере 20% масс. ацетальдегида в расчете на общую массу сырья.

Ацетальдегид, подаваемый в реактор получения 1,3-бутадиена, может быть получен с помощью реактора получения ацетальдегида, образующего ацетальдегид из этанола, как описано в здесь далее. В качестве альтернативы, ацетальдегид может быть получен в результате обработки выходящего потока из реакционной зоны или реактора, образующего 1,3-бутадиен.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению нанесенный катализатор содержит одно или более из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова, в частности, тантал.

Предпочтительно нанесенный катализатор содержит тантал в количестве 0,1-10% масс., предпочтительно 0,5-5% масс., более предпочтительно 2-3% масс., в пересчете на Ta_2O_5 и исходя из общей массы нанесенного катализатора.

Предпочтительно нанесенный катализатор содержит одно или более из тантала, циркония, ниобия и гафния.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления носитель нанесенного катализатора выбирают из группы, состоящей из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей диоксида кремния, носителей оксида алюминия, алюмосиликатных носителей, глин, других пористых оксидных носителей и их смесей.

Предпочтительно носителем нанесенного катализатора является носитель из диоксида кремния, более предпочтительно, упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Предпочтительно носитель нанесенного катализатора имеет удельную поверхность (SSA) в диапазоне от 130 до 550 m^2/g , более предпочтительно в диапазоне от 190 до 350 m^2/g . В настоящем тексте термин «удельная поверхность» означает удельную поверхность по БЭТ (в m^2/g), определенную методом БЭТ в одной точке в соответствии с ISO

9277:2010, дополненным, если применимо, ISO 18757:2003.

Предпочтительно носитель нанесенного катализатора имеет средний диаметр пор в диапазоне от 30 до 300 Å (определяемый методом Баррета-Джойнера-Халенды).

Предпочтительно носитель нанесенного катализатора имеет объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г (определяемый методом Баррета-Джойнера-Халенды).

Более предпочтительно носитель нанесенного катализатора представляет собой носитель из диоксида кремния с удельной поверхностью в диапазоне от 130 до 550 м²/г, наиболее предпочтительно от 190 до 350 м²/г, и средний диаметр пор в диапазоне от 30 до 300 Å, и объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г.

Наиболее предпочтительно носитель нанесенного катализатора представляет собой упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния с удельной поверхностью в диапазоне от 130 до 550 м²/г, наиболее предпочтительно от 190 до 350 м²/г, и средний диаметр пор в диапазоне от 30 до 300 Å, и объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению молярное отношение этанола к ацетальдегиду в сырье, подаваемом в адиабатическую реакционную зону, находится в диапазоне от 1 до 7, предпочтительно от 1,5 до 5, более предпочтительно 2 до 4, в частности 2,5 до 3,5, например, примерно 3.

Предпочтительно среднечасовая скорость подачи сырья (WHSV) в адиабатическую реакционную зону находится в диапазоне от 0,5 до 10 ч⁻¹, более предпочтительно от 1,5 до 4 ч⁻¹, наиболее предпочтительно от 2 до 3 ч⁻¹.

Наиболее предпочтительно WHSV регулируют таким образом, чтобы молярное отношение этанола к ацетальдегиду в выходящем потоке из адиабатической реакционной зоны было по меньшей мере на 20%, предпочтительно по меньшей мере на 30%, выше, чем молярное отношение этанола к ацетальдегиду в сырье.

Как указано выше, тепловую энергию, необходимую для (эндотермической) реакции смеси этанола и ацетальдегида для получения 1,3-бутадиена, подают в зону адиабатической реакции только посредством сырья, подаваемого в зону адиабатической реакции. Падение температуры зависит от конверсии и изоляции реактора: тепловых потерь. Как правило, протекание эндотермической конверсии смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен вызывает падение температур от примерно 30°C до 100°C по длине адиабатической реакционной зоны в зависимости от конверсии и условий реакции. Для поддержания высокой эффективности сырье должно быть предварительно нагрето и выступать в качестве теплоносителя для подачи необходимой энергии в адиабатическую реакционную зону для оптимальной конверсии этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен.

Таким образом, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению, температура сырья перед контактированием с нанесенным катализатором находится в диапазоне 320-430 °C, более предпочтительно 350-410 °C, наиболее предпочтительно 380-390 °C.

В способе по изобретению адиабатическая реакционная зона, содержащая

нанесенный катализатор и образующая 1,3-бутадиен, предпочтительно работает при давлении 0-10 бар изб. (0-1 МПа изб.), более предпочтительно 1-5 бар изб. (0,1-0,5 МПа изб.), наиболее предпочтительно 1-3 бар изб. (0,1-0,3 МПа изб.).

Предпочтительно избегать слишком высокого падения температуры вдоль адиабатической реакционной зоны.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению способ, соответственно, осуществляют в n адиабатических реакционных зонах, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен, где n является целым числом и равно 2 или более, и по меньшей мере часть выходящего потока из каждой $(n-1)$ -ой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, подают в n -ную адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен.

Предпочтительно, дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид, подают в любую из n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен.

Более предпочтительно, дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид, подают в каждую из n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен.

n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен, предпочтительно соединены последовательно.

Предпочтительно весь выходящий поток из $(n-1)$ -ой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, подают в n -ную адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен.

Более предпочтительно, дополнительное сырье, если оно присутствует, содержит ацетальдегид и этанол.

Ацетальдегид может быть получен в результате обработки выходящего потока из реакционной зоны или реактора, образующего 1,3-бутадиен.

Дополнительные сырьевые материалы, которые подают в любую из n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен, или подают в каждую из n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен, могут иметь одинаковый состав или могут иметь разные составы. В частности, они могут иметь одинаковое молярное отношение этанола к ацетальдегиду или же разное отношение.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления дополнительное сырье вводят в каждую из n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен.

Во всех вариантах осуществления настоящего изобретения предпочтительно, чтобы было по меньшей мере две реакционные зоны, т.е. чтобы n составляло по меньшей мере 2.

Прямое введение дополнительного сырья в последующую реакционную зону является невыгодным из-за отсутствия хорошего перемешивания сырьевых материалов (выходящего потока из предыдущей реакционной зоны с дополнительным сырьем), что потенциально приводит к побочным реакциям непосредственно ниже точки подачи дополнительного сырья. Следовательно, когда несколько реакционных зон разделены слоем нагретой инертной набивки, дополнительное сырье предпочтительно добавляют в верхнюю часть нагретой инертной набивки, затем смешивают в нагретой инертной набивке с выходящим потоком из предыдущей реакционной зоны, и затем вводят в последующую реакционную зону. В качестве альтернативы, выходящий поток из предыдущей реакционной зоны и дополнительное сырье могут быть смешаны вне реактора, т.е. в трубе, и затем смесь может поступать в теплообменник, или может, например, сначала проходить через статический смеситель и затем поступать в теплообменник.

Предпочтительно дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид, смешивают с (по меньшей мере частью) выходящего потока из (n-1)-ой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, и смесь затем подают в n-ую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен.

Сырьевые материалы (т.е. сырье, содержащее этанол и ацетальдегид, или смесь с дополнительным сырьем, содержащим ацетальдегид) в адиабатические реакционные зоны, содержащие нанесенный катализатор и образующие 1,3-бутадиен, предпочтительно нагревают до подходящей температуры с помощью нагревательного устройства перед поступлением в соответствующую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен.

Предпочтительно температура сырья превышает 165°C, предпочтительно превышает 200°C, более предпочтительно превышает 250°C перед контактированием с нанесенным катализатором.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения температура сырья находится в диапазоне 320-430 °C, более предпочтительно 350-410 °C, наиболее предпочтительно 380-390 °C, перед контактированием с нанесенным катализатором.

В идеале и предпочтительно, n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен, соединены последовательно и работают при одинаковом давлении (как определено выше). Однако на практике незначительное падение давления часто наблюдается вдоль ряда n адиабатических реакционных зон из-за возникающего сопротивления потоку.

Предпочтительно выходящий поток из адиабатической реакционной зоны (или последней из n адиабатических реакционных зон), содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, (выходящий поток n), обрабатывают для получения продукта 1,3-бутадиена.

В работе Kampmeyer et al. (*Industrial u Engineering Chemistry*, 1949, 41, 3, 550) описано использование боковых потоков или вспомогательного сырья (многоточечное добавление и точечное добавление) в изотермическом способе получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида. Реакционная камера представляет собой изолированный, с электрическим подогревом блок из нержавеющей стали. Температуру катализатора регулируют таким образом, чтобы иметь изменение только в несколько градусов по всей длине секции катализатора блока печи, и устанавливают на 350°C. Боковые потоки или вспомогательное сырье сначала вводят в предварительный подогреватель потока, и затем в коллектор с электрообогревом, поддерживаемый при температуре всего 165°C. Такая температура будет слишком низка, чтобы поддерживать эффективную конверсию этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен без посторонней помощи.

В исследованиях, лежащих в основе настоящего изобретения, неожиданно было обнаружено, что использование одного или более дополнительного сырья в способе согласно изобретению является особенно предпочтительным, поскольку дополнительное сырье может быть использовано для доставки тепловой энергии в любую из адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен.

Использование одного или более дополнительного сырья в способе по изобретению является дополнительным преимуществом, поскольку позволяет рециркулировать фракции ацетальдегида (и, необязательно, этанола), выделенные из выходящих потоков из адиабатических реакционных зон, в любую из адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен, с помощью дополнительного сырья, если это необходимо.

Кроме того, наличие n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен, где n является целым числом и равно 2 или более, и одного или более дополнительного сырья, является дополнительным преимуществом, поскольку позволяет точно регулировать состав сырьевых материалов в адиабатические реакционные зоны, содержащие нанесенный катализатор и образующие 1,3-бутадиен, если это необходимо. Поэтому нет необходимости для сырья в первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен, содержать особенно большое количество ацетальдегида, например, поскольку дополнительное количество ацетальдегида (и необязательно, этанола) может быть добавлено с помощью дополнительного сырья после первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен. Как следствие, в реакторе получения 1,3-бутадиена удастся избежать локального избытка ацетальдегида, подвергающегося конденсации с образованием предшественников кокса. Соответственно, достигается снижение селективности к весьма нежелательным тяжелым побочным продуктам, а также более равномерная и гораздо более медленная деактивация нанесенных катализаторов в n адиабатических реакционных зонах, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен. Это приводит к большей

устойчивости, т.е. к более продолжительному времени на потоке (TOS), для нанесенных катализаторов, к более мягким условиям регенерации, а также к предотвращению образования горячих точек во время процедуры регенерации катализатора.

Добавление дополнительного сырья в способе по изобретению, таким образом, поддерживает активность катализатора, т.е. увеличивает время на потоке, благодаря чему регенерацию адиабатических реакционных зон необходимо проводить только в течение периода времени в диапазоне от $1/6$ до $1/2$ от периода времени, в течение которого осуществляется каталитическая реакция. Это противоположно описаниям WO 2020/126920 A1 и WO 2020/126921 A1, согласно которым регенерация должна осуществляться в течение периода времени, составляющего $1/2$ от продолжительности каталитической реакции.

Предпочтительно регенерация включает следующие последовательные ступени:

i. ступень десорбции, осуществляемая при температуре в диапазоне $300-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода 200 об.ч/млн или менее;

ii. первая ступень сжигания, проводимая при температуре в диапазоне $350-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода в диапазоне $0,2-8\text{ об.}\%$;

iii. вторая ступень сжигания, проводимая при температуре в диапазоне $400-550\text{ }^{\circ}\text{C}$, путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода в диапазоне $0,2-8\text{ об.}\%$;

iv. ступень десорбции, осуществляемая при температуре в диапазоне $550-300\text{ }^{\circ}\text{C}$, путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода менее 200 об.ч/млн ;

при этом газовые потоки, подаваемые на каждую из ступеней регенерации от b)i. до b)iv., сначала нагревают и затем приводят в контакт с нанесенным катализатором.

Во всех вариантах осуществления изобретения в качестве газа, используемого для включения кислорода в газовый поток на тех ступенях регенерации, которые включают подачу кислорода (а именно, первая ступень ii. сжигания, вторая ступень iii. сжигания, или же и первая ступень ii. сжигания и вторая ступень iii. сжигания), обычно выбирают воздух. Воздух имеет то преимущество, что он содержит как инертный газ, так и кислород, и что кислород можно удобно дозировать в газовый поток, как это требуется для подачи желаемого количества кислорода в газовые потоки, содержащие кислород, а именно в потоки на ступенях i. и ii. регенерации.

Дальнейшие уточнения, касающиеся регенерации нанесенного катализатора в адиабатической реакционной зоне, изложены в заявке, озаглавленной «Adiabatically conducted process for the production of 1,3-butadiene from mixtures of ethanol and acetaldehyde with catalyst regeneration» (заявка PCT/EP2022/058716, дело патентного поверенного SH 1657-02WO, поданная одновременно с настоящей заявкой), содержание

которой включено в настоящий документ во всей своей полноте. Указанная заявка, озаглавленная «Adiabatically conducted process for the production of 1,3-butadiene from mixtures of ethanol and acetaldehyde with catalyst regeneration» испрашивает приоритет над европейской патентной заявкой EP21461530.4, поданной 1 апреля 2021, что также является датой подачи европейской патентной заявки EP21461531.2 (на приоритет которой имеет притязание настоящая заявка).

Способ по изобретению предпочтительно осуществляют в двух или более адиабатических реакционных зонах, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению состав и расход дополнительного сырья регулируют таким образом, чтобы получить молярное отношение этанола к ацетальдегиду в сырье для n-ной адиабатической реакционной зоны, содержащий нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, равное 85-115% от молярного отношения этанола к ацетальдегиду в сырье для (n-1)-ой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен.

Предпочтительно, WHSV в адиабатической реакционной зоне, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, регулируют таким образом, чтобы молярное отношение этанола к ацетальдегиду в выходящем потоке из этой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, было по меньшей мере на 20% выше, чем молярное отношение этанола к ацетальдегиду в сырье для данной адиабатической реакционной зоны,

более предпочтительно WHSV в каждой адиабатической реакционной зоне, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, регулируют таким образом, чтобы молярное отношение этанола к ацетальдегиду в выходящем потоке из данной адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, было по меньшей мере на 30% выше, чем молярное отношение этанола к ацетальдегиду в сырье для данной адиабатической реакционной зоны.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления реактор получения 1,3-бутадиена включает в себя первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен, и вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления первая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и образующая 1,3-бутадиен, и вторая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и образующая 1,3-бутадиен, разделены нереакционной зоной, предпочтительно где нереакционная зона нагревается, более предпочтительно где нагретая нереакционная зона содержит инертную набивку.

Предпочтительно инертную набивку выбирают из группы, состоящей из карбида кремния, инертных керамических слоев, керамических шариков, экструдатов, колец диаметром 2-7 мм, сетки из нержавеющей стали, пеноматериалов и их смесей.

Предпочтительно по меньшей мере часть выходящего потока из первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, проходит через нереакционную зону и затем подается во вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен.

Как указано выше, протекание эндотермической конверсии смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен вызывает падение температуры вдоль адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и образующих 1,3-бутадиен. Выходящий поток из первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, соответственно, имеет более низкую температуру, чем сырье, содержащее этанол и ацетальдегид, подаваемое в первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен. Следовательно, предпочтительно, чтобы нереакционная зона, разделяющая первую и вторую адиабатические реакционные зоны, содержащие нанесенный катализатор и образующие 1,3-бутадиен, была нагрета, чтобы гарантировать, что сырье во вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен, имеет достаточно высокую температуру для подачи энергии, необходимой для конверсии этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен во второй адиабатической реакционной зоне, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления температура сырья перед контактированием с нанесенным катализатором первой адиабатической реакционной зоны, образующей 1,3-бутадиен, находится в диапазоне 320-430 °С, более предпочтительно 350-410 °С, наиболее предпочтительно 380-390 °С.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления температура сырья перед контактированием с нанесенным катализатором второй адиабатической реакционной зоны, образующей 1,3-бутадиен, находится в диапазоне 320-430 °С, более предпочтительно 350-410 °С, наиболее предпочтительно 380-390 °С.

Предпочтительно первая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и образующая 1,3-бутадиен, работает при давлении 0-10 бар изб. (0-1 МПа изб.), более предпочтительно 1-5 бар изб. (0,1-0,5 МПа изб.), наиболее предпочтительно 1-3 бар изб. (0,1-0,3 МПа изб.).

Предпочтительно вторая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и образующая 1,3-бутадиен, работает при давлении от 0-10 бар изб. (0-0,1 МПа изб.), более предпочтительно 1-5 бар изб. (0,1-0,5 МПа изб.), наиболее предпочтительно 1-3 бар изб. (0,1-0,3 МПа изб.).

Наиболее предпочтительно первая и вторая адиабатические реакционные зоны, содержащие нанесенный катализатор и образующие 1,3-бутадиен, работают при одинаковом давлении (как определено выше).

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления первая

адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и образующая 1,3-бутадиен, и вторая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и образующая 1,3-бутадиен, разделены нереакционной зоной, и по меньшей мере часть выходящего потока из первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, проходит через теплообменник и затем подается во вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен.

Предпочтительно нереакционная зона содержит инертную набивку.

Наиболее предпочтительно инертную набивку выбирают из группы, состоящей из карбида кремния, инертных керамических слоев, керамических шариков, экструдатов, колец диаметром 2-7 мм, сетки из нержавеющей стали, пеноматериалов и их смесей.

Теплообменник между первой адиабатической реакционной зоной и второй адиабатической реакционной зоной выполняет такую же функцию, которая описана выше для нагретой нереакционной зоны.

Предпочтительно дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид, подают в реактор после первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, более предпочтительно дополнительное сырье смешивают с выходящим потоком из первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и образующей 1,3-бутадиен, и затем подают во вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления дополнительное сырье содержит ацетальдегид и этанол.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению дополнительное сырье также содержит этанол, и молярное отношение этанола к ацетальдегиду в дополнительном сырье находится в диапазоне от 0,1 до 5, предпочтительно от 1 до 2, более предпочтительно 1,4 до 1,8.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению первый реактор получения 1,3-бутадиена, имеющий по меньшей мере первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен, и второй реактор получения 1,3-бутадиена, имеющий по меньшей мере вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и образующую 1,3-бутадиен, соединены последовательно, и по меньшей мере часть выходящего потока из первого реактора получения 1,3-бутадиена подают во второй реактор получения 1,3-бутадиена, более предпочтительно дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид, подают во второй реактор.

Предпочтительно весь выходящий поток из первого реактора получения 1,3-бутадиена подают во второй реактор получения 1,3-бутадиена.

Более предпочтительно дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид и этанол, подают во второй реактор.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению выходящий поток из первого реактора получения 1,3-бутадиена нагревают и затем подают во второй реактор получения 1,3-бутадиена.

Таким образом, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, температура сырья для второго реактора получения 1,3-бутадиена, содержащего по меньшей мере часть выходящего потока из первого реактора получения 1,3-бутадиена и необязательно дополнительное сырье, находится в диапазоне 320-430 °С, более предпочтительно 350-410 °С, наиболее предпочтительно 380-390 °С перед поступлением во второй реактор получения 1,3-бутадиена.

В соответствии со вторым аспектом изобретения, способ получения 1,3-бутадиена из этанола предусматривает

- i. получение ацетальдегида из этанола в реакторе получения ацетальдегида, имеющем реакционную зону, причем реакционная зона реактора получения ацетальдегида содержит нанесенный или нанесенный (насыпной) катализатор, и
- ii. получение 1,3-бутадиена согласно способу, определенному в настоящем документе.

Предпочтительно реакционная зона реактора получения ацетальдегида является изотермической реакционной зоной.

Указанный способ получения 1,3-бутадиена из этанола является особенно предпочтительным, поскольку ацетальдегид, требующийся на ступени ii, может быть получен из этанола и не должен покупаться в качестве сырья для способа по изобретению.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению нанесенный или нанесенный (насыпной) катализатор содержит одно или более из цинка, меди, серебра, хрома, магния и никеля, в частности одно или более из цинка и меди.

Предпочтительно реактор получения ацетальдегида содержит нанесенный катализатор.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления носитель нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида выбирают из группы, состоящей из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей диоксида кремния, носителей оксида алюминия, алюмосиликатных носителей, глин, других пористых оксидных носителей и их смесей.

Предпочтительно носителем нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида является носитель из диоксида кремния, более предпочтительно, упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Предпочтительно носитель нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида имеет удельную поверхность (SSA) в диапазоне от 7 до 550 м²/г, более предпочтительно в диапазоне от 190 до 350 м²/г.

Предпочтительно носитель нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида имеет средний диаметр пор в диапазоне от 10 до 300 Å (определяемый с

помощью метода Баррета-Джойнера-Халенды).

Предпочтительно носитель нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида имеет объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г (определяемый с помощью метода Баррета-Джойнера-Халенды).

Более предпочтительно носитель нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида представляет собой носитель из диоксида кремния с удельной поверхностью в диапазоне от 7 до 550 м²/г, наиболее предпочтительно от 190 до 350 м²/г, и средний диаметр пор в диапазоне от 10 до 300 Å, и объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г.

Наиболее предпочтительно носитель нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида представляет собой упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния с удельной поверхностью в диапазоне от 7 до 550 м²/г, наиболее предпочтительно от 190 до 350 м²/г, и средний диаметр пор в диапазоне от 10 до 300 Å, и объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г.

Нанесенным или ненанесенным (насыпным) катализатором в реакционной зоне реактора получения ацетальдегида может быть любой (коммерческий) катализатор, который способен катализировать дегидрирование этанола в ацетальдегид.

2) Установка для получения 1,3-бутадиена

Третий аспект настоящего изобретения относится к установке для получения 1,3-бутадиена, содержащей по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

а) по меньшей мере одну зону для получения 1,3-бутадиена, причем зона содержит нанесенный катализатор для получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, и

б) средство для подачи сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реактор получения 1,3-бутадиена,

причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство для нагревания реагентов для нагрева сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, устройство для нагревания реагентов является достаточным для реакции этанола и ацетальдегида в адиабатических условиях,

реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

с) средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена, предпочтительно где средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена содержит

х) средство для подачи потока, содержащего инертный газ, в реактор получения 1,3-бутадиена, и

у) средство для подачи потока, содержащего кислород, в реактор получения 1,3-бутадиена,

реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство нагревания регенеранта, служащее для нагрева потока, содержащего инертный газ и кислород, перед

контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, причем устройство нагревания регенеранта является достаточным для регенерации нанесенного катализатора в адиабатических условиях.

Четвертый аспект настоящего изобретения относится к установке для получения 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

i. по меньшей мере один реактор получения ацетальдегида из этанола, причем реактор получения ацетальдегида из этанола имеет

a) по меньшей мере одну зону для получения ацетальдегида из этанола, зона для получения ацетальдегида из этанола содержит нанесенный или ненанесенный (насыпной) катализатор для получения ацетальдегида, и

b) средство для подачи сырья, содержащего этанол, в реактор получения ацетальдегида; и

ii. по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

a) по меньшей мере одну зону для получения 1,3-бутадиена, причем зона содержит нанесенный катализатор для получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, и

b) средство для подачи сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реактор получения 1,3-бутадиена,

причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство для нагревания реагентов для нагрева сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, причем устройство для нагревания реагентов является достаточным для реакции этанола и ацетальдегида в адиабатических условиях,

реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

c) средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена, предпочтительно где средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена содержит

x) средство для подачи потока, содержащего инертный газ, в реактор получения 1,3-бутадиена, и

y) средство для подачи потока, содержащего кислород, в реактор получения 1,3-бутадиена,

реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство нагревания регенеранта, служащее для нагрева потока, содержащего инертный газ и кислород, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, причем устройство нагревания регенеранта является достаточным для регенерации нанесенного катализатора в адиабатических условиях.

Предпочтительно реакционная зона реактора получения ацетальдегида является изотермической реакционной зоной.

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

осуществления установок по изобретению, и наоборот.

Фиг.1: Схема приводимого в качестве примера способа получения 1,3-бутадиена по изобретению

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

Примеры

Все испытания проводились в трубчатом реакторе размером 52×3000 мм (внутренний диаметр × длина), загруженном нанесенным танталовым катализатором (3% масс. Ta₂O₅/SiO₂, при этом % масс. оксида тантала рассчитывается как Ta₂O₅, исходя из общей массы катализатора). Примеры с 1 по 5 выполняли в реакторе, загруженном 2,4 кг катализатора (длина каталитического слоя 2400 мм, объем слоя 5,1 дм³). Пример 6 выполняли в реакторе, загруженном двумя каталитическими слоями длиной 900 мм, разделенными 600 мм карборунда в качестве инертной набивки (общая масса каталитических слоев 1,8 кг, общий объем слоев 3,8 дм³). Выходящий из реактора поток анализировали с использованием онлайн-системы ГХ/МС. Условия эксперимента и результаты приведены в таблице 1 ниже.

WHSV, конверсию, селективность и выход рассчитывали следующим образом:

WHSV (один слой катализатора, без дополнительного сырья)=массовый расход сырья/масса катализатора

WHSV (первый каталитический слой)=массовый расход основного сырья/масса катализатора в первом каталитическом слое

WHSV (второй каталитический слой)=(массовый расход основного сырья+массовый расход дополнительного сырья) / масса катализатора во втором каталитическом слое

Конверсия=(моль конвертированных реагентов/моль исходного сырья) × 100

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

Выход=(конверсия × селективность) / 100

Пример 1

Сырьевой поток, содержащий водный этанол (94% масс.) и ацетальдегид в молярном отношении этанол:ацетальдегид=2,2, нагревали и подавали в реактор с WHSV 2,0 ч⁻¹. Температура на входе в каталитический слой составляла 410°C. Реактор работал при давлении 1,8 бар изб. (0,18 МПа изб.). Тепло подавалось в каталитический слой только посредством сырья, следовательно, температура на выходе из реактора составляла 300°C.

Пример 2

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что температура на входе в каталитический слой составляла 390°C.

Пример 3

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что температура на входе в каталитический слой составляла 380°C.

Пример 4

Сырьевой поток, содержащий водный этанол (94% масс.) и ацетальдегид в молярном отношении этанол:ацетальдегид=3,6, нагревали и подавали в реактор с WHSV 2,0 ч⁻¹. Температура на входе в каталитический слой составляла 380°C. Реактор работал при давлении 1,8 бар изб. (0,18 МПа изб.).

Пример 5

Реакцию проводили, как в примере 4, за исключением того, что молярное отношение этанол:ацетальдегид в сырье было 2,9.

Пример 6

Основное сырье, содержащее водный этанол (94% масс.) и ацетальдегид в молярном отношении этанол:ацетальдегид=2,9, нагревали и подавали в реактор с WHSV 3,0 ч⁻¹. Температура на входе в первый каталитический слой составляла 380°C. Реактор работал при давлении 1,8 бар изб. (0,18 МПа изб.). Предварительно нагретое дополнительное сырье, содержащее водный этанол (94% масс.) и ацетальдегид в молярном отношении этанол:ацетальдегид=1,6, подавали в реактор в верхнюю часть инертной набивки между двумя каталитическими слоями. Смешанное сырье (выходящий поток из первого каталитического слоя+дополнительное сырье) нагревали вдоль инертной набивки до достижения температуры 380°C на входе во второй каталитический слой. WHSV второго каталитического слоя составляла 4,1 ч⁻¹. Тепло подавалось в каталитический слой только посредством соответствующего сырья.

Таблица 1

Прим.	Основное сырье, отношение EtOH/АсН (моль/моль)	Дополнительное сырье, отношение EtOH/АсН (моль/моль)	T _{на входе} (°C)	WHSV (ч ⁻¹) ^a	TOS (ч)	Конверсия (%) ^b	Селективность по 1,3-BDN (%) ^(b)	Выход 1,3-BDN (%) ^(b)
1	2,2	н.д.	410	2,0	20	38	70	26,6
2	2,2	н.д.	390	2,0	20	42	72	30,2
3	2,2	н.д.	380	2,0	20	42	74	31,1
					100	36	71	25,6
4	3,6	н.д.	380	2,0	20	32	69	22,1
5	2,9	н.д.	380	2,0	20	38	72	27,4
					100	36	71	25,6
6	2,9	1,6	380	3,0/4,1	20	44	73	32,1
					100	42	72	30,2

^a для первого каталитического слоя или для первого каталитического слоя/второго каталитического слоя

^b в среднем для данного времени на потоке

EtOH=этанол

АсН=ацетальдегид

1,3-BDN=1,3-бутадиен

T=Температура

WHSV=среднечасовая скорость подачи сырья

TOS=время на потоке

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 1,3-бутадиена, включающий реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе получения 1,3-бутадиена, имеющем по меньшей мере одну адиабатическую реакционную зону, причем адиабатическая реакционная зона содержит нанесенный катализатор и производит 1,3-бутадиен.

2. Способ по п.1, в котором сырье содержит по меньшей мере 40% масс. этанола в расчете на общую массу сырья.

3. Способ по п.1 или п.2, в котором сырье содержит по меньшей мере 12,5% масс. ацетальдегида в расчете на общую массу сырья.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором нанесенный катализатор содержит один или более компонентов из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова, в частности, тантал,

предпочтительно при этом нанесенный катализатор содержит тантал в количестве 0,1-10% масс., предпочтительно 0,5-5% масс., более предпочтительно 2-3% масс., в пересчете на Ta_2O_5 и исходя из общей массы нанесенного катализатора.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором молярное отношение этанола к ацетальдегиду в сырье находится в диапазоне от 1 до 7, предпочтительно от 1,5 до 5, более предпочтительно 2 до 4, в частности 2,5 до 3,5, например, около 3.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура сырья перед контактированием с нанесенным катализатором находится в диапазоне 320-430 °С.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, работает при давлении 0-10 бар изб. (0-1 МПа изб.),

предпочтительно 1-5 бар изб. (0,1-0,5 МПа изб.), более предпочтительно 1-3 бар изб. (0,1-0,3 МПа изб.).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, где способ осуществляют в n адиабатических реакционных зонах, содержащих нанесенный катализатор и производящих 1,3-бутадиен, где n является целым числом и равно 2 или более, и по меньшей мере часть выходящего потока из каждой $(n-1)$ -й адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен, подают в n -ную адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен,

предпочтительно где дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид, подают в любую из n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и производящих 1,3-бутадиен,

более предпочтительно где дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид, подают в каждую из n адиабатических реакционных зон, содержащих нанесенный катализатор и производящих 1,3-бутадиен.

9. Способ по п.8, в котором состав и расход дополнительного сырья регулируют таким образом, чтобы получить молярное отношение этанола к ацетальдегиду в сырье для

n-ной адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен, равное 85-115% от молярного отношения этанола к ацетальдегиду в сырье для (n-1)-ой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен.

10. Способ по п.8 или п.9, в котором WHSV в адиабатической реакционной зоне, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен, регулируют таким образом, чтобы молярное отношение этанола к ацетальдегиду в выходящем потоке из данной адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен, было по меньшей мере на 20% выше, чем молярное отношение этанола к ацетальдегиду в сырье для данной адиабатической реакционной зоны,

предпочтительно где WHSV в каждой адиабатической реакционной зоне, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен, регулируют таким образом, чтобы молярное отношение этанола к ацетальдегиду в выходящем потоке из данной адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен, было по меньшей мере на 30% выше, чем молярное отношение этанола к ацетальдегиду в сырье для данной адиабатической реакционной зоны.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором реактор получения 1,3-бутадиена включает в себя первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен, и вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен.

12. Способ по п.11, в котором первая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, и вторая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, разделены нереакционной зоной,

предпочтительно, где при этом нереакционная зона нагревается,

более предпочтительно при этом нагретая нереакционная зона содержит инертную набивку.

13. Способ по п.11, в котором первая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, и вторая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, разделены нереакционной зоной,

и где по меньшей мере часть выходящего потока из первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен, проходит через теплообменник и затем подается во вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен.

14. Способ по любому из п.п.11-13, в котором дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид, подают в реактор после первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен,

предпочтительно при этом дополнительное сырье смешивают с выходящим потоком из первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен, и затем подают во вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен.

15. Способ по п.14, в котором дополнительное сырье также содержит этанол, и молярное отношение этанола к ацетальдегиду в дополнительном сырье находится в диапазоне от 0,1 до 5, предпочтительно от 1 до 2, более предпочтительно 1,4 до 1,8.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первый реактор получения 1,3-бутадиена, имеющий по меньшей мере первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен, и второй реактор получения 1,3-бутадиена, имеющий по меньшей мере вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен, соединены последовательно, и по меньшей мере часть выходящего потока из первого реактора получения 1,3-бутадиена подают во второй реактор получения 1,3-бутадиена,

более предпочтительно в котором дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид, подают во второй реактор.

17. Способ по п.16, в котором выходящий поток из первого реактора получения 1,3-бутадиена нагревают и затем подают во второй реактор получения 1,3-бутадиена.

18. Способ получения 1,3-бутадиена из этанола, включающий

i. получение ацетальдегида из этанола в реакторе получения ацетальдегида, имеющем реакционную зону, причем реакционная зона реактора получения ацетальдегида содержит нанесенный или нанесенный (насыпной) катализатор, и

ii. получение 1,3-бутадиена согласно способу по любому из предшествующих пунктов,

предпочтительно при этом реакционная зона реактора получения ацетальдегида представляет собой изотермическую реакционную зону.

19. Установка для получения 1,3-бутадиена, содержащая по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

a) по меньшей мере одну зону для получения 1,3-бутадиена, причем зона содержит нанесенный катализатор для получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, и

b) средство для подачи сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реактор получения 1,3-бутадиена,

причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство для нагревания реагентов для нагрева сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, где устройство для нагревания реагентов является достаточным для осуществления реакции этанола и ацетальдегида в адиабатических условиях,

реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

c) средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-

бутадиена,

предпочтительно где средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена содержит

х) средство для подачи потока, содержащего инертный газ, в реактор получения 1,3-бутадиена, и

у) средство для подачи потока, содержащего кислород, в реактор получения 1,3-бутадиена,

реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство нагревания регенеранта, служащее для нагрева потока, содержащего инертный газ и кислород, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, причем устройство нагревания регенеранта является достаточным для регенерации нанесенного катализатора в адиабатических условиях.

20. Установка для получения 1,3-бутадиена из этанола, содержащая

i. по меньшей мере один реактор получения ацетальдегида из этанола, причем реактор получения ацетальдегида из этанола имеет

а) по меньшей мере одну зону для получения ацетальдегида из этанола, где зона для получения ацетальдегида из этанола содержит нанесенный или ненанесенный (насыпной) катализатор для получения ацетальдегида, и

б) средство для подачи сырья, содержащего этанол, в реактор получения ацетальдегида; и

ii. по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

а) по меньшей мере одну зону для получения 1,3-бутадиена, причем зона содержит нанесенный катализатор для получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, и

б) средство для подачи сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реактор получения 1,3-бутадиена,

причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство для нагревания реагентов для нагрева сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, причем устройство для нагревания реагентов является достаточным для осуществления реакции этанола и ацетальдегида в адиабатических условиях,

реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

с) средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена,

предпочтительно где средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена содержит

х) средство для подачи потока, содержащего инертный газ, в реактор получения 1,3-бутадиена, и

у) средство для подачи потока, содержащего кислород, в реактор получения 1,3-бутадиена,

реактор получения 1,3-бутадиена имеет устройство нагревания регенеранта, служащее для нагрева потока, содержащего инертный газ и кислород, перед контактированием с нанесенным катализатором для получения 1,3-бутадиена, причем устройство нагревания регенеранта является достаточным для регенерации нанесенного катализатора в адиабатических условиях,

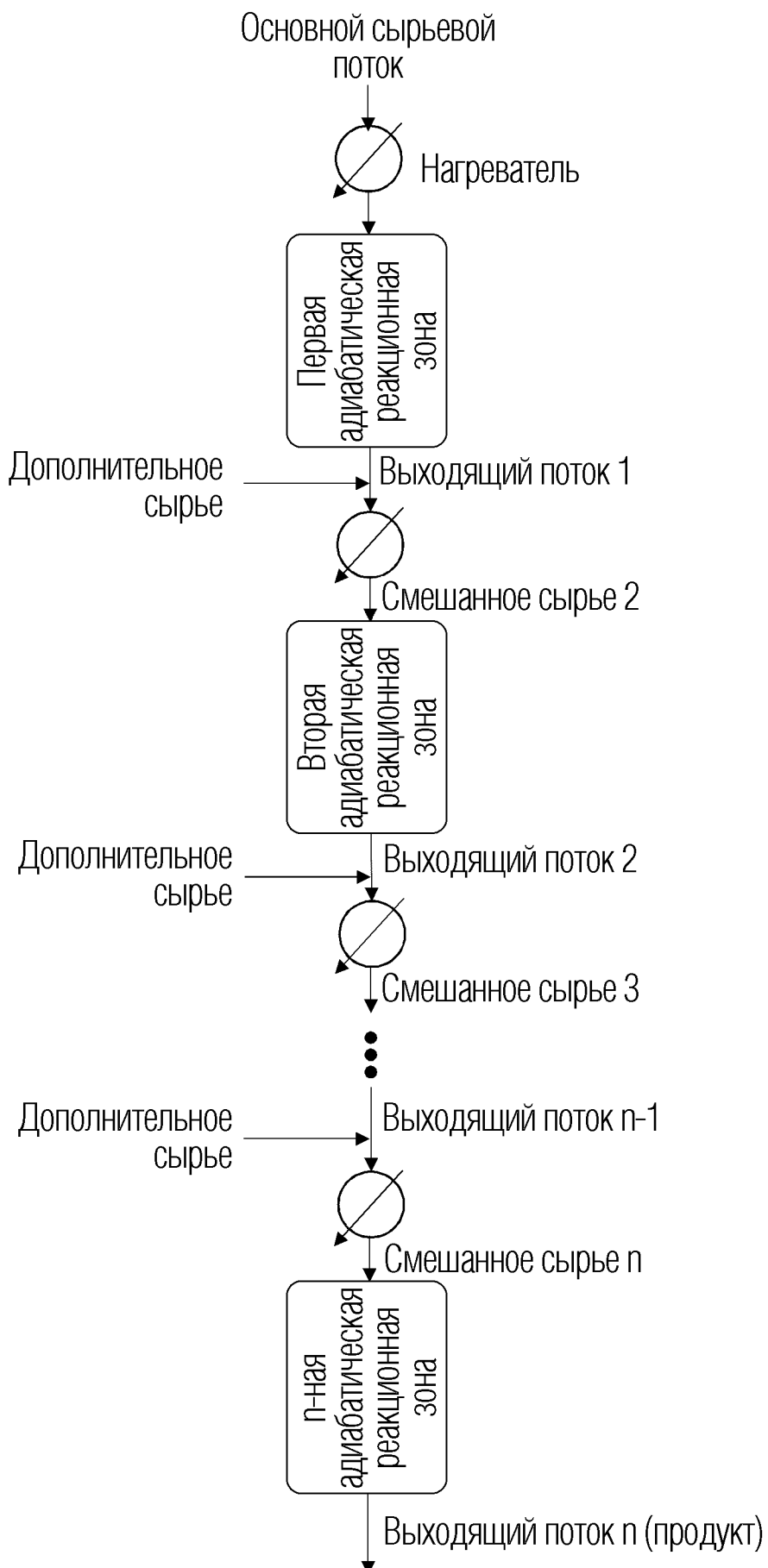
предпочтительно при этом реакционная зона реактора получения ацетальдегида представляет собой изотермическую реакционную зону.

21. Установка по п.19 или п.20, в которой нанесенный катализатор для получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида содержит один или более компонентов из тантала, ниобия, гафния и олова,

предпочтительно где нанесенный катализатор для получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида содержит тантал.

По доверенности

1/1



ФИГ. 1