

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202392763** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
**2023.11.27**

(22) Дата подачи заявки  
**2022.03.31**

(51) Int. Cl. **B01J 23/22** (2006.01)  
**B01J 38/02** (2006.01)  
**B01J 38/24** (2006.01)  
**C07C 1/207** (2006.01)  
**C07C 11/167** (2006.01)

---

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

---

(31) **21461530.4**

(32) **2021.04.01**

(33) **EP**

(86) **PST/EP2022/058716**

(87) **WO 2022/207884 2022.10.06**

(71) Заявитель:

**СИНТОС ДВОРЫ 7**

**СПОЛКА З ОГРАНИЧОНОМ**

**ОДПОВЕДЗЯЛЬНОСЬЦЕН (PL)**

(72) Изобретатель:

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

(74) Представитель:

**Медведев В.Н. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида с регенерацией катализатора, предусматривающему: а) реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе, имеющем по меньшей мере одну адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор, и б) регенерацию нанесенного катализатора. Стадия б) регенерации включает в себя ступень i. десорбции при температуре 300-400°C, первую и вторую ступени ii. и iii. сжигания при температуре 350-400°C и 400-550°C соответственно, и ступень стадии iv. десорбции при температуре 550-300°C. Газовые потоки, подаваемые на каждую из ступеней регенерации от б)i. до б)iv., сначала нагревают и затем приводят в контакт с нанесенным катализатором.

---

**A1**

**202392763**

**202392763**

**A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-579487EA/025

### АДИАБАТИЧЕСКИ ОСУЩЕСТВЛЯЕМЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-БУТАДИЕНА ИЗ СМЕСЕЙ ЭТАНОЛА И АЦЕТАЛЬДЕГИДА С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА

Настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида с регенерацией катализатора, причем способ включает а) реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе, имеющем по меньшей мере одну адиабатическую реакционную зону, причем адиабатическая реакционная зона содержит нанесенный катализатор и производит 1,3-бутадиен, в результате чего образуется отработанный нанесенный катализатор; и б) регенерацию отработанного нанесенного катализатора на стадии регенерации. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из этанола с регенерацией катализатора. Изобретение также относится к установке для получения 1,3-бутадиена, содержащей по меньшей мере один реактор, где реактор имеет по меньшей мере одну зону для получения 1,3-бутадиена, зона содержит нанесенный катализатор, реактор содержит устройство для нагревания реагентов, достаточное для реакции этанола и ацетальдегида в зоне при адиабатических условиях, реактор также содержит с) средство для регенерации нанесенного катализатора. К тому же, изобретение относится к установке для получения 1,3-бутадиена из этанола.

#### Уровень техники

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

Экономические и экологические соображения убеждают в том, что этанол представляет собой один из наиболее перспективных устойчивых видов сырья для производства 1,3-бутадиена. Известны два коммерчески привлекательных способа химической конверсии этанола в 1,3-бутадиен: так называемый одноступенчатый способ (Лебедева) и двухступенчатый способ (Остромысленского). Одноступенчатый способ предусматривает прямую каталитическую конверсию газообразного этанола в 1,3-бутадиен. Двухступенчатый способ разделяет реакцию на две стадии - i) частичное дегидрирование этанола в ацетальдегид и ii) конверсию смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен.

Конверсия смеси этанола и ацетальдегида в 1,3-бутадиен является

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

В WO2020/126921 A1 описан способ получения бутадиена из этанола с регенерацией катализатора. Обычно имеется три реактора (два на стадии каталитической реакции и один на стадии регенерации). В WO2020/126920 A1 также описан способ получения бутадиена из этанола с регенерацией катализатора, и обычно имеется шесть реакторов (четыре на стадии каталитической реакции и два на стадии регенерации). Аналогично описанию WO2020/126921 A1, последовательность ступеней реакции и регенерации в WO2020/126920 A1 определяется необходимостью выполнения регенерации в течение половины времени каталитического цикла.

В WO 2020/126920 A1 и WO 2020/126921 A1 описывается четырехфазная регенерация. После первой фазы (десорбции) при температуре 300-400 °C в потоке инертного газа, выделяются первая фаза сжигания в газовом потоке, содержащем инертный газ и кислород при содержании 1 об.% или менее, при температуре 300-450 °C, вторая фаза сжигания в газовом потоке, содержащем инертный газ и кислород при содержании 2 об.% или более и при температуре 390-550 °C, и конечная фаза десорбции в потоке инертного газа при температуре 550-300 °C. Однако последовательность

реакция/регенерация в соответствии с WO 2020/126920 A1 и WO 2020/126921 A1 является нежелательной, поскольку строго необходимо, чтобы реакторы находились в режиме регенерации половину времени, в течение которого реакторы находятся в режиме каталитической реакции.

CN 101927180 B относится к цеолитным катализаторам для получения пропилена из C4 олефинов, а также к их применению и регенерации. Описано использование катализаторов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем с образованием смеси реагентов, содержащей этилен и пропилен. Кислотность цеолитных катализаторов, описанных в CN 101927180 B, делает их пригодными для крекинга C4 олефинов в пропилен и этилен.

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

### **Сущность изобретения**

В соответствии с настоящим изобретением было неожиданно обнаружено, что способ получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида с регенерацией катализатора может быть осуществлен гораздо более экономичным образом и позволяет упростить установку и техническое обслуживание реактора, при условии, что стадия реакции проводится в адиабатических условиях, и регенерация катализатора осуществляется в четыре специфические ступени.

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

Таким образом, в первом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида с регенерацией катализатора, причем способ предусматривает

а) реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе, имеющем по меньшей мере одну адиабатическую реакционную зону, причем адиабатическая реакционная зона содержит нанесенный катализатор и образует 1,3-бутадиен, в результате чего образуется отработанный нанесенный катализатор;

б) регенерацию отработанного нанесенного катализатора на стадии регенерации, предусматривающей четыре последовательных ступени.

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

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

у) получение 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида с регенерацией катализатора в соответствии со способом по первому аспекту изобретения.

В третьем аспекте настоящее изобретение относится к установке для получения 1,3-бутадиена, содержащей по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

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

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

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

реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

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

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

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

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

В четвертом аспекте настоящее изобретение относится к установке для получения 1,3-бутадиена из этанола, содержащей

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

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

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

ii. по меньшей мере один реактор в соответствии с третьим аспектом.

### **Подробное описание изобретения**

Способ получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида с регенерацией катализатора

В соответствии с первым аспектом изобретения способ получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида с регенерацией катализатора предусматривает

a) реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе, имеющем по меньшей мере одну адиабатическую реакционную зону, причем адиабатическая реакционная зона содержит нанесенный катализатор и образует 1,3-бутадиен, в результате чего образуется отработанный нанесенный катализатор;

b) регенерацию отработанного нанесенного катализатора на стадии регенерации, предусматривающей следующие последовательные ступени:

i. ступень десорбции, осуществляемая при температуре в диапазоне 300-400 °С путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода 200 об.ч/млн или менее;

ii. первая ступень сжигания, осуществляемая при температуре в диапазоне 350-400 °С путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода в диапазоне 0,2-8 об.%;

iii. вторая ступень сжигания, осуществляемая при температуре в диапазоне 400-550 °С путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода в диапазоне 0,2-8 об.%;

iv. ступень десорбции, осуществляемая при температуре в диапазоне 550-300 °С путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода менее 200 об.ч/млн;

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

В соответствии с изобретением, система теплообменников выполнена с возможностью специального подведения тепла к сырью, которое выступает в качестве теплоносителя, и конструкция реактора направлена на уменьшение тепловых потерь. На стадии a) реакции сырье, содержащее этанол и ацетальдегид, выступает в качестве

теплоносителя для осуществления эндотермической реакции с образованием 1,3-бутадиена в адиабатических условиях. На стадии б) регенерации соответствующие нагретые газовые потоки выступают в качестве теплоносителя для регенерации нанесенного катализатора в адиабатических условиях.

#### Стадия а) реакции

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

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

Предпочтительно все материалы, подаваемые на нанесенный катализатор на стадии а) реакции, сначала смешивают и затем нагревают, и далее подают в реакционную зону, т.е. смешанное сырье, содержащее этанол и ацетальдегид, нагревается и далее вступает в контакт с нанесенным катализатором.

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

В соответствии с изобретением, система теплообменников выполнена с возможностью специального подведения тепла к сырью, которое выступает в качестве теплоносителя, и конструкция реактора направлена на уменьшение тепловых потерь. На стадии а) реакции сырье, содержащее этанол и ацетальдегид, выступает в качестве теплоносителя для осуществления эндотермической реакции с образованием 1,3-бутадиена в адиабатических условиях. На стадии б) регенерации соответствующие нагретые газовые потоки выступают в качестве теплоносителя для регенерации нанесенного катализатора в адиабатических условиях.

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

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

производящую ацетальдегид, или в (первую или любую последующую) реакционную зону, производящую 1,3-бутадиен, или как в реакционную зону, производящую ацетальдегид, так и в (первую или любую последующую) реакционную зону, производящую 1,3-бутадиен. Ацетальдегид из выходящего потока может быть рециркулирован в (первую или любую последующую) реакционную зону, производящую 1,3-бутадиен.

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

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

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

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

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

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

исходного материала.

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

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

На стадии а) реакции сырье, содержащее этанол и ацетальдегид, подают в адиабатическую реакционную зону в течение подходящего периода времени с получением 1,3-бутадиена. В предпочтительном варианте осуществления суммарный период времени стадии а) реакции составляет менее 300 ч, предпочтительно находится в диапазоне 50-250 ч, более предпочтительно в диапазоне 100-200 ч, в частности примерно 150 ч.

С течением времени каталитическая активность нанесенного катализатора, производящего 1,3-бутадиен, падает до нежелательного уровня, и подачу этанола и ацетальдегида прекращают.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения и в конце стадии а) реакции, газовый поток, содержащий инертный газ (газовый поток, имеющий содержание кислорода менее 200 об.ч/млн), подают в реактор для получения 1,3-бутадиена, и подачу этанола и ацетальдегида останавливают. Это обеспечивает инертное хранение нанесенного катализатора непосредственно перед стадией б) регенерации.

Предпочтительной конструкцией реактора, используемой в соответствии с изобретением, является трубчатый реактор с неподвижным слоем, который является предпочтительным, поскольку он характеризуется малым отношением площади теплопередачи к объему реакционной смеси.

В соответствии с настоящим изобретением продолжительность каталитической стадии а) увеличивается по сравнению с продолжительностью стадии б) регенерации. Кроме того, увеличивается общий срок службы нанесенного катализатора, что является еще одним преимуществом. Следовательно, изобретение позволяет реализовать способ получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида с регенерацией катализатора и замену нанесенного катализатора, причем способ включает в себя способ в соответствии с первым аспектом и замену нанесенного катализатора. Общий срок службы нанесенного катализатора до того, как нанесенный катализатор должен быть заменен, т.е. длина всех последовательностей из каталитической стадии а), далее стадии регенерации б), за которой следует каталитическая стадия а) и т.д., находится в диапазоне от 6 месяцев до 4 лет, предпочтительно от 1 до 2 лет.

Во время стадии реакции а) по настоящему изобретению нанесенный катализатор постепенно теряет свою активность после некоторого времени работы, поскольку вещества, вызывающие деактивацию активных центров, адсорбируются на его

поверхности. Распространенным явлением является коксование нанесенного катализатора, которое не только вызывает заметное снижение скорости стадии а) реакции с образованием 1,3-бутадиена. Прежде всего, коксование увеличивает сопротивление потоку реагентов через слой, что приводит к падению давления по всей длине реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор.

Кроме того, общая конверсия реагентов и селективность по 1,3-бутадиену, а также производительность нанесенного катализатора уменьшаются на стадии а) реакции с течением времени. Выход и производительность связаны как с конверсией, так и с селективностью, таким образом, они являются важными параметрами для количественного определения отработанного нанесенного катализатора. Регенерацию обычно проводят, когда выход составляет приблизительно 20% (конверсия приблизительно 30%, селективность по 1,3-бутадиену приблизительно 68%).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения в конце стадии а) реакции выход 1,3-бутадиена, определяемый как  $(\text{конверсия} \times \text{селективность по 1,3-бутадиену}/100)$ , находится в диапазоне 40-90%, предпочтительно 50-85%, в частности 60-80% вновь регенерированного катализатора. Затем запускается стадия б) регенерации, и нанесенный катализатор регенерируется.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения в конце стадии а) реакции производительность по 1,3-бутадиену, определяемая как (количество 1,3-бутадиена, производящееся в единицу времени), находится в диапазоне 40-90%, предпочтительно 50-85%, в частности 60-80% вновь регенерированного катализатора. Затем запускается стадия б) регенерации, и нанесенный катализатор регенерируется.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения регенерацию нанесенного катализатора осуществляют после каждого цикла стадии а) реакции в каждой батарее реакторов, соединенных последовательно. Обычно концентрацию диоксида углерода в выходящем потоке реактора контролируют в течение всей стадии б) каталитической регенерации.

Во время стадии б) регенерации соответствующие газовые потоки, подаваемые на ступени i. - iv. (т.е. регенеранты), обеспечивают регенерацию отработанного катализатора, благодаря чему после стадии б) регенерации на последующей стадии а) реакции может быть получен дополнительный 1,3-бутадиен. В соответствии с настоящим изобретением требуемую тепловую энергию подают на нанесенный катализатор с помощью соответствующего нагретого газового потока (нагретый регенерант).

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения и непосредственно после реакции на стадии а), на ступени i. десорбции нагретый газовый поток, содержащий инертный газ, имеющий температуру в диапазоне 300-400 °С, контактирует с нанесенным катализатором без какого-либо промежуточного снижения температуры. Затем сразу после такой ступени i. десорбции, на первой ступени ii. сжигания, нагретый газовый поток, содержащий инертный газ, имеющий температуру в диапазоне 350-400 °С, контактирует с нанесенным катализатором.

В способе в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения стадия b) регенерации осуществляется таким образом, что, на ступени i. десорбции и на первой ступени ii. сжигания, углеродсодержащие отложения, имеющие более низкую температуру кипения, удаляются из нанесенного катализатора с помощью газового потока. В дополнение к этому, и на ступени ii., дополнительные углеродсодержащие отложения удаляются из нанесенного катализатора путем окисления при умеренной температуре в диапазоне 350-400 °С. При этом газовый поток на первой ступени ii. сжигания стадии b) регенерации в способе по изобретению может иметь содержание кислорода в диапазоне до 8 об.%, при умеренной температуре в диапазоне 350-400 °С, что значительно сокращает последующие ступени iii. и iv. регенерации, тем самым продлевая общий срок службы нанесенного катализатора, при этом одновременно позволяя сократить общую продолжительность стадии b) регенерации. Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что период времени, которое нанесенный катализатор проводит при температуре выше 400°С, т.е. выше предпочтительной температуры стадии a) реакции, существенно сокращается. В этом состоит отличие от описания WO 2020/126921 A1 и WO 2020/126920 A1, где уже на первой стадии сжигания (даже при ограниченном содержании кислорода в потоке 1 об.% или менее) необходимо, чтобы нанесенный катализатор подвергался воздействию существенно более высокой температуры, вплоть до 450°С.

К тому же, и поскольку третья ступень iii. регенерации (вторая ступень сжигания) обладает высокой экзотермичностью, предшествующая ступень i. десорбции и первая ступень ii. сжигания по настоящему изобретению гарантируют, что нанесенный катализатор имеет сниженный риск подвергнуться воздействию любого температурного скачка нанесенного катализатора во время третьей ступени iii. регенерации, который в других случаях мог бы достигать или превышать 1000°С. Температуры, достигающие 1000°С или более, привели бы к спеканию катализатора и, следовательно, к нежелательному снижению каталитической эффективности нанесенного катализатора во время любой стадии a) реакции после стадии b) регенерации. Следовательно, ступень i. десорбции и первая ступень ii. сжигания при умеренной температуре до 400°С приводят к сокращению времени, необходимого для второй ступени iii. сжигания и ступени iv. десорбции в составе стадии b) регенерации в соответствии со способом по изобретению, при сохранении срока службы катализатора. При осуществлении стадии b) регенерации в соответствии с настоящим изобретением легче избежать локальных температурных максимумов, достигающих (или даже превышающих) 1000°С, даже на второй ступени ii. регенерации.

Кроме того, предпочтительно, чтобы стадия b) регенерации осуществлялась на ступени i. десорбции и/или первой ступени ii. сжигания с помощью газового потока, содержащего, в дополнение к инертному газу (и имеющего заданное содержание кислорода), водяной пар в качестве дополнительного компонента. Водяной пар, который может присутствовать на ступени i., на ступени ii. или на ступенях i. и ii., значительно

снижает риск экзотермического скачка температуры нанесенного катализатора во время ступеней ii. и iii. сжигания. Кроме того, и в случае, если существует риск скачка температуры нанесенного катализатора (т.е. локальные максимумы температуры превышают 400°C при наличии водяного пара или 1000°C в отсутствие водяного пара), способ по настоящему изобретению является очень универсальным, поскольку первая ступень ii. сжигания осуществляется при умеренной температуре, в газовом потоке, имеющем содержание кислорода в диапазоне до 8 об.%, что снижает риск скачка температуры, особенно на второй ступени iii сжигания. Это позволяет лучше контролировать стадию b) регенерации.

Предпочтительно нанесенный катализатор содержит одно или более из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова. Более предпочтительно нанесенный катализатор содержит тантал. Наиболее предпочтительно нанесенный катализатор содержит тантал в количестве 0,1-10% масс., например, 0,5-5% масс., например, 2-3% масс., в пересчете на  $Ta_2O_5$  и исходя из общей массы нанесенного катализатора.

Предпочтительно на стадии a) реакции реактор получения 1,3-бутадиена включает в себя первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен, и вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен. Более предпочтительно первая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, и вторая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, разделены нереакционной зоной. Предпочтительно, чтобы нереакционная зона была нагрета. Наиболее предпочтительно нагретая нереакционная зона содержит инертную набивку.

Предпочтительно на стадии a) реакции дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид (и необязательно этанол), подают в реактор после первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен. Предпочтительно, дополнительное сырье смешивают с выходящим потоком из первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен, и затем подают во вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен.

Предпочтительно на стадии a) реакции дополнительное сырье также содержит этанол, и молярное отношение этанола к ацетальдегиду в дополнительном сырье находится в диапазоне от 0,1 до 5, предпочтительно от 1 до 2, более предпочтительно от 1,4 до 1,8.

Предпочтительно во всех вариантах осуществления изобретения, на стадии реакции a) первый реактор получения 1,3-бутадиена, имеющий по меньшей мере первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен, и второй реактор получения 1,3-бутадиена, имеющий по меньшей мере вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен, соединены последовательно, и по меньшей

мере часть выходящего потока (и предпочтительно весь выходящий поток) из первого реактора получения 1,3-бутадиена подают во второй реактор получения 1,3-бутадиена. Предпочтительно дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид (и необязательно этанол), подают во второй реактор.

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

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

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

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

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

В способе по изобретению адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, предпочтительно работает при давлении 0-10 бар изб. (0-1 МПа изб.), более предпочтительно 1-5 бар изб. (0,1-0,5 МПа изб.), наиболее предпочтительно 1-3 бар изб. (0,1-0,3 МПа изб.).

Предпочтительно избегать слишком высокого падения температуры вдоль адиабатической реакционной зоны.

Дальнейшие уточнения, касающиеся стадии а) реакции сырья, содержащего этанол и ацетальдегид в реакторе, имеющем по меньшей мере одну адиабатическую реакционную зону, изложены в заявке, озаглавленной «Adiabatically conducted process for the production of 1,3-butadiene from mixtures of ethanol and acetaldehyde» (заявка РСТ/ЕР2022/058731, 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 европейской патентной заявки EP21461530.4 (на приоритет которой имеет притязание настоящая заявка).

#### Стадия b) регенерации - Ступень i. десорбции

Предпочтительно стадию b) регенерации осуществляют в течение периода времени в диапазоне от 1/6 до 1/2 от периода времени, в течение которого осуществляется стадия a) реакции. Стадия b) регенерации может, например, быть осуществлена в течение периода времени в диапазоне от 1/4 до 1/3 от продолжительности стадии a) реакции.

В соответствии с настоящим изобретением первая ступень в составе стадии b) регенерации осуществляется с помощью i. десорбции, осуществляемой при температуре в диапазоне 300-400 °С, путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода 200 об.ч/млн или менее. На ступени i. десорбции происходит десорбция и удаление углеродсодержащих остатков, имеющих относительно низкую температуру кипения, из нанесенного катализатора.

На ступени i. десорбции отработанный нанесенный катализатор может быть дополнительно промыт растворителем, в случае если нанесенный катализатор загрязнен большим количеством углеродсодержащей добавки. Однако промывка отработанного нанесенного катализатора требует существенного снижения температуры нанесенного катализатора, и это может отрицательно сказаться на каталитической активности.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения общая часовая объемная скорость газа (GHSV) на ступени i. десорбции находится в диапазоне 20-500 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно в диапазоне 50-300 ч<sup>-1</sup>. Кроме того, предпочтительно, чтобы газовый поток, содержащий инертный газ, на ступени i. десорбции нагревался до 380-400 °С, при этой температуре он контактирует с нанесенным катализатором. Поскольку нанесенный катализатор, подлежащий регенерации, находится в адиабатической зоне, температура нанесенного катализатора вдоль зоны на ступени i. десорбции падает примерно на 50°С, в зависимости от тепловых потерь, и тепловая энергия, необходимая для (эндотермического) удаления отложений с отработанного нанесенного катализатора на ступени i., обеспечивается нагретым газовым потоком.

Предпочтительно для ступени i. десорбции требуется общее время менее 10 ч, предпочтительно менее 8 ч, такое как в диапазоне 2-7 ч, например, примерно 5 ч.

В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно, чтобы газовый поток на ступени i. десорбции имел содержание кислорода 150 об.ч/млн или менее, в частности 100 об.ч/млн или менее. Такое низкое содержание кислорода обычно обеспечивается при использовании коммерческого азота (с низким содержанием кислорода) в качестве инертного газа.

Предпочтительно все материалы, подаваемые на нанесенный катализатор на ступени i. десорбции в виде газового потока, сначала смешиваются и затем нагреваются, и далее подаются в реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор, т.е. газовый поток, содержащий все инертные газы и, необязательно, водяной пар, нагревается и далее контактирует с нанесенным катализатором.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения газовый поток, поступающий на ступень i. десорбции, нагревается до температуры до 400°C (измеряемой перед контактом с нанесенным катализатором).

Предпочтительно общий период времени стадии b) регенерации составляет менее 80 ч, предпочтительно менее 70 ч, более предпочтительно менее 60 ч, в частности менее 50 ч.

Предпочтительно на стадии b) регенерации газовый поток на ступени i. десорбции содержит водяной пар. Использование водяного пара имеет преимущество, поскольку он смягчает любые тепловые эффекты, которые могут возникать вдоль зоны нанесенного катализатора. Однако необходимо соблюдать особую осторожность, чтобы температура на ступени i. не превышала 400°C при использовании водяного пара в составе газового потока на ступени i.

В предпочтительном варианте осуществления, и когда водяной пар является частью газового потока на ступени i. десорбции, газовый поток (включая водяной пар) нагревают до температуры до 400°C (измеряемой перед контактом с нанесенным катализатором).

Любое парциальное давление водяного пара при температурах выше 400°C, особенно высокое парциальное давление водяного пара, может вызвать нежелательное спекание носителя из-за образования подвижных гидроксильных групп на поверхности, которые улетучиваются при повышенных температурах. Например, известно что, при флюид-каталитическом крекинге при высокой температуре 650-760 °C, и при давлении примерно 3 атм (0,3 МПа), регенерация в смесях водяной пар/воздух приводит к dealюминированию и разрушению кристалличности цеолита, а также происходит потеря удельной поверхности/объема пор. По этим причинам, а также поскольку водяной пар может присутствовать в газовом потоке на ступени i. десорбции и на первой ступени ii. сжигания по настоящему изобретению, нагреваемой только до 400°C, газовый поток, поступающий на вторую ступень iii. сжигания, которая нагревается до 550°C, не содержит водяного пара.

Предпочтительно газовый поток на ступени i. десорбции содержит азот и водяной пар в отношении (об./об.) в диапазоне от 10:1 до 1:5. Более предпочтительно газовый поток на ступени i. десорбции содержит азот и водяной пар в отношении (об./об.) в диапазоне от 5:1 до 1:2, например, в отношении (об./об.) в диапазоне от 3:1 до 1:1. В частности, газовый поток на ступени i. десорбции состоит из азота и водяного пара в отношении (об./об.) в диапазоне примерно 2:1.

Предпочтительно на стадии b) регенерации нагретый газовый поток в конце

ступени i. десорбции контактирует с нанесенным катализатором при температуре 400°C или менее. Более предпочтительно нагретый газовый поток в конце ступени i. десорбции контактирует с нанесенным катализатором при температуре в диапазоне 380-400 °C. Особенно предпочтительно, чтобы нагретый газовый поток в конце ступени i. десорбции контактировал с нанесенным катализатором при температуре примерно 390°C.

#### Стадия b) регенерации - Первая ступень ii. сжигания

После ступени i. десорбции поток инертного газа постепенно заменяется потоком газа, содержащего кислород, чтобы гарантировать, что содержание кислорода в газовом потоке на первую ступень ii. сжигания не превышает 8 об.%. Первая ступень ii. сжигания в составе стадии b) регенерации способа по изобретению приводит к первоначальному окислительному удалению углеродсодержащих загрязнителей из нанесенного катализатора. Первая ступень ii. сжигания проводится при температуре в диапазоне 350-400 °C. Предпочтительно первая ступень ii. сжигания осуществляется в газовом потоке, содержащем инертный газ и кислород, в присутствии водяного пара, как объяснено выше применительно к ступени i. десорбции.

Предпочтительно газовый поток на первой ступени ii. сжигания содержит азот и водяной пар в отношении (об./об.) в диапазоне от 10:1 до 1:5. Более предпочтительно, чтобы газовый поток на первой ступени ii. сжигания содержал азот и водяной пар в отношении (об./об.) в диапазоне от 5:1 до 1:2, например, в отношении (об./об.) в диапазоне от 3:1 до 1:1. В частности, газовый поток на первой ступени ii. сжигания состоит из азота и водяного пара в отношении (об./об.) в диапазоне примерно 2:1.

Предпочтительно, газовый поток на первой ступени ii. сжигания первоначально содержит водяной пар и в конце первой ступени ii. сжигания не содержит водяного пара. Использование водяного пара на ступени ii. является предпочтительным, поскольку он смягчает любые тепловые эффекты, которые могут возникать вдоль зоны нанесенного катализатора из-за (экзотермического) окисления (углеродсодержащих) отложений.

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

Предпочтительно все материалы, подаваемые на нанесенный катализатор на первой ступени ii. сжигания в виде газового потока сначала смешиваются и затем нагреваются, и далее подаются в реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор, т.е. газовый поток, содержащий все инертные газы и все газы, добавляющие кислород в газовый поток (например, воздух), и, необязательно, водяной пар, нагревается и далее контактирует с нанесенным катализатором.

Более предпочтительно, чтобы газовый поток на первую ступень ii. сжигания нагревался до 380-400 °С перед контактированием с нанесенным катализатором.

Расход газа устанавливается таким образом, чтобы общее значение GHSV поддерживалось в диапазоне 50-500 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно в диапазоне 100-300 ч<sup>-1</sup>. Общее время, в течение которого осуществляется регенерация на ступени ii., предпочтительно составляет 40 ч или менее, более предпочтительно 30 ч или менее, в частности, 25 ч или менее. Во время регенерации на ступени ii. и в результате окисления углеродсодержащих отложений волна температурных максимумов перемещается вдоль зоны, содержащей нанесенный катализатор. Температура вдоль зоны, содержащей нанесенный катализатор, варьирует в диапазоне 350-400 °С, в зависимости от концентрации кислорода в газовом потоке на первой ступени ii. сжигания.

Предпочтительно, газовый поток, подаваемый на первую ступень ii. сжигания, имеет содержание кислорода в диапазоне 0,75-7 об.%, более предпочтительно газовый поток имеет содержание кислорода в диапазоне 1-6 об.%.

К тому же предпочтительно, чтобы содержание кислорода в газовом потоке увеличивалось во время первой ступени ii. сжигания, и увеличивалось по меньшей мере до 3 об.%, более предпочтительно увеличивалось по меньшей мере до 4 об.%, наиболее предпочтительно увеличивалось по меньшей мере до 5 об.%.

Предпочтительно газовый поток на первой ступени ii. сжигания первоначально содержит менее 1 об.% кислорода и в конце первой ступени ii. сжигания содержит кислород в количестве в диапазоне 1-6 об.%.

Ближе к концу первой ступени ii. сжигания и перед началом второй ступени iii. сжигания, поток, содержащий кислород (например, воздух) и, при наличии, водяной пар, либо постепенно заменяется азотом таким образом, чтобы содержание кислорода в газовом потоке сохранялось к первой ступени ii. сжигания на уровне 8 об.% или менее; либо подача водяного пара, если он присутствует в газовом потоке на первую ступень ii. сжигания, останавливается, чтобы сохранить содержание кислорода в газовом потоке на первую ступень ii. сжигания на уровне 8 об.% или менее. Предпочтительно, чтобы в случае присутствия водяного пара в газовом потоке, подаваемом на первую ступень ii. сжигания, количество водяного пара в газовом потоке на первую ступень ii. сжигания постепенно уменьшалось.

Предпочтительно все материалы, подаваемые на нанесенный катализатор на второй ступени iii. сжигания в виде газового потока, сначала смешиваются и затем нагреваются, и далее подаются в реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор, т.е. газовый поток, содержащий все инертные газы и все газы, добавляющие кислород в газовый поток (например, воздух), нагревается и далее контактирует с нанесенным катализатором.

Предпочтительно на стадии b) регенерации нагретый газовый поток в конце первой ступени ii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре 400°С или менее. Более предпочтительно нагретый газовый поток в конце первой ступени ii.

сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре в диапазоне 380-400 °С. В частности, нагретый газовый поток в конце первой ступени ii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре примерно 390°С.

#### Стадия b) регенерации - Вторая ступень iii. сжигания

На третьей ступени iii. регенерации, второй ступени сжигания, углеродсодержащие отложения на нанесенном катализаторе сжигаются при температуре до 550°С. Вторая ступень iii. сжигания обычно проводится до тех пор, пока присутствие диоксида углерода в выходящем потоке больше не может быть обнаружено, или, если в выходящем потоке обнаруживаются малые количества диоксида углерода, такое содержание диоксида углерода больше не снижается с течением времени. Необходимо следить за тем, чтобы максимальная температура в зоне нанесенного катализатора не превышала 550°С.

Вторая ступень iii. сжигания осуществляется в газовом потоке, содержащем инертный газ. Как упоминалось выше, в то время как водяной пар может присутствовать в газовом потоке, подаваемом на ступени i. и ii. регенерации, такое добавление водяного пара в газовый поток на вторую ступень iii. сжигания не производится, поскольку ступень iii. осуществляется при температуре, превышающей 400°С.

Предпочтительно газовый поток, подаваемый на вторую ступень iii. сжигания, имеет содержание кислорода в диапазоне 0,75-7 об.%, более предпочтительно газовый поток имеет содержание кислорода в диапазоне 1-6 об.%.

На второй ступени iii. сжигания общая GHSV должна предпочтительно сохраняться в диапазоне 20-500 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно в диапазоне 50-300 ч<sup>-1</sup>. Предпочтительно газовый поток, подаваемый на вторую ступень iii. сжигания, предварительно нагревают и приводят в контакт с нанесенным катализатором при температуре в диапазоне 400-550 °С. Аналогично первой ступени ii. сжигания, вторая ступень iii. сжигания включает экзотермические реакции и, следовательно, волна локальных температурных максимумов перемещается вдоль зоны, содержащей нанесенный катализатор. Температура нанесенного катализатора в зоне находится в диапазоне 400-550 °С и зависит от концентрации кислорода в газовом потоке, подаваемом на вторую ступень iii. сжигания.

Как правило, вторая ступень iii. сжигания осуществляется в течение периода времени в диапазоне 5-30 ч, предпочтительно 10-20 ч, например, примерно 15 ч. Вторая ступень iii. сжигания завершается, когда вдоль зоны нанесенного катализатора не наблюдается температурных максимумов (т.е. когда любая экзотермическая реакция прекращена). Температура нанесенного катализатора не должна превышать 550°С и возможность введения водяного пара в газовый поток на ступени i. десорбции, или на первой ступени ii. сжигания, или на обеих ступенях, значительно снижает риск экзотермических скачков во время ступеней сжигания в составе стадии b) регенерации способа по изобретению (т.е. ступеней ii. и iii. сжигания). Как правило, и в качестве меры предосторожности, реактор, используемый в соответствии с изобретением, обеспечивает возможность временного отключения любого газового потока, содержащего кислород, на

первую ступень i. сжигания и вторую ступень ii. сжигания.

Предпочтительно на стадии b) регенерации ступень iii. сжигания осуществляется до тех пор, пока не будет наблюдаться локальных температурных максимумов по всей длине зоны, содержащей нанесенный катализатор.

Предпочтительно на стадии b) регенерации нагретый газовый поток в конце второй ступени iii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре 550°C или менее, например, в диапазоне 500-550 °C. Например, нагретый газовый поток в конце второй ступени iii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре 520-550 °C, в частности, нагретый газовый поток в конце второй ступени iii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре примерно 540°C.

#### Стадия b) регенерации - Ступень iv. десорбции

На ступени iv. десорбции в составе стадии b) регенерации способа по изобретению реакционную зону охлаждают до температуры, требуемой для последующей стадии a) реакции. На ступени iv. десорбции GHSV предпочтительно поддерживают в диапазоне 20-400 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно в диапазоне 50-200 ч<sup>-1</sup>. Температуру нагретого газового потока постепенно снижают, чтобы достичь желаемой температуры для проведения стадии a) реакции. Предпочтительно период времени, в течение которого осуществляется ступень iv. десорбции, находится в диапазоне 1-10 ч, обычно 2-8 ч, например, примерно 5 ч. Ступень iv. десорбции осуществляют после второй ступени iii. сжигания с помощью уменьшения потока кислорода в газовом потоке к нанесенному катализатору.

В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно, чтобы газовый поток на ступени iv. десорбции имел содержание кислорода 150 об.ч/млн или менее, в частности 100 об.ч/млн или менее. Такое низкое содержание кислорода обычно обеспечивается при использовании коммерческого азота (с низким содержанием кислорода) в качестве инертного газа.

Предпочтительно все материалы, подаваемые на нанесенный катализатор на ступени iv. десорбции в виде газового потока, сначала смешиваются и затем нагреваются, и далее подаются в реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор, т.е. газовый поток, содержащий все инертные газы нагревается и далее контактирует с нанесенным катализатором.

Предпочтительно на стадии b) регенерации нагретый газовый поток в конце ступени iv. десорбции контактирует с нанесенным катализатором при температуре 450°C или менее. Нагретый газовый поток в конце ступени iv. десорбции может контактировать с нанесенным катализатором при температуре в диапазоне 350-400 °C. В частности, нагретый газовый поток в конце ступени iv. десорбции может контактировать с нанесенным катализатором при температуре примерно 380°C.

#### Способ получения 1,3-бутадиена из этанола с регенерацией катализатора

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

х) получение ацетальдегида из этанола в реакторе получения ацетальдегида,

имеющем реакционную зону, причем реакционная зона реактора получения ацетальдегида содержит нанесенный или ненанесенный (насыпной) катализатор, и

у) получение 1,3-бутадиена с регенерацией катализатора в соответствии со способом по первому аспекту изобретения.

Предпочтительно реакционная зона реактора получения ацетальдегида в соответствии со вторым аспектом изобретения является изотермической реакционной зоной.

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

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

Предпочтительно реактор получения ацетальдегида содержит нанесенный катализатор.

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

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

Предпочтительно носитель нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида имеет удельную поверхность (SSA) в диапазоне от 7 до 550 м<sup>2</sup>/г, более предпочтительно в диапазоне от 190 до 350 м<sup>2</sup>/г.

Предпочтительно носитель нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида имеет средний диаметр пор в диапазоне от 10 до 300 Å (определяемый с помощью метода Баррета-Джойнера-Халенды).

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

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

Наиболее предпочтительно носитель нанесенного катализатора реактора получения ацетальдегида представляет собой упорядоченный или неупорядоченный пористый

носитель из диоксида кремния с удельной поверхностью в диапазоне от 7 до 550 м<sup>2</sup>/г, наиболее предпочтительно от 190 до 350 м<sup>2</sup>/г, и средний диаметр пор в диапазоне от 10 до 300 Å, и объем пор в диапазоне от 0,2 до 1,5 мл/г.

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

#### Установка для получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида

В третьем аспекте настоящее изобретение относится к установке для получения 1,3-бутадиена, содержащей по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

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

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

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

реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

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

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

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

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

Кожухотрубчатые теплообменники являются предпочтительным типом нагревательных средств для нагрева различных сырьевых материалов (или смеси сырьевых материалов). Органические компоненты сырья и потоки продуктов (такие как этанол и ацетальдегид) легко воспламеняются и могут быть взрывоопасными в определенных пределах концентрации при смешивании с кислородсодержащим газом. Поэтому по соображениям безопасности для нагревания газов и газовых смесей, используемых при регенерации, применяются отдельные теплообменники.

Предпочтительно средство для регенерации нанесенного катализатора также содержит z) средство для подачи потока, содержащего водяной пар, в реактор.

Установка для получения 1,3-бутадиена из этанола

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

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

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

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

ii. по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, имеющий

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

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

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

реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

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

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

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

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

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида с регенерацией катализатора, где способ включает

а) реакцию сырья, содержащего этанол и ацетальдегид, в реакторе, имеющем по меньшей мере одну адиабатическую реакционную зону, причем адиабатическая реакционная зона содержит нанесенный катализатор и образует 1,3-бутадиен, в результате чего образуется отработанный нанесенный катализатор;

б) регенерацию отработанного нанесенного катализатора на стадии регенерации, предусматривающей следующие последовательные ступени:

i. ступень десорбции, осуществляемая при температуре в диапазоне 300-400 °С путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода 200 об.ч/млн или менее;

ii. первая ступень сжигания, осуществляемая при температуре в диапазоне 350-400 °С путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода в диапазоне 0,2-8 об.%;

iii. вторая ступень сжигания, осуществляемая при температуре в диапазоне 400-550 °С, путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода в диапазоне 0,2-8 об.%;

iv. ступень десорбции, осуществляемая при температуре в диапазоне 550-300 °С путем контактирования нанесенного катализатора с газовым потоком, содержащим инертный газ, причем газовый поток имеет содержание кислорода менее 200 об.ч/млн;

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

2. Способ по п.1, в котором нанесенный катализатор содержит один или более компонентов из тантала, циркония, ниобия, гафния, титана и олова,

предпочтительно в котором нанесенный катализатор содержит тантал,

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

3. Способ по п.1 или п.2, в котором на стадии а) реакции реактор получения 1,3-бутадиена включает в себя первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен, и вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен,

предпочтительно в котором первая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, и вторая адиабатическая реакционная зона, содержащая нанесенный катализатор и производящая 1,3-бутадиен, разделены нереакционной зоной,

более предпочтительно в котором нереакционная зона нагревается,

в частности в котором нагретая нереакционная зона содержит инертную набивку.

4. Способ по п.3, в котором на стадии а) реакции дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид (и необязательно этанол), подают в реактор после первой адиабатической реакционной зоны, содержащей нанесенный катализатор и производящей 1,3-бутадиен,

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

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

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии а) реакции первый реактор получения 1,3-бутадиена, имеющий по меньшей мере первую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен, и второй реактор получения 1,3-бутадиена, имеющий по меньшей мере вторую адиабатическую реакционную зону, содержащую нанесенный катализатор и производящую 1,3-бутадиен, соединены последовательно, и по меньшей мере часть выходящего потока (а предпочтительно, весь выходящий поток) из первого реактора получения 1,3-бутадиена подают во второй реактор получения 1,3-бутадиена,

более предпочтительно в котором дополнительное сырье, содержащее ацетальдегид (и необязательно этанол), подают во второй реактор.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию б) регенерации осуществляют в течение периода времени в диапазоне от  $1/6$  до  $1/2$  от периода времени, в течение которого осуществляют стадию а) реакции,

предпочтительно в котором стадию б) регенерации осуществляют в течение периода времени в диапазоне от  $1/4$  до  $1/3$  от продолжительности стадии а) реакции.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором общий период времени стадии б) регенерации составляет менее 80 ч, предпочтительно менее 70 ч, более предпочтительно менее 60 ч, в частности менее 50 ч.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии б) регенерации газовый поток на ступени *i*. десорбции содержит водяной пар,

предпочтительно в котором газовый поток на ступени *i*. десорбции содержит азот и водяной пар в отношении (об./об.) в диапазоне от 10:1 до 1:5,

более предпочтительно в котором газовый поток на ступени *i*. десорбции содержит азот и водяной пар в отношении (об./об.) в диапазоне от 5:1 до 1:2,

наиболее предпочтительно в котором газовый поток на ступени *i*. десорбции содержит азот и водяной пар в отношении (об./об.) в диапазоне от 3:1 до 1:1,

в частности в котором газовый поток на ступени *i*. десорбции состоит из азота и водяного пара в отношении (об./об.) в диапазоне примерно 2:1.

10. Способ по п.9, в котором газовый поток на первой ступени ii. сжигания первоначально содержит водяной пар, а в конце первой ступени ii. сжигания не содержит водяного пара.

11. Способ по п.9 или п.10, в котором газовый поток на первой ступени ii. сжигания первоначально содержит менее 1 об.% кислорода, а в конце первой ступени ii. сжигания содержит кислород в количестве в диапазоне 1-6 об.%.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии b) регенерации ступень iii. сжигания осуществляется до тех пор, пока не перестанут наблюдаться локальные температурные максимумы по всей длине зоны, содержащей нанесенный катализатор.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии b) регенерации нагретый газовый поток в конце ступени i. десорбции контактирует с нанесенным катализатором при температуре 400°C или менее,

предпочтительно нагретый газовый поток в конце ступени i. десорбции контактирует с нанесенным катализатором при температуре в диапазоне 380-400 °C,

более предпочтительно нагретый газовый поток в конце ступени i. десорбции контактирует с нанесенным катализатором при температуре примерно 390°C.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии b) регенерации нагретый газовый поток в конце первой ступени ii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре 400°C или менее,

предпочтительно нагретый газовый поток в конце первой ступени ii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре в диапазоне 380-400 °C,

более предпочтительно нагретый газовый поток в конце первой ступени ii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре примерно 390°C.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии b) регенерации нагретый газовый поток в конце второй ступени iii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре 550°C или менее,

предпочтительно нагретый газовый поток в конце второй ступени iii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре в диапазоне 500-550 °C,

более предпочтительно нагретый газовый поток в конце второй ступени iii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре 520-550 °C,

в частности, нагретый газовый поток в конце второй ступени iii. сжигания контактирует с нанесенным катализатором при температуре примерно 540°C.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии b) регенерации нагретый газовый поток в конце ступени iv. десорбции контактирует с нанесенным катализатором при температуре 450°C или менее,

предпочтительно нагретый газовый поток в конце ступени iv. десорбции контактирует с нанесенным катализатором при температуре в диапазоне 350-400 °C,

более предпочтительно нагретый газовый поток в конце ступени iv. десорбции контактирует с нанесенным катализатором при температуре примерно 380°C.

17. Способ получения 1,3-бутадиена из этанола с регенерацией катализатора, предусматривающий

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

у) получение 1,3-бутадиена с регенерацией катализатора согласно способу по любому из предшествующих пунктов,

предпочтительно в котором реакционная зона реактора получения ацетальдегида представляет собой изотермическую реакционную зону.

18. Установка для получения 1,3-бутадиена, содержащая по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

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

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

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

реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

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

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

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

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

19. Установка по п.18, в которой средство для регенерации нанесенного катализатора для получения 1,3-бутадиена также содержит з) средство для подачи потока, содержащего водяной пар, в реактор получения 1,3-бутадиена.

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

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

а) по меньшей мере одну зону для получения ацетальдегида из этанола, где зона

для получения ацетальдегида содержит нанесенный или ненанесенный (насыпной) катализатор для получения ацетальдегида, и

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

ii. по меньшей мере один реактор получения 1,3-бутадиена из этанола и ацетальдегида, причем реактор получения 1,3-бутадиена имеет

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

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

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

при этом реактор получения 1,3-бутадиена дополнительно имеет

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

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

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

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

По доверенности