

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202392757** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.12.01

(22) Дата подачи заявки
2022.03.31

(51) Int. Cl. **B01J 21/06** (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

(54) **ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ 1,3-БУТАДИЕНА ИЗ ЭТАНОЛА В ДВЕ СТАДИИ**

(31) **21461532.0**

(32) **2021.04.01**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/058736**

(87) **WO 2022/207896 2022.10.06**

(71) Заявитель:

СИНТОС С.А. (PL)

(72) Изобретатель:

**Янковяк Эвелина, Сковронек Шимон,
Ситко Магдалена (PL)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из этанола, причем способ предусматривает первую стадию и вторую стадию. Кроме того, изобретение относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола. Кроме того, изобретение относится к применению каталитической системы для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол, и к установке, содержащей данную каталитическую систему.

202392757
A1

202392757

A1

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ 1,3-БУТАДИЕНА ИЗ ЭТАНОЛА В ДВЕ СТАДИИ

Настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из этанола, причем способ предусматривает первую стадию и вторую стадию. Кроме того, настоящее изобретение относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению каталитической системы для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол, и к установке, содержащий каталитическую систему.

1,3-Бутадиен является одним из важнейших сырьевых материалов в промышленности синтетического каучука, где он используется в качестве мономера при получении широкого спектра синтетических полимеров, таких как полибутадиеновые каучуки, акрилонитрил-бутадиен-стирольные полимеры, бутадиен-стирольные каучуки, бутадиен-нитрильные каучуки, и стирол-бутадиеновые латексы. 1,3-Бутадиен, например, получают в качестве побочного продукта производства этилена при паровом крекинге нефти, и он может быть выделен с помощью экстрактивной дистилляции (Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 7917; ChemSusChem, 2013, 6, 1595; Chem. Central J., 2014, 8, 53).

Истощение невозобновляемых ресурсов, получаемых из ископаемого топлива, а также экологические соображения в последнее время стали мощными движущими силами для исследования возобновляемых источников 1,3-бутадиена и его предшественников. Из широкого спектра доступных возобновляемых источников биомасса, по-видимому, обладает наибольшим потенциалом в контексте использования для получения 1,3-бутадиена. Эта стратегия имеет два основных преимущества: независимость от ископаемого топлива и сокращение выбросов CO₂ (ChemSusChem, 2013, 6, 1595).

Конверсия этанола, получаемого, например, из биомассы, в 1,3-бутадиен может осуществляться двумя способами, описанными в литературе: как одноступенчатый способ (способ Лебедева) и как двухступенчатый способ (способ Остромысленского).

Одноступенчатый способ, описанный Лебедевым в начале 20-го века, осуществляется путем прямой конверсии этанола в 1,3-бутадиен с использованием многофункциональных катализаторов, подобранных с учетом кислотно-щелочных свойств (J. Gen. Chem., 1933, 3, 698; Chem. Ztg., 1936, 60, 313).

С другой стороны, так называемый двухступенчатый способ может осуществляться путем конверсии на первой ступени этанола в ацетальдегид. Целью данной первой ступени является подача на вторую ступень или в реактор такой смеси этанола и ацетальдегида. На второй ступени происходит конверсия смеси в 1,3-бутадиен, например, над танталоксидным катализатором на диоксидкремниевом носителе (Catal. Today, 2016, 259, 446). Однако оксид тантала, нанесенный на диоксид кремния, неактивен в окислении этанола до ацетальдегида. Таким образом, и для перехода от двухступенчатого к одноступенчатому способу, необходимо допировать катализатор образования 1,3-

бутадиена соединениями, которые активны в дегидрировании этанола в ацетальдегид. Обычно используемыми соединениями, активными в данной реакции, являются нанесенные благородные металлы, такие как серебро или золото. В WO 2012/015340 A1 описан выход 1,3-бутадиена примерно 81-82% при использовании катализатора на основе диоксида циркония-диоксида кремния, допированного золотом или золотом с диоксидом церия. Сырье содержало 9% ацетальдегида, и реакцию проводили при среднечасовой скорости подачи сырья (WHSV) $0,3 \text{ ч}^{-1}$.

G. Pomalaza *и др.* описывает прямую конверсию этанола в 1,3-бутадиен с помощью катализатора, содержащего Zn(II) и Ta(V), нанесенные на TUD-1, представляющий собой губкообразный мезопористый диоксид кремния с неупорядоченной трехмерной системой пор (Green Chem., 2018, 20, 3203; Green Chem., 2020, 22, 2558). Стабильная селективность в 68% по 1,3-бутадиену достигалась с помощью $\text{Zn}_{3,1\%}\text{-Ta}_{1,9\%}\text{-TUD-1}$ при 350°C и WHSV $5,3 \text{ ч}^{-1}$. Синтез катализаторов, содержащих Zn(II) и Ta(V), включает гелеобразование с помощью TEAON-TEOS, растворенного в этаноле с предшественниками металлов в комплексе с тетраэтиленгликолем для обеспечения их диспергирования. Образующийся в результате гель сушат и автоклавируют, что создает мезопористую морфологию с использованием тетраэтиленгликоля в качестве структурообразующего агента. Полученное твердое вещество прокаливают, измельчают в ступке и просеивают до 125 мкм, получая белый порошок. Поскольку полученные материалы находятся в форме порошка, им необходимо придать форму шариков, гранул, таблеток и т.д. для любого коммерческого крупномасштабного применения. Получение 1,3-бутадиена проводилось в очень малом масштабе, только с 30 мг катализатора, что позволяло получить хорошие результаты, поскольку при таком масштабе можно пренебречь любыми потенциально проблемными явлениями, связанными с тепло- и массопереносом. В разделе «Conclusions» в Green Chem., 2018, 20, 3203 также раскрывается, что регенерация на воздухе для удаления осажденных углеродсодержащих соединений была лишь частично успешной, т.е. описанные катализаторы не являются коммерчески применимыми, поскольку возможность осуществления регенерации катализатора чрезвычайно важна для работы крупномасштабной промышленной установки. Кроме того, концентрация газообразного этанола в сырье составляла всего лишь 4,5 об.%. Такая низкая концентрация этанола в сырье ведет к низкому содержанию тяжелых углеводородных побочных продуктов и, таким образом, повышается селективность по 1,3-бутадиену, однако концентрация этанола в сырье, составляющая только 4,5 об.%, недостаточна в промышленном масштабе.

US 2018/0208522 A1 относится к катализатору, содержащему по меньшей мере тантал в виде элемента и по меньшей мере одну мезопористую оксидную матрицу, которая подверглась кислотной промывке, содержащую по меньшей мере 90% масс. диоксида кремния перед промывкой, причем масса тантала в виде элемента находится в диапазоне 0,1-30% от массы указанной мезопористой оксидной матрицы. Необязательно катализатор содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей

из групп 11 и 12 периодической таблицы, причем масса указанного элемента находится в диапазоне 0,5-10% от массы указанной мезопористой оксидной матрицы. Описано, что включение элемента группы 12, в частности цинка, позволяет использовать катализатор в одноступенчатом способе. Описание US 2018/0208522 A1 ссылается на кислотную промывку мезопористого оксидного носителя для повышения селективности по 1,3-бутадиену.

Таким образом, существует постоянная потребность в обеспечении простых и универсальных способов для получения 1,3-бутадиена с высокой селективностью и выходом 1,3-бутадиена.

Сущность изобретения

В соответствии с настоящим изобретением было неожиданно обнаружено, что первая стадия контактирования сырья, содержащего этанол, с катализатором первой стадии, который катализирует одноступенчатый способ (конверсию этанола как в ацетальдегид, так и в 1,3-бутадиен), за которой следует контактирование по меньшей мере частей выходящего потока сырья первой стадии с катализатором второй стадии, который катализирует вторую ступень двухступенчатого способа (конверсию смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен), обеспечивает простой и универсальный способ получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол, с высокой селективностью и выходом 1,3-бутадиена.

Таким образом, в первом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена, предусматривающему

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии, где катализатор первой стадии содержит элемент МА1 и элемент МВ1, МА1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца, рутения, кобальта и никеля, и МВ1 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова, с получением выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид, при этом катализатор второй стадии содержит элемент МВ2, и МВ2 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова, с получением выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, содержащей i) катализатор первой стадии, содержащий элемент МА1 и элемент МВ1, в котором МА1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца, рутения, кобальта и никеля, и МВ1 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова, и ii) катализатор второй

стадии, содержащий элемент MB2, в котором MB2 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова.

Кроме того, в третьем аспекте изобретение относится к применению каталитической системы, как определено в настоящем документе, для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол, предпочтительно чтобы снизить необходимое количество ацетальдегида в сырье первой стадии или полностью отказаться от ацетальдегида в сырье первой стадии.

Наконец, в четвертом аспекте изобретение относится к установке, содержащей каталитическую систему, как определено в настоящем документе.

Подробное описание изобретения

1) Способ получения 1,3-бутадиена

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

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии,

где катализатор первой стадии содержит элемент MA1 и элемент MB1,

MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца, рутения, кобальта и никеля, и

MB1 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова,

для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид,

где катализатор второй стадии содержит элемент MB2, и

MB2 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова,

для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен.

Благодаря присутствию MA1 и MB1, катализатор первой стадии, как определено в настоящем описании, катализирует как конверсию этанола в ацетальдегид, так и конверсию смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен. Таким образом, это катализатор, который в иных случаях может использоваться в одноступенчатом способе (Лебедева), т.е. для прямой конверсии этанола в 1,3-бутадиен. Таким образом, способ по изобретению является особенно предпочтительным, поскольку он позволяет получать как ацетальдегид, так и 1,3-бутадиен уже на первой стадии.

Предпочтительно выходящий поток первой стадии содержит этанол, ацетальдегид и 1,3-бутадиен.

В соответствии с одним вариантом осуществления сырье первой стадии содержит

только этанол (как единственный предшественник 1,3-бутадиена) и не содержит ацетальдегида.

В соответствии с другим вариантом осуществления сырье первой стадии содержит как этанол, так и ацетальдегид.

Катализатор второй стадии, как определено в настоящем документе, катализирует конверсию смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен. Таким образом, он представляет собой катализатор, который в иных случаях может использоваться во второй части двухступенчатого способа (Остромысленского). Контактное взаимодействие, по меньшей мере, части выходящего потока первой стадии с катализатором второй стадии особенно предпочтительно, поскольку оно увеличивает выход 1,3-бутадиена, в числе прочего, за счет конверсии ацетальдегида, полученного на первой стадии, и за счет конверсии этанола, который не вступал в реакцию на первой стадии, в 1,3-бутадиен.

В соответствии с одним вариантом осуществления элемент МВ1 катализатора первой стадии является таким же, как и элемент МВ2 катализатора второй стадии.

В соответствии с другим вариантом осуществления элемент МВ1 катализатора первой стадии отличается от элемента МВ2 катализатора второй стадии.

Предпочтительно первая стадия контактирования или вторая стадия контактирования, или как первая, так и вторая стадия контактирования происходят в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем.

Как правило, выходящий поток первой стадии содержит этанол, ацетальдегид и 1,3-бутадиен.

В соответствии с другим вариантом осуществления весь выходящий поток первой стадии подается на вторую стадию, т.е. сырье второй стадии содержит весь выходящий поток первой стадии. Предпочтительно выходящий поток первой стадии представляет собой сырье второй стадии.

Предпочтительно некоторые фракции выходящего потока первой стадии удаляют из выходящего потока первой стадии перед его подачей на вторую стадию, благодаря чему состав выходящего потока первой стадии изменяется перед его подачей на вторую стадию.

Фракции, которые выделяются из выходящего потока первой стадии, если необходимо, могут быть

- направлены на обработку (например, в виде отделенной фракции 1,3-бутадиена),
- рециркулированы непосредственно в сырье первой стадии, сырье второй стадии или же в сырье как первой, так и второй стадии (например, в виде отделенного этанола или ацетальдегида, или фракции этанола и ацетальдегида), или
- очищены и затем рециркулированы в сырье первой стадии, сырье второй стадии или же в сырье как первой, так и второй стадии (например, в виде отделенного этанола или ацетальдегида, или фракции этанола и ацетальдегида).

Предпочтительно выходящий поток первой стадии разделяют на первую фракцию, содержащую 1,3-бутадиен, вторую фракцию, содержащую ацетальдегид, и третью

фракцию, содержащую этанол, предпочтительно при этом по меньшей мере часть второй и третьей фракции рециркулируют в сырье первой стадии, сырье второй стадии или же в сырье как первой, так и второй стадии. Более предпочтительно всю вторую и третью фракции рециркулируют в сырье первой стадии, сырье второй стадии или же в сырье как первой, так и второй стадии.

Как правило, выходящий поток второй стадии содержит этанол, ацетальдегид и 1,3-бутадиен.

В соответствии с одним вариантом осуществления выходящий поток второй стадии направляют на обработку в полном объеме.

В соответствии с другим вариантом осуществления некоторые фракции выходящего потока второй стадии удаляют из выходящего потока второй стадии перед их направлением на обработку, благодаря чему состав выходящего потока второй стадии меняется перед его направлением на обработку.

Фракции, которые отделяются от выходящего потока второй стадии, если необходимо, могут быть

- рециркулированы непосредственно в сырье первой стадии, сырье второй стадии или же в сырье как первой, так и второй стадии (например, в виде отделенного этанола или ацетальдегида, или фракции этанола и ацетальдегида), или

- очищены и затем рециркулированы в сырье первой стадии, сырье второй стадии или же в сырье как первой, так и второй стадии (например, в виде отделенного этанола или ацетальдегида, или фракции этанола и ацетальдегида).

Предпочтительно выходящий поток второй стадии разделяют на первую фракцию, содержащую 1,3-бутадиен, вторую фракцию, содержащую ацетальдегид, и третью фракцию, содержащую этанол, предпочтительно при этом по меньшей мере часть второй и третьей фракции рециркулируют в сырье первой стадии, сырье второй стадии или же в сырье как первой, так и второй стадии. Более предпочтительно всю вторую и третью фракции рециркулируют в сырье первой стадии, сырье второй стадии или же в сырье как первой, так и второй стадии.

Таким образом, согласно предпочтительному варианту осуществления, имеется по меньшей мере одно дополнительное сырье для первой стадии, второй стадии, или как для первой, так и для второй стадии, что обеспечивает подачу рециркулированных фракций выходящего потока первой стадии или выходящего потока второй стадии, или обоих выходящих потоков на первую стадию, вторую стадию, или и на первую и на вторую стадию.

В одном варианте осуществления сырье первой стадии представляет собой смесь свежего этанола (т.е. этанола, который еще не использовался в способе по изобретению) и дополнительного сырья, содержащего рециркулированный этанол.

В другом варианте осуществления сырье первой стадии представляет собой смесь свежего этанола и дополнительного сырья, причем дополнительное сырье содержит рециркулированный этанол и рециркулированный ацетальдегид.

В другом варианте осуществления сырье первой стадии представляет собой смесь из свежего этанола и свежего ацетальдегида (т.е. этанола и ацетальдегида, которые еще не использовались в способе по изобретению, соответственно), и дополнительного сырья, причем дополнительное сырье содержит рециркулированный этанол.

В другом варианте осуществления сырье первой стадии представляет собой смесь свежего этанола и свежего ацетальдегида и дополнительного сырья, причем дополнительное сырье содержит рециркулированный этанол и рециркулированный ацетальдегид.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления имеется дополнительное сырье, содержащее свежий этанол или свежий ацетальдегид, или и свежий этанол и свежий ацетальдегид, кроме (по меньшей мере части) выходящего потока первой стадии, подаваемого на вторую стадию.

В одном варианте осуществления сырье второй стадии представляет собой смесь дополнительного сырья, содержащего свежий этанол и (по меньшей мере часть) выходящего потока первой стадии.

В другом варианте осуществления сырье второй стадии представляет собой смесь дополнительного сырья, содержащего свежий этанол и свежий ацетальдегид и (по меньшей мере часть) выходящего потока первой стадии.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления сырье второй стадии представляет собой смесь, содержащую рециркулированный этанол или рециркулированный ацетальдегид, или рециркулированные этанол и ацетальдегид, и (по меньшей мере часть) выходящего потока первой стадии.

В одном варианте осуществления сырье второй стадии представляет собой смесь рециркулированного этанола и (по меньшей мере часть) выходящего потока первой стадии.

В другом варианте осуществления сырье второй стадии представляет собой смесь рециркулированного этанола и рециркулированного ацетальдегида и (по меньшей мере часть) выходящего потока первой стадии.

Предпочтительно первая стадия контактирования происходит при среднечасовой скорости подачи сырья $0,2-10 \text{ ч}^{-1}$, более предпочтительно $0,5-7 \text{ ч}^{-1}$, наиболее предпочтительно $0,5-5 \text{ ч}^{-1}$.

Предпочтительно вторая стадия контактирования происходит при среднечасовой скорости подачи сырья $0,2-10 \text{ ч}^{-1}$, более предпочтительно $0,5-7 \text{ ч}^{-1}$, наиболее предпочтительно $0,5-5 \text{ ч}^{-1}$.

Наиболее предпочтительно и первая и на вторая стадия контактирования происходят при среднечасовой скорости подачи сырья $0,2-10 \text{ ч}^{-1}$, предпочтительно $0,5-7 \text{ ч}^{-1}$, более предпочтительно $0,5-5 \text{ ч}^{-1}$.

Предпочтительно первая стадия контактирования происходит 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.).

Предпочтительно вторая стадия контактирования происходит 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.).

Предпочтительно и первая и вторая стадии контактирования происходят 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.).

Предпочтительно температура сырья первой стадии на входе на первую стадию контактирования находится в диапазоне 200-400 °С, предпочтительно 325-375 °С.

Предпочтительно вторая стадия контактирования способа получения 1,3-бутадиена настоящего изобретения осуществляется в адиабатических условиях, т.е. тепло, необходимое для конверсии смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен, подают в зону контактирования второй стадии только посредством сырья второй стадии. Сырье второй стадии предпочтительно нагревают до подходящей температуры с помощью нагревательного устройства перед осуществлением второй стадии контактирования. Нагревательным устройством для сырья второй стадии может быть, например, один или более теплообменников или нагретый инертный наполнитель. Для поддержания температуры, достаточной для обеспечения конверсии смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен, температура сырья второй стадии предпочтительно выше, чем температура выходящего потока первой стадии. Предпочтительно указанное повышение температуры обеспечивается между первой и второй стадиями контактирования с помощью подходящих нагревательных устройств. Указанным нагревательным устройством может быть, например, один или более теплообменников или нагретый инертный наполнитель (более подробно см. ниже).

В качестве альтернативы, вторая стадия контактирования способа получения 1,3-бутадиена настоящего изобретения происходит в изотермических условиях, т.е. тепло, необходимое для конверсии смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен, подают в зону контактирования второй стадии с помощью нагревательного устройства.

Кроме того, в качестве альтернативы, первая и вторая стадии контактирования способа получения 1,3-бутадиена настоящего изобретения происходят в изотермических условиях, т.е. тепло, необходимое для конверсии смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен, подают в зону контактирования первой и второй стадии с помощью нагревательного устройства.

Предпочтительно температура сырья второй стадии на входе на вторую стадию контактирования находится в диапазоне 200-400 °С, предпочтительно 325-375 °С.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления катализатор первой стадии содержит, в расчете на общую массу катализатора первой стадии, общее количество элемента MA1 0,02-14% масс., предпочтительно 0,02-12% масс., предпочтительно 0,04-6% масс., более предпочтительно 0,04-0,08% масс., в пересчете на элементарный металл.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления катализатор

первой стадии содержит, в расчете на общую массу катализатора первой стадии, общее количество элемента MB1 0,8-10% масс., предпочтительно 1,5-4% масс., более предпочтительно 1,5-3% масс., в пересчете на элементарный металл.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления катализатор второй стадии содержит, в расчете на общую массу катализатора второй стадии, общее количество элемента MB2 0,8-10% масс., предпочтительно 1,5-4% масс., более предпочтительно 1,5-3% масс., в пересчете на элементарный металл.

Способ получения 1,3-бутадиена по настоящему изобретению является предпочтительным, поскольку концепция сочетания одноступенчатого способа (первая стадия контактирования i)) со второй частью двухступенчатого способа (вторая стадия контактирования ii)) позволяет получать 1,3-бутадиен с высоким выходом с помощью целого ряда различных катализаторов. На первой стадии получают как ацетальдегид, так и 1,3-бутадиен из сырья первой стадии, содержащего этанол, таким образом, способ может быть осуществлен даже с использованием сырья первой стадии, не содержащего ацетальдегида. Кроме того, способ не ограничивается применением определенных носителей для катализаторов первой и второй стадий, и может даже осуществляться с ненанесенными катализаторами. Таким образом, способ по изобретению является очень универсальным с точки зрения катализаторов первой и второй стадий, т.е. каталитически активных веществ и носителей, которые могут применяться.

Катализаторы первой и второй стадий нуждаются в регенерации, и такая регенерация может происходить в адиабатических или изотермических условиях.

Дополнительные подробности, касающиеся второй стадии контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии в адиабатических условиях, изложены в заявке, озаглавленной «Adiabatically conducted process for the production of 1,3-butadiene from mixtures of ethanol and acetaldehyde» (заявка PCT/EP2022/058731, дело патентного поверенного SH 1655-02WO, 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» испрашивает приоритет над европейской патентной заявкой EP21461531.2, поданной 1 апреля 2021, что также является датой подачи EP21461532.0 (на приоритет которой имеет притязание настоящая заявка).

Дальнейшие уточнения, касающиеся регенерации катализатора второй стадии в адиабатических условиях, 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 EP21461532.0 (на приоритет которой имеет притязание настоящая заявка).

В способе по изобретению MA1 предпочтительно выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, хрома, магния и никеля.

В качестве альтернативы, в способе по изобретению MA1 предпочтительно выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, магния, кобальта и рутения.

Более предпочтительно, в способе по изобретению MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди и магния, более предпочтительно из группы, состоящей из цинка и меди.

Наиболее предпочтительно MA1 представляет собой цинк.

Наиболее предпочтительно MA1 представляет собой медь.

Предпочтительно в способе по изобретению катализатор первой стадии содержит цинк.

MA1 катализирует конверсию этанола в ацетальдегид. Благодаря присутствию MA1 в катализаторе первой стадии, сырье первой стадии может содержать только этанол в качестве предшественника 1,3-бутадиена и может не содержать ацетальдегида.

MA1 может присутствовать в виде металла, в виде оксида металла и/или в виде сульфида металла. В способе по изобретению MA1 предпочтительно присутствует в оксидной форме.

Когда MA1 присутствует в оксидной форме, катализатор в качестве преимущества не требуется активировать.

Более предпочтительно катализатор первой стадии содержит оксид цинка и/или оксид меди.

В способе по изобретению MB1 предпочтительно выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния. Более предпочтительно MB1 представляет собой тантал.

Предпочтительно в способе по изобретению катализатор первой стадии содержит тантал.

MB1 катализирует конверсию смесей этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен. Таким образом, благодаря присутствию MA1 и MB1, катализатор первой стадии катализирует как конверсию этанола в ацетальдегид, так и конверсию смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен.

В способе по изобретению MB1 предпочтительно присутствует в оксидной форме. Более предпочтительно катализатор первой стадии содержит оксид тантала.

Имеет особое преимущество, если катализатор первой стадии содержит оксид тантала, поскольку оксид тантала пока демонстрирует наилучшие каталитические результаты в двухступенчатом способе.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения катализатор первой стадии содержит, в расчете на общую массу катализатора первой стадии,

а) оксид цинка в количестве 0,05-18% масс., предпочтительно 0,05-5% масс., более

предпочтительно 0,05-1% масс., более предпочтительно 0,05-0,5% масс., более предпочтительно 0,05-0,3% масс., более предпочтительно 0,05-0,1% масс., наиболее предпочтительно примерно 0,1% масс., в пересчете на ZnO , и/или

б) оксид тантала в количестве 1-13% масс., предпочтительно 2-3% масс., более предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta_2O_5 .

Наиболее предпочтительно катализатор первой стадии содержит, в расчете на общую массу катализатора первой стадии,

а) оксид цинка в количестве 0,05-18% масс., предпочтительно 0,05-5% масс., более предпочтительно 0,05-1% масс., более предпочтительно 0,05-0,5% масс., более предпочтительно 0,05-0,3% масс., более предпочтительно 0,05-0,2% масс., наиболее предпочтительно примерно 0,1% масс., в пересчете на ZnO , и

б) оксид тантала в количестве 1-13% масс., предпочтительно 2-3% масс., более предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta_2O_5 .

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения катализатор первой стадии содержит, в расчете на общую массу катализатора первой стадии,

а) оксид меди в количестве 0,05-30% масс., предпочтительно 0,05-15% масс., более предпочтительно 0,05-10% масс., наиболее предпочтительно 0,05-5% масс., в пересчете на CuO , и/или

б) оксид тантала в количестве 1-13% масс., предпочтительно 2-3% масс., более предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta_2O_5 .

Наиболее предпочтительно катализатор первой стадии содержит, в расчете на общую массу катализатора первой стадии,

а) оксид меди в количестве 0,05-30% масс., предпочтительно 0,05-15% масс., более предпочтительно 0,05-10% масс., наиболее предпочтительно 0,05-5% масс. в пересчете на CuO , и

б) оксид тантала в количестве 1-13% масс., предпочтительно 2-3% масс., более предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta_2O_5 .

Предпочтительно катализатором первой стадии является нанесенный катализатор. Более предпочтительно носитель катализатора первой стадии выбирают из группы, состоящей из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей из диоксида кремния, носителей из оксида алюминия, алюмосиликатных носителей, глин, других пористых оксидных носителей и их смесей.

Наиболее предпочтительно носителем катализатора первой стадии является носитель из диоксида кремния, предпочтительно упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Нанесенные катализаторы имеют особое преимущество, поскольку они позволяют осуществлять простое регулирование концентрации и дисперсии активных центров, простое приготовление катализатора путем простой пропитки носителя любой формы и легкий доступ реагирующих молекул ко всем активным центрам катализатора.

Предпочтительно носитель катализатора первой стадии имеет удельную поверхность (SSA) в диапазоне от 130 до 550 м²/г, более предпочтительно в диапазоне от 190 до 350 м²/г. В настоящем тексте термин «удельная поверхность» означает удельную поверхность по БЭТ (в м²/г), определенную методом БЭТ в одной точке в соответствии с ISO 9277:2010, дополненным, если необходимо, ISO 18757:2003.

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

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

Более предпочтительно носитель катализатора первой стадии 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/или средний диаметр пор в диапазоне от 30 до 300 Å, и/или объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г.

Наиболее предпочтительно носитель катализатора первой стадии 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 катализатора первой стадии 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 способе по изобретению MB2 предпочтительно выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, предпочтительно MB2 представляет собой тантал.

Предпочтительно катализатор второй стадии содержит тантал.

Катализатор второй стадии, содержащий MB2, катализирует конверсию смесей этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен. Он контактирует с по меньшей мере частями выходящего потока первой стадии, при этом сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид. Данный способ имеет особое преимущество, поскольку он увеличивает выход 1,3-бутадиена, в числе прочего, за счет конверсии ацетальдегида, полученного на первой стадии, и за счет конверсии этанола, который не вступал в реакцию на первой стадии, в 1,3-бутадиен.

Предпочтительно MB2 присутствует в оксидной форме. Более предпочтительно катализатор второй стадии содержит оксид тантала.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления катализатор второй стадии содержит оксид тантала в количестве 1-13% масс., предпочтительно 1-11% масс., предпочтительно 2-3% масс., более предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta₂O₅, исходя из общей массы катализатора второй стадии.

Предпочтительно, в способе по изобретению, MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, магния, кобальта и рутения, MB1 представляет собой

тантал, и MB2 представляет собой тантал.

Более предпочтительно в способе по изобретению MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка и меди, MB1 представляет собой тантал, и MB2 представляет собой тантал.

Наиболее предпочтительно в способе по изобретению катализатор первой стадии содержит цинк и тантал, и катализатор второй стадии содержит тантал.

Наиболее предпочтительно в способе по изобретению катализатор первой стадии содержит медь и тантал, и катализатор второй стадии содержит тантал.

Предпочтительно катализатор второй стадии является нанесенным катализатором. Более предпочтительно носитель катализатора второй стадии выбирают из группы, состоящей из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей из диоксида кремния, носителей из оксида алюминия, алюмосиликатных носителей, глин, других пористых оксидных носителей и их смесей.

Наиболее предпочтительно носителем катализатора второй стадии является носитель из диоксида кремния, предпочтительно упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Предпочтительно носитель катализатора второй стадии имеет удельную поверхность (SSA) в диапазоне от 130 до 550 м²/г, более предпочтительно в диапазоне от 190 до 350 м²/г.

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

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

Более предпочтительно носитель катализатора второй стадии 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/или средний диаметр пор в диапазоне от 30 до 300 Å, и/или объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г.

Наиболее предпочтительно носитель катализатора второй стадии 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 катализатора второй стадии 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 способе по изобретению предпочтительно катализаторы как первой, так и второй стадии являются нанесенными катализаторами.

Более предпочтительно, носитель катализатора как первой, так и второй стадии выбирают из группы, состоящей из упорядоченных и неупорядоченных пористых

носителей из диоксида кремния, носителей из оксида алюминия, алюмосиликатных носителей, глин, других пористых оксидных носителей и их смесей.

Наиболее предпочтительно носителем катализатора как первой, так и второй стадии является носитель из диоксида кремния, предпочтительно упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Предпочтительно носитель катализатора как первой, так и второй стадии имеет удельную поверхность (SSA) в диапазоне от 130 до 550 м²/г, более предпочтительно в диапазоне от 190 до 350 м²/г.

Предпочтительно носитель катализатора как первой, так и второй стадии имеет средний диаметр пор в диапазоне от 30 до 300 Å (определяемый методом Баррета-Джойнера-Халенды).

Предпочтительно носитель катализатора как первой, так и второй стадии имеет объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г (определяемый методом Баррета-Джойнера-Халенды).

Более предпочтительно носитель катализатора как первой, так и второй стадии 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/или средний диаметр пор в диапазоне от 30 до 300 Å, и/или объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г.

Наиболее предпочтительно носитель катализатора как первой, так и второй стадии 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 катализатора как первой, так и второй стадии 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.

Предпочтительно катализатор первой стадии содержит цинк и тантал в молярном отношении 0,01-1,5, более предпочтительно 0,01-1, более предпочтительно 0,1-0,7, наиболее предпочтительно 0,1-0,2.

Молярное отношение цинка и тантала рассчитывают исходя из элементарного цинка и элементарного тантала (не для соответствующих оксидов).

В исследованиях, лежащих в основе настоящего изобретения, было неожиданно обнаружено, что даже если цинк присутствует в меньшем молярном количестве, чем тантал в катализаторе первой стадии, т.е. когда молярное отношение цинка к танталу в катализаторе первой стадии (значительно) меньше 1, способ по изобретению по-прежнему обеспечивает высокий выход 1,3-бутадиена.

В способе по изобретению сырье первой стадии предпочтительно дополнительно содержит ацетальдегид.

Предпочтительно концентрация ацетальдегида находится в диапазоне 2-30 об.%,

более предпочтительно 5-20 об.%, наиболее предпочтительно 7-15 об.%, в каждом случае в расчете на общий объем сырья первой стадии.

Добавление небольшого количества ацетальдегида к сырью первой стадии дает особое преимущество, поскольку это приводит к получению 1,3-бутадиена из начала каталитического слоя первой стадии и, следовательно, селективность по 1,3-бутадиену повышается.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления ацетальдегид, который подают в первую стадию, представляет собой рециркулированную фракцию выходящего потока первой стадии или выходящего потока второй стадии, или выходящего потока как первой, так и второй стадии.

Предпочтительно концентрация ацетальдегида в сырье второй стадии находится в диапазоне 5-40 об.%, более предпочтительно 10-30 об.%, в каждом случае в расчете на общий объем сырья второй стадии.

В способе по изобретению катализатор первой стадии предпочтительно получают или могут получить в соответствии со способом, предусматривающим:

- a) пропитку носителя первой стадии (как определено здесь) предшественником катализатора первой стадии, содержащим соединение MA1 и соединение MB1;
- b) сушку пропитанного носителя первой стадии; и
- c) прокаливание высушенного пропитанного носителя первой стадии.

Предпочтительно катализатор первой стадии получают или могут получить в соответствии со способом, предусматривающим:

- a) пропитку носителя первой стадии, содержащего диоксид кремния, предшественником катализатора первой стадии, содержащим соединение MA1 и соединение MB1;
- b) сушку пропитанного носителя первой стадии; и
- c) прокаливание высушенного пропитанного носителя первой стадии.

Предпочтительно соединение MA1 выбирают из группы, состоящей из соединений цинка, соединений меди, соединений серебра, соединений золота, соединений хрома, соединений церия, соединений магния, соединений платины, соединений палладия, соединений кадмия, соединений железа, соединений марганца, соединений рутения, соединений кобальта и соединений никеля.

Более предпочтительно соединение MA1 выбирают из группы, состоящей из соединений цинка, соединений меди, соединений хрома, соединений серебра, соединений магния и соединений никеля.

Более предпочтительно соединение MA1 выбирают из группы, состоящей из соединений цинка, соединений меди, соединений серебра, соединений магния, соединений кобальта и соединений рутения.

Более предпочтительно соединение MA1 выбирают из группы, состоящей из соединений цинка, соединений меди и соединений магния.

Более предпочтительно соединение MA1 выбирают из группы, состоящей из

соединений цинка и меди.

Наиболее предпочтительно соединение MA1 представляет собой соединение цинка.

Наиболее предпочтительно соединение MA1 представляет собой соединение меди.

Наиболее предпочтительно соединение цинка представляет собой соль цинка, предпочтительно соль цинка органической или неорганической кислоты.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления соединения цинка выбирают из группы, состоящей из ацетата цинка, нитрата цинка и хлорида цинка.

Предпочтительно соединение MB1 выбирают из группы, состоящей из соединений тантала, соединений циркония, соединений ниобия, соединений гафния, соединений титана и соединений олова.

Более предпочтительно соединение MB1 выбирают из группы, состоящей из соединений тантала, соединений циркония, соединений ниобия и соединений гафния.

Наиболее предпочтительно соединение MB1 представляет собой соединение тантала.

Предпочтительно носитель первой стадии, подлежащий пропитке на ступени а), представляет собой упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Более предпочтительно носитель первой стадии, подлежащий пропитке на ступени а), 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 качестве альтернативы, в способе по изобретению, катализатор первой стадии предпочтительно получают или могут получить в соответствии со способом, предусматривающим:

а) пропитку носителя первой стадии (как определено здесь) предшественником катализатора первой стадии, содержащим соединение MA1 или соединение MB1;

б) сушку пропитанного носителя первой стадии;

с) прокаливание высушенного пропитанного носителя первой стадии;

д) пропитку прокаленного высушенного пропитанного носителя первой стадии предшественником катализатора первой стадии, содержащим другие соединения MA1 и соединения MB1;

е) сушку пропитанного прокаленного высушенного пропитанного носителя первой стадии; и

ф) прокаливание высушенного пропитанного прокаленного высушенного пропитанного носителя первой стадии.

Предпочтительно катализатор первой стадии получают или могут получить в соответствии со способом, предусматривающим:

а) пропитку носителя первой стадии, содержащего диоксид кремния,

предшественником катализатора первой стадии, содержащим соединение MA1 или соединение MB1;

b) сушку пропитанного носителя первой стадии;

c) прокаливание высушенного пропитанного носителя первой стадии;

d) пропитку прокаленного высушенного пропитанного носителя первой стадии предшественником катализатора первой стадии, содержащим другие соединения MA1 и соединения MB1;

e) сушку пропитанного прокаленного высушенного пропитанного носителя первой стадии; и

f) прокаливание высушенного пропитанного прокаленного высушенного пропитанного носителя первой стадии.

Предпочтительно соединения MA1 выбирают из группы, состоящей из соединений цинка, соединений меди, соединений серебра, соединений золота, соединений хрома, соединений церия, соединений магния, соединений платины, соединений палладия, соединений кадмия, соединений железа, соединений марганца, соединений рутения, соединений кобальта и соединений никеля.

Более предпочтительно соединения MA1 выбирают из группы, состоящей из соединений цинка, соединений меди, соединений хрома, соединений серебра, соединений магния и соединений никеля.

Более предпочтительно соединения MA1 выбирают из группы, состоящей из соединений цинка, соединений меди, соединений серебра, соединений магния, соединений кобальта и соединений рутения.

Более предпочтительно соединения MA1 выбирают из группы, состоящей из соединений цинка, соединений меди и соединений магния.

Более предпочтительно соединения MA1 выбирают из группы, состоящей из соединений цинка и меди.

Наиболее предпочтительно соединения MA1 представляет собой соединения цинка.

Наиболее предпочтительно соединения MA1 представляет собой соединения меди.

Предпочтительно соединения MB1 выбирают из группы, состоящей из соединений тантала, соединений циркония, соединений ниобия, соединений гафния, соединений титана и соединений олова.

Более предпочтительно соединения MB1 выбирают из группы, состоящей из соединений тантала, соединений циркония, соединений ниобия и соединений гафния.

Наиболее предпочтительно соединения MB1 представляет собой соединения тантала.

Предпочтительно носитель первой стадии, подлежащий пропитке на ступени а), представляет собой упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Более предпочтительно носитель первой стадии, подлежащий пропитке на ступени

а), 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.

Описанные способы получения катализатора первой стадии имеют особое преимущество, поскольку они обеспечивают простое получение широкого спектра различных катализаторов первой стадии.

Другой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ предусматривает следующие стадии:

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии,

где катализатор первой стадии содержит элемент МА1 и элемент МВ1,

МА1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца, рутения, кобальта и никеля, и

МВ1 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова,

для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид,

где катализатор второй стадии содержит элемент МВ2, и

МВ2 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова,

для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен,

при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо элемента МА1, выбранного из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца, рутения, кобальта и никеля.

Другой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ предусматривает следующие стадии:

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии,

где катализатор первой стадии содержит элемент МА1 и элемент МВ1,

МА1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, магния, рутения и кобальта, и

МВ1 представляет собой тантал,

для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-

бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид,

где катализатор второй стадии содержит элемент MB2, и MB2 представляет собой тантал,

для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен,

при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо элемента MA1, выбранного из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, магния, рутения и кобальта.

Другой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ предусматривает следующие стадии:

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии,

где катализатор первой стадии содержит элемент MA1 и элемент MB1,

MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка и меди, и

MB1 представляет собой тантал,

для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид,

где катализатор второй стадии содержит элемент MB2, и MB2 представляет собой тантал,

для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен,

при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо элемента MA1, выбранного из группы, состоящей из цинка и меди.

Другой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ предусматривает следующие стадии:

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии,

где катализатор первой стадии содержит элемент MA1 и элемент MB1, при этом MA1 представляет собой цинк, и MB1 представляет собой тантал,

для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид,

при этом катализатор второй стадии содержит элемент MB2, где MB2 представляет

собой тантал,

для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен, при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо цинка.

Другой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ предусматривает следующие стадии:

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии,

где катализатор первой стадии содержит элемент МА1 и элемент МВ1, при этом МА1 представляет собой медь, и МВ1 представляет собой тантал,

для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид,

при этом катализатор второй стадии содержит элемент МВ2, где МВ2 представляет собой тантал,

для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен, при этом катализатор второй стадии не содержит какой-либо меди.

Другой предпочтительный конкретный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ предусматривает следующие стадии:

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии,

где катализатор первой стадии содержит оксид цинка и оксид тантала,

для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид,

при этом катализатор второй стадии содержит оксид тантала,

для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен,

при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо оксида цинка.

Другой предпочтительный конкретный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ предусматривает следующие стадии:

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии,

где катализатор первой стадии содержит оксид меди и оксид тантала,

для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-

бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид,

при этом катализатор второй стадии содержит оксид тантала,

для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен,

при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо оксида меди.

Другой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ предусматривает следующие стадии:

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии, где катализатор первой стадии содержит элемент МА1 и элемент МВ1, при этом МА1 представляет собой цинк, и МВ1 представляет собой тантал, для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид, катализатор второй стадии содержит элемент МВ2, где МВ2 представляет собой тантал, для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен,

при этом катализатор первой стадии не содержит какого-либо магния, кальция, бария, церия и олова,

и предпочтительно при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо цинка.

Другой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения 1,3-бутадиена, причем способ предусматривает следующие стадии:

i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии, где катализатор первой стадии содержит элемент МА1 и элемент МВ1, при этом МА1 представляет собой медь, и МВ1 представляет собой тантал, для получения выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,

ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид, при этом катализатор второй стадии содержит элемент МВ2, где МВ2 представляет собой тантал, для получения выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен,

при этом катализатор первой стадии не содержит какого-либо магния, кальция, бария, церия и олова,

и предпочтительно при этом катализатор второй стадии не содержит какой-либо

меди.

2) Каталитическая система

В соответствии с другим аспектом настоящее изобретение относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

i) катализатор первой стадии, содержащий элемент МА1 и элемент МВ1, где

МА1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца, рутения, кобальта и никеля, и

МВ1 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова, и

ii) катализатор второй стадии, содержащий элемент МВ2, где

МВ2 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова.

Согласно одному варианту осуществления каталитической системы по изобретению элемент МВ1 катализатора первой стадии является таким же, как и элемент МВ2 катализатора второй стадии.

Согласно другому варианту осуществления каталитической системы по изобретению элемент МВ1 катализатора первой стадии отличается от элемента МВ2 катализатора второй стадии.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления катализатор первой стадии каталитической системы по изобретению содержит, в расчете на общую массу катализатора первой стадии, общее количество элемента МА1 0,02-14% масс., предпочтительно 0,04-6% масс., более предпочтительно 0,04-0,08% масс., в пересчете на элементарный металл.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления катализатор первой стадии каталитической системы по изобретению содержит, в расчете на общую массу катализатора первой стадии, общее количество элемента МВ1 0,8-10% масс., предпочтительно 1,5-4% масс., более предпочтительно 1,5-3% масс., в пересчете на элементарный металл.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления катализатор второй стадии каталитической системы по изобретению содержит, в расчете на общую массу катализатора второй стадии, общее количество элемента МВ2 0,8-10% масс., предпочтительно 1,5-4% масс., более предпочтительно 1,5-3% масс., в пересчете на элементарный металл.

В одном варианте осуществления каталитической системы по изобретению катализаторы первой и второй стадии находятся в контакте друг с другом в одной набивке (т.е. внутри одного и того же реактора).

В другом варианте осуществления катализаторы первой и второй стадий разделены инертным наполнителем в одной набивке (т.е. внутри одного и того же реактора).

Предпочтительно инертный наполнитель 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.

В другом варианте осуществления катализаторы первой и второй стадий расположены в отдельных реакторах, которые соединены друг с другом последовательно.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, хрома, магния и никеля.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, магния, кобальта и рутения.

Более предпочтительно MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди и магния.

Более предпочтительно MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка и меди.

Наиболее предпочтительно MA1 представляет собой цинк.

Наиболее предпочтительно MA1 представляет собой медь.

Предпочтительно катализатор первой стадии содержит цинк.

Предпочтительно катализатор первой стадии содержит медь.

Согласно одному варианту осуществления каталитической системы по изобретению MA1 присутствует в оксидной форме.

Наиболее предпочтительно катализатор первой стадии содержит оксид цинка.

Наиболее предпочтительно катализатор первой стадии содержит оксид меди.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению MB1 выбирают из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния. Наиболее предпочтительно MB1 представляет собой тантал.

Предпочтительно катализатор первой стадии содержит тантал.

Согласно одному варианту осуществления каталитической системы по изобретению MB1 присутствует в оксидной форме. Наиболее предпочтительно катализатор первой стадии содержит оксид тантала.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению катализатор первой стадии содержит цинк и тантал.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению катализатор первой стадии содержит медь и тантал.

Более предпочтительно в каталитической системе по изобретению катализатор первой стадии содержит оксид цинка и оксид тантала.

Более предпочтительно в каталитической системе по изобретению катализатор первой стадии содержит оксид меди и оксид тантала.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, магния, кобальта и рутения, MB1 представляет собой тантал, и MB2 представляет собой тантал. Более предпочтительно в каталитической системе по изобретению MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка и меди, MB1 представляет собой тантал, и MB2 представляет собой тантал.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению катализатор первой стадии содержит цинк и тантал, и катализатор второй стадии содержит тантал.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению катализатор первой стадии содержит медь и тантал, и катализатор второй стадии содержит тантал.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению катализатор первой стадии содержит оксид цинка и оксид тантала, и катализатор второй стадии содержит оксид тантала.

Предпочтительно в каталитической системе по изобретению катализатор первой стадии содержит оксид меди и оксид тантала, и катализатор второй стадии содержит оксид тантала.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления каталитической системы по изобретению катализатор первой стадии содержит

- оксид цинка, предпочтительно в количестве 0,05-18% масс., более предпочтительно 0,05-5% масс., более предпочтительно 0,05-1% масс., более предпочтительно 0,05-0,5% масс., более предпочтительно 0,05-0,3% масс., более предпочтительно 0,05-0,2% масс., наиболее предпочтительно примерно 0,1% масс., в пересчете на ZnO, и/или

- оксид тантала, предпочтительно в количестве 1-13% масс., более предпочтительно 2-3% масс., наиболее предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta₂O₅, в каждом случае в расчете на общую массу катализатора первой стадии.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления каталитической системы по изобретению катализатор первой стадии содержит

- оксид цинка в количестве 0,05-18% масс., более предпочтительно 0,05-5% масс., более предпочтительно 0,05-1% масс., более предпочтительно 0,05-0,5% масс., более предпочтительно 0,05-0,3% масс., более предпочтительно 0,05-0,2% масс., наиболее предпочтительно примерно 0,1% масс., в пересчете на ZnO, и

- оксид тантала в количестве 1-13% масс., более предпочтительно 2-3% масс., наиболее предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta₂O₅, в каждом случае в расчете на общую массу катализатора первой стадии.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления каталитической системы по изобретению катализатор первой стадии содержит

- оксид меди, предпочтительно в количестве 0,05-30% масс., более предпочтительно 0,05-15% масс., наиболее предпочтительно 0,05-10% масс. в пересчете на CuO, и/или

- оксид тантала, предпочтительно в количестве 1-13% масс., более предпочтительно 2-3% масс., наиболее предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta₂O₅, в каждом случае в расчете на общую массу катализатора первой стадии.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления каталитической системы по изобретению катализатор первой стадии содержит

- оксид меди в количестве 0,05-30% масс., более предпочтительно 0,05-15% масс.,

наиболее предпочтительно 0,05-10% масс. в пересчете на CuO , и

- оксид тантала в количестве 1-13% масс., более предпочтительно 2-3% масс., наиболее предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta_2O_5 , в каждом случае исходя из общей массы катализатора первой стадии.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления каталитической системы по изобретению катализатор первой стадии представляет собой нанесенный катализатор.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления каталитической системы по изобретению катализатор второй стадии представляет собой нанесенный катализатор.

Предпочтительно катализаторы и первой и второй стадии являются нанесенными катализаторами.

Предпочтительно носитель катализатора первой стадии, катализатора второй стадии или катализатора как первой, так и второй стадии, выбирают из группы, состоящей из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей из диоксида кремния, носителей из оксида алюминия, алюмосиликатных носителей, глин, других пористых оксидных носителей и их смесей.

Наиболее предпочтительно носитель катализатора первой стадии представляет собой упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Наиболее предпочтительно носитель катализатора второй стадии представляет собой упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Наиболее предпочтительно носитель катализатора как первой, так и второй стадии представляет собой упорядоченный или неупорядоченный пористый носитель из диоксида кремния.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, где катализатор второй стадии не содержит какого-либо цинка, предпочтительно не содержит какого-либо элемента MA1, где MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца, рутения, кобальта и никеля.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, где катализатор второй стадии не содержит какого-либо цинка, предпочтительно не содержит какого-либо элемента MA1, где MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, магния, рутения и кобальта.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, где катализатор второй стадии не содержит какой-либо меди, предпочтительно не содержит какого-либо элемента MA1, где MA1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца,

рутения, кобальта и никеля.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, где катализатор второй стадии не содержит какой-либо меди, предпочтительно не содержит какого-либо элемента МА1, где МА1 выбирают из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, магния, рутения и кобальта.

Другой конкретный вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для использования при получении 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

- i) катализатор первой стадии, содержащий оксид цинка и оксид тантала, и
 - ii) катализатор второй стадии, содержащий оксид тантала,
- при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо оксида цинка.

Другой конкретный вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

- i) катализатор первой стадии, содержащий оксид меди и оксид тантала, и
 - ii) катализатор второй стадии, содержащий оксид тантала,
- при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо оксида меди.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

- i) катализатор первой стадии, содержащий элемент МА1 и элемент МВ1, где МА1 представляет собой цинк, и МВ1 представляет собой тантал, и
 - ii) катализатор второй стадии, содержащий элемент МВ2, где МВ2 представляет собой тантал,
- при этом катализатор первой стадии не содержит какого-либо магния, кальция, бария, церия и олова.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

- i) катализатор первой стадии, содержащий элемент МА1 и элемент МВ1, где МА1 представляет собой медь, и МВ1 представляет собой тантал, и
 - ii) катализатор второй стадии, содержащий элемент МВ2, где МВ2 представляет собой тантал,
- при этом катализатор первой стадии не содержит какого-либо магния, кальция, бария, церия и олова.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

- i) катализатор первой стадии, содержащий элемент МА1 и элемент МВ1, где МА1

представляет собой цинк, и MB1 представляет собой тантал, и

ii) катализатор второй стадии, содержащий элемент MB2, где MB2 представляет собой тантал,

при этом катализатор первой стадии не содержит какого-либо магния, кальция, бария, церия и олова, и при этом катализатор второй стадии не содержит какого-либо цинка.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к каталитической системе для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

i) катализатор первой стадии, содержащий элемент MA1 и элемент MB1, где MA1 представляет собой медь, и MB1 представляет собой тантал, и

ii) катализатор второй стадии, содержащий элемент MB2, где MB2 представляет собой тантал,

при этом катализатор первой стадии не содержит какого-либо магния, кальция, бария, церия и олова, и при этом катализатор второй стадии не содержит какой-либо меди.

3) Применение каталитической системы

В другом аспекте изобретение относится к применению каталитической системы, как определено в настоящем документе, для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол, предпочтительно чтобы снизить необходимое количество ацетальдегида в сырье первой стадии или полностью отказаться от ацетальдегида в сырье первой стадии.

Как описано выше, катализатор первой стадии каталитической системы по изобретению приводит к образованию как ацетальдегида, так и 1,3-бутадиена из сырья первой стадии, содержащего этанол. По меньшей мере части выходящего потока первой стадии затем приводятся в контакт с катализатором второй стадии, что увеличивает выход 1,3-бутадиена, в числе прочего, за счет конверсии ацетальдегида, полученного на первой стадии, и за счет конверсии этанола, который не вступал в реакцию на первой стадии, в 1,3-бутадиен.

Таким образом, при необходимости способ получения 1,3-бутадиена по изобретению может быть осуществлен с использованием сырья первой стадии, которое не содержит ацетальдегида или содержит только небольшое количество ацетальдегида.

4) Установка

В другом аспекте изобретение относится к установке, содержащей каталитическую систему, определенную в настоящем документе.

Предпочтительно установка по изобретению содержит каталитическую систему по изобретению в одном реакторе.

Как описано выше, катализатор первой и второй стадии каталитической системы может быть разделен инертным наполнителем (как описано выше) в одной набивке, т.е. внутри одного и того же реактора.

Предпочтительно указанный реактор представляет собой реактор непрерывного

действия с неподвижным слоем.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления по меньшей мере часть указанного инертного наполнителя нагревают с помощью нагревательного устройства. Указанный вариант осуществления является особенно предпочтительным, поскольку позволяет повысить температуру сырья второй стадии по сравнению с температурой выходящего потока первой стадии, если это необходимо.

В качестве альтернативы, в установке по изобретению катализатор первой стадии и катализатор второй стадии каталитической системы по изобретению содержатся в отдельных реакторах, которые соединены последовательно.

Предпочтительно указанные реакторы представляют собой реакторы непрерывного действия с неподвижным слоем.

Более предпочтительно нагревательные устройства содержатся в соединении между первым реактором, содержащим катализатор первой стадии, и вторым реактором, содержащим катализатор второй стадии. Нагревательным устройством может быть, например, один или более теплообменников. Это позволяет повысить температуру сырья второй стадии по сравнению с температурой выходящего потока первой стадии, если это необходимо.

Предпочтительные варианты осуществления способа получения 1,3-бутадиена по первому аспекту изобретения соответствуют предпочтительным вариантам каталитической системы по второму аспекту изобретения или могут быть получены из них, или наоборот. Более того, предпочтительные варианты осуществления способа по изобретению соответствуют или могут быть получены из предпочтительных вариантов осуществления применения каталитической системы по изобретению или установки по изобретению, которые объяснены выше, или наоборот.

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

Примеры

Пример 1:

Катализатор первой стадии, содержащий 3% масс. Ta_2O_5 и 0,5% масс. ZnO , в расчете на общую массу катализатора первой стадии, на носителе SiO_2 (3% масс. Ta_2O_5 -0,5% масс. ZnO/SiO_2) получали следующим образом (одноступенчатый синтез катализатора):

45 г носителя (SiO_2 , CARiACT Q10) пропитывали 50 мл метанольного раствора, содержащего 2,27 г пентахлорида тантала и 0,85 г гексагидрата нитрата цинка. Пропитанный диоксид кремния сушили при температуре $140^\circ C$ в течение 6 ч и затем прокаливали при температуре $500^\circ C$ в течение 5 ч.

2 г полученного катализатора первой стадии помещали в реактор непрерывного действия из нержавеющей стали. Реактор нагревали до достижения $350^\circ C$ в зонах контактирования первой и второй стадий при подаче азота со скоростью 20 мл/мин. Реакцию осуществляли с использованием 96% водного раствора этанола в качестве сырья

первой стадии при среднечасовой скорости подачи сырья (WHSV) 1 ч⁻¹. Результаты рассчитывали следующим образом:

$$\text{Конверсия} = \frac{\text{масса конвертированного реагента}}{\text{масса сырья}} \cdot 100\%$$

$$\text{Селективность} = \frac{\text{С моль в бутадиене}}{\text{С моль во всех продуктах}} \cdot 100\%$$

$$\text{Выход} = \frac{\text{Конверсия} \cdot \text{Селективность}}{100\%}$$

Пример 2:

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что сырье первой стадии дополнительно содержало 20 об.% ацетальдегида.

Пример 3:

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что катализатор первой стадии 3% масс. Ta₂O₅-0,5% масс. ZnO/SiO₂ получали следующим образом (двухступенчатый синтез катализатора):

45 г носителя (SiO₂, CARiACT Q10) пропитывали 50 мл метанольного раствора, содержащего 2,27 г пентахлорида тантала. Пропитанный диоксид кремния сушили при температуре 140°C в течение 6 ч и затем прокаливали при температуре 500°C в течение 5 ч. Затем его пропитывали 50 мл метанольного раствора, содержащего 0,85 г гексагидрата нитрата цинка, сушили при 140°C в течение 6 ч и прокаливали при 500°C в течение 5 ч.

Пример 4:

Реакцию проводили, как в примере 2, за исключением того, что катализатор получали в две ступени, как описано в примере 3.

Пример 5:

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что сырье первой стадии дополнительно содержало 10 об.% ацетальдегида.

Пример 6:

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что сырье первой стадии дополнительно содержало 15 об.% ацетальдегида.

Пример 7:

Реакцию проводили, как в примере 3, за исключением того, что катализатор содержал 2% масс. оксида тантала, в пересчете на Ta₂O₅, исходя из общей массы катализатора первой стадии.

Пример 8:

Реакцию проводили, как в примере 7, за исключением того, что сырье первой стадии дополнительно содержало 5 об.% ацетальдегида.

Пример 9:

Реакцию проводили, как в примере 7, за исключением того, что сырье первой стадии дополнительно содержало 10 об.% ацетальдегида.

Пример 10:

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что катализатор первой стадии содержал 0,25% масс. оксида цинка, в пересчете на ZnO, и 2% масс. оксида тантала, в пересчете на Ta₂O₅, исходя из общей массы катализатора первой стадии. Величина WHSV составляла 0,7 ч⁻¹.

Пример 11:

Реакцию проводили, как в примере 10, за исключением того, что величина WHSV составляла 1 ч⁻¹.

Пример 12:

Реакцию проводили, как в примере 10, за исключением того, что температура реакции составляла 375°C.

Пример 13:

Реакцию проводили, как в примере 11, за исключением того, что температура реакции составляла 375°C.

Пример 14 (по изобретению)

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что реактор загружали катализатором первой стадии и катализатором второй стадии:

Катализатором первой стадии являлся 1,4 г ZnO_x-TaO_x/SiO₂. Концентрация ZnO_x, рассчитанная как ZnO, в катализаторе первой стадии составляла 0,1% масс. в расчете на общую массу катализатора первой стадии. Концентрация TaO_x, рассчитанная как Ta₂O₅, в катализаторе первой стадии составляла 2% масс. в расчете на общую массу катализатора первой стадии.

Катализатор второй стадии представлял собой 0,4 г TaO_x/SiO₂. Концентрация TaO_x, рассчитанная как Ta₂O₅, в катализаторе второй стадии составляла 2% масс. в расчете на общую массу катализатора второй стадии.

Катализатор как первой, так и второй стадии получали одноступенчатым синтезом катализатора, как описано выше.

Полученный катализатор первой и второй стадий помещали в контакте друг с другом в одну набивку (т.е. внутри одного и того же реактора) без какого-либо инертного наполнителя между двумя стадиями.

Весь выходящий поток первой стадии подавали на вторую стадию. Величина WHSV составляла 0,54 ч⁻¹.

Пример 15:

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что реактор загружали оксидом тантала, нанесенным на диоксид кремния (катализатор второй стадии). Концентрация TaO_x, рассчитанная как Ta₂O₅, в указанном катализаторе второй стадии составляла 3% масс. в расчете на общую массу катализатора второй стадии. Температура

реакции была 350°C, и величина WHSV составляла 1 ч⁻¹.

Пример 16:

Реакцию проводили, как в примере 1, за исключением того, что катализатор первой стадии содержал 5% масс. оксида цинка, в пересчете на ZnO, и 2% масс. оксида тантала, в пересчете на Ta₂O₅, исходя из общей массы катализатора первой стадии.

Пример 17:

Реакцию проводили, как в примере 16, за исключением того, что сырье первой стадии дополнительно содержало 10 об.% ацетальдегида.

Результаты способов получения 1,3-бутадиена для примеров с 1 по 17 обобщены в таблице 1 ниже.

Прим.	Катализатор	Концентрация (% масс.) ¹		Синтез катализатора	Условия реакции			С (%)	1,3-BD	
		ZnO	Ta ₂ O ₅		Т (°C)	WHS V (ч ⁻¹)	AcH (об.%)		S (%)	Y (%)
1	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,5	3	1 ступень	350	1	0	59	57	34
2	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,5	3	1 ступень	350	1	20	54	78	42
3	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,5	3	2 ступени	350	1	0	60	55	33
4	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,5	3	2 ступени	350	1	20	55	78	43
5	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,5	3	1 ступень	350	1	10	56	77	43
6	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,5	3	1 ступень	350	1	15	54	76	41
7	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,5	2	2 ступени	350	1	0	60	61	37
8	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,5	2	2 ступени	350	1	5	51	76	39
9	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,5	2	2 ступени	350	1	10	52	77	40
10	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,25	2	1 ступень	350	0,7	0	69	56	39
11	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,25	2	1 ступень	350	1	0	53	49	26
12	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,25	2	1 ступень	375	0,7	0	89	59	53
13	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	0,25	2	1 ступень	375	1	0	80	54	43
14	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂ (первая стадия) TaO _x /SiO ₂ (вторая стадия)	*	**	1 ступень	350	0,54	0	82	69	57
15	TaO _x /SiO ₂	-	3	1 ступень	350	1	0	0	0	0
16	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	5	2	2 ступени	350	1	0	77	50	39
17	ZnO _x -TaO _x /SiO ₂	5	2	2 ступени	350	1	10	63	69	44

Таблица 1: Т - температура; AcH - концентрация ацетальдегида в сырье (первой стадии); С - конверсия этанола (или смеси этанола и ацетальдегида); S - селективность; Y - выход; 1,3-BD - 1,3-бутадиен; *- концентрация ZnO_x, в расчете на ZnO, в катализаторе первой стадии составляет 0,1% масс., исходя из общей массы катализатора первой стадии; ** - концентрация TaO_x, в расчете на Ta₂O₅, в катализаторе как первой, так и второй стадии составляет 2% масс., исходя из общей массы катализатора первой и второй стадии, соответственно.

¹- Цифры представляют собой % масс. указанного оксида металла, в расчете на общую массу катализатора (для примеров 1-13 и 15-17).

Примеры с 1 по 13 (только с катализатором первой стадии), пример 15 (только с катализатором второй стадии) и примеры 16 и 17 (только с катализатором первой стадии)

являются сравнительными.

Пример 15 показал, что катализатор TaO_x/SiO_2 неактивен при получении 1,3-бутадиена без ацетальдегида в сырье. Из сравнительных примеров 1 и 15, очевидно, что допирование танталового катализатора на диоксидкремниевом носителе цинком (ср. пример 1) позволяет получать 1,3-бутадиен из сырья первой стадии, не содержащего ацетальдегида, т.е. допирование цинком позволяет перейти от двухступенчатого способа к одноступенчатому. Кроме того, добавление ацетальдегида в сырье (ср. примеры 2, с 4 по 6, 8 и 9) приводит, по сравнению с примером 1, без совместной подачи ацетальдегида, к умеренному снижению конверсии, но и к заметному повышению селективности по 1,3-бутадиену, и соответственно, приводит к увеличению выхода 1,3-бутадиена. Для повышения селективности по 1,3-бутадиену требуются меньшие количества ацетальдегида по сравнению с недопированными танталовыми катализаторами.

Из примеров 1 и 3 (и примеров 2 и 4), видно, что синтез катализатора первой стадии в две ступени не влияет на конверсию, селективность или выход при использовании тантала в количестве 3% масс. (в пересчете на Ta_2O_5) по сравнению с одноступенчатым синтезом катализатора. Следовательно, катализатор первой стадии, допированный цинком, работает как в случае, если цинк наносят на носитель вместе с танталом, так и в случае, если их наносят отдельно.

Как видно из примеров 1, 3 и 7, более низкая концентрация тантала в катализаторе действительно увеличивает селективность и, соответственно, выход при использовании тантала в количестве 2% масс. (в пересчете на Ta_2O_5), как в примере 7, по сравнению с одноступенчатым синтезом катализатора (ср. пример 1), или двухступенчатым синтезом катализатора (ср. пример 3), в каждом из которых используется тантал в количестве 3% масс.

Из примеров 7-9, в каждом из которых используется тантал в количестве 2% масс., следует, что добавление ацетальдегида в количестве 5 об.% к этанольному сырью первой стадии несколько снижает конверсию, но ввиду повышенной селективности выход 1,3-бутадиена увеличивается. Дальнейшее увеличение количества ацетальдегида в сырье первой стадии до 10 об.%, как в примере 9, не влияет на конверсию, селективность и выход 1,3-бутадиена по сравнению с добавлением 5 об.% ацетальдегида (ср. пример 8). Следовательно, добавление небольших количеств ацетальдегида к сырью первой стадии повышает селективность по 1,3-бутадиену. Предполагается, что во время реакции без ацетальдегида верхняя часть катализатора первой стадии в основном конвертирует этанол в ацетальдегид. Когда достигается достаточно высокая концентрация ацетальдегида, оставшийся каталитический слой катализатора первой стадии конвертирует смесь этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен. Добавление небольшого количества ацетальдегида к сырью первой стадии приводит к получению 1,3-бутадиена из начала первой стадии контактирования и, следовательно, селективность по 1,3-бутадиену повышается.

Пример 10 с меньшей концентрацией цинка и более низкой величиной WHSV по сравнению с примером 1 демонстрирует более высокую конверсию и, соответственно,

выход 1,3-бутадиена, тогда как более высокая величина WHSV при низкой концентрации цинка (ср. пример 11) снижает как конверсию, так и селективность (и, соответственно, выход) 1,3-бутадиена. Соответственно, более низкая величина WHSV в случае допированного цинком катализатора первой стадии является предпочтительной.

Пример 12 с низкой концентрацией цинка и при низкой величине WHSV показывает, что повышение температуры реакции до 375°C приводит к более высокой селективности по 1,3-бутадиену и значительно более высокой конверсии по сравнению с примером 10 при 350°C, благодаря чему выход 1,3-бутадиена заметно увеличивается. Более высокие температуры способствуют конверсии этанола как в ацетальдегид, так и в 1,3-бутадиен. Предполагается, что при более высоких температурах для получения ацетальдегида нужна более короткая часть каталитического слоя катализатора первой стадии, и, следовательно, более длинная часть каталитического слоя может образовывать 1,3-бутадиен. Аналогично результатам при более низкой температуре (ср. примеры 10 и 11 при 350°C), более высокая температура реакции 375°C, увеличение WHSV при низкой концентрации цинка (как в примере 13) снижает как конверсию, так и селективность (и, следовательно, выход) 1,3-бутадиена (по сравнению с примером 12).

Обращаясь к примерам 7 и 16, при увеличении количества цинка в катализаторе с использованием того же количества тантала (2% масс.) наблюдается значительное увеличение конверсии и значительное снижение селективности по 1,3-бутадиену. Сравнивая примеры 16 и 17, в каждом из которых используется тантал в количестве 2% масс. и цинк в количестве 5% масс., небольшое снижение конверсии и значительное повышение селективности по 1,3-бутадиену наблюдаются при добавлении ацетальдегида в количестве 10 об.% к этанольному сырью, что приводит к высокому выходу 1,3-бутадиена.

Пример 14 представляет способ получения 1,3-бутадиена в соответствии с изобретением. Каталитическая система содержит катализатор первой стадии ZnO_x - TaO_x/SiO_2 и катализатор второй стадии TaO_x/SiO_2 . Она работает лучше всего из всех примеров при выбранных условиях реакции 350°C и WHSV 0,54 ч⁻¹, даже при отсутствии ацетальдегида в сырье первой стадии. Это связано с тем, что катализатор первой стадии обеспечивает образование как ацетальдегида, так и 1,3-бутадиена. Неиспользованное сырье первой стадии (этанол) и ацетальдегид, полученный на первой стадии, конвертируются в 1,3-бутадиен на второй стадии, повышая конверсию и селективность (и, соответственно, выход) 1,3-бутадиена.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 1,3-бутадиена, причем способ включает следующие стадии:
 - i) первую стадию контактирования сырья первой стадии, содержащего этанол, с катализатором первой стадии,
где катализатор первой стадии содержит элемент МА1 и элемент МВ1,
МА1 выбран из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца, рутения, кобальта и никеля, и
МВ1 выбран из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова,
с получением выходящего потока первой стадии, содержащего ацетальдегид и 1,3-бутадиен,
 - ii) вторую стадию контактирования сырья второй стадии с катализатором второй стадии, причем сырье второй стадии содержит по меньшей мере часть выходящего потока первой стадии, и сырье второй стадии содержит этанол и ацетальдегид,
где катализатор второй стадии содержит элемент МВ2, и
МВ2 выбран из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова,
с получением выходящего потока второй стадии, содержащего 1,3-бутадиен.
2. Способ по п.1, в котором катализатор первой и второй стадий помещают в контакте друг с другом в одну набивку без какого-либо инертного наполнителя между двумя стадиями.
3. Способ по п.1, в котором катализаторы первой и второй стадии разделены инертным наполнителем в одной набивке.
4. Способ по п.1, в котором катализаторы первой и второй стадий расположены в отдельных реакторах, которые соединены друг с другом последовательно.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором МА1 выбран из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, хрома, магния и никеля, предпочтительно в котором МА1 представляет собой цинк.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором МА1 присутствует в оксидной форме, предпочтительно в котором катализатор первой стадии содержит оксид цинка.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором МВ1 выбран из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, предпочтительно в котором МВ1 представляет собой тантал.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором МВ1 присутствует в оксидной форме, предпочтительно в котором катализатор первой стадии содержит оксид тантала.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор первой стадии содержит, в расчете на общую массу катализатора первой стадии,
 - а) оксид цинка в количестве 0,05-18% масс., предпочтительно 0,05-5% масс., более

предпочтительно 0,05-1% масс., более предпочтительно 0,05-0,2% масс., наиболее предпочтительно примерно 0,1% масс., в пересчете на ZnO, и/или

b) оксид тантала в количестве 1-13% масс., предпочтительно 2-3% масс., более предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta₂O₅.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор первой стадии представляет собой нанесенный катализатор,

предпочтительно в котором носитель выбран из группы, состоящей из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей из диоксида кремния, носителей из оксида алюминия, алюмосиликатных носителей, глин, других пористых оксидных носителей и их смесей,

более предпочтительно в котором носитель представляет собой диоксид кремния.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором MB2 выбран из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, предпочтительно в котором MB2 представляет собой тантал.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором MB2 присутствует в оксидной форме, предпочтительно в котором катализатор второй стадии содержит оксид тантала.

13. Способ по п.12, в котором катализатор второй стадии содержит оксид тантала в количестве 1-13% масс., предпочтительно 1-11% масс., предпочтительно 2-3% масс., более предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta₂O₅, исходя из общей массы катализатора второй стадии.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор второй стадии представляет собой нанесенный катализатор,

предпочтительно в котором носитель выбран из группы, состоящей из упорядоченных и неупорядоченных пористых носителей из диоксида кремния, носителей из оксида алюминия, алюмосиликатных носителей, глин, других пористых оксидных носителей и их смесей,

более предпочтительно в котором носитель представляет собой диоксид кремния.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализаторы как первой, так и второй стадии представляют собой нанесенные катализаторы.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор первой стадии содержит цинк и тантал в молярном отношении 0,01-1, предпочтительно 0,1-0,7, более предпочтительно 0,1-0,2.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сырье первой стадии дополнительно содержит ацетальдегид,

предпочтительно в котором концентрация ацетальдегида находится в диапазоне 2-30 об.%, более предпочтительно 5-20 об.%, наиболее предпочтительно 7-15 об.%, в каждом случае в расчете на общий объем сырья первой стадии.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор первой стадии получают или могут получить в соответствии со способом, включающим:

а) пропитку носителя первой стадии, содержащего диоксид кремния, предшественником катализатора первой стадии, содержащим соединение МА1 и соединение МВ1;

б) сушку пропитанного носителя первой стадии; и

с) прокаливание высушенного пропитанного носителя первой стадии.

19. Способ по любому из п.п.1-17, в котором катализатор первой стадии получают или могут получить в соответствии со способом, включающим:

а) пропитку носителя первой стадии, содержащего диоксид кремния, предшественником катализатора первой стадии, содержащим соединение МА1 или соединение МВ1;

б) сушку пропитанного носителя первой стадии;

с) прокаливание высушенного пропитанного носителя первой стадии;

д) пропитку прокаленного высушенного пропитанного носителя первой стадии предшественником катализатора первой стадии, содержащим другое соединение из соединения МА1 и соединения МВ1;

е) сушку пропитанного прокаленного высушенного пропитанного носителя первой стадии; и

ф) прокаливание высушенного пропитанного прокаленного высушенного пропитанного носителя первой стадии.

20. Каталитическая система для применения при получении 1,3-бутадиена из этанола, содержащая

i) катализатор первой стадии, содержащий элемент МА1 и элемент МВ1, где

МА1 выбран из группы, состоящей из цинка, меди, серебра, золота, хрома, церия, магния, платины, палладия, кадмия, железа, марганца, рутения, кобальта и никеля, и

МВ1 выбран из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова, и

ii) катализатор второй стадии, содержащий элемент МВ2, где

МВ2 выбран из группы, состоящей из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова.

21. Каталитическая система по п.20, в которой катализатор первой и второй стадий помещены в контакте друг с другом в одну набивку без какого-либо инертного наполнителя между двумя стадиями.

22. Каталитическая система по п.20, в которой катализаторы первой и второй стадии разделены инертным наполнителем в одной набивке.

23. Каталитическая система по п.20, в которой катализаторы первой и второй стадий расположены в отдельных реакторах, которые соединены друг с другом последовательно.

24. Каталитическая система по любому из предшествующих пунктов, в которой катализатор первой стадии содержит цинк и тантал, а катализатор второй стадии содержит тантал.

25. Каталитическая система по любому из предшествующих пунктов, в которой катализатор первой стадии содержит (каждое значение дано в расчете на общую массу катализатора первой стадии)

- оксид цинка, предпочтительно в количестве 0,05-18% масс., более предпочтительно 0,05-5% масс., более предпочтительно 0,05-1% масс., более предпочтительно 0,05-0,2% масс., наиболее предпочтительно примерно 0,1% масс., в пересчете на ZnO, и/или

- оксид тантала, предпочтительно в количестве 1-13% масс., более предпочтительно 2-3% масс., наиболее предпочтительно примерно 2% масс., в пересчете на Ta₂O₅.

26. Применение каталитической системы, определенной в любом из п.п.20-25, для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего этанол,

предпочтительно, чтобы снизить необходимое количество ацетальдегида в сырье первой стадии или полностью отказаться от ацетальдегида в сырье первой стадии.

27. Установка, содержащая каталитическую систему по любому из п.п.20-25.

28. Установка по п.27, в которой

- каталитическая система содержится в одном реакторе,

- или в которой катализатор первой стадии и катализатор второй стадии каталитической системы содержатся в отдельных реакторах, которые соединены последовательно.

По доверенности