



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 104257

(13) C2

(51) МПК

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)

B01J 23/54 (2006.01)

B01J 23/58 (2006.01)

B01J 23/648 (2006.01)

B01J 23/76 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

B01J 23/847 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2013 02090</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Ордомський Віталій Валер'євич (RU), Сушкевич Віталій Леонідович (BY), Іванова Ірина Ігорівна (RU)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>27.07.2011</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "УНИСІТ", ул. Ленинские горы, 1-75-В, г. Москва, 119991, Российская Федерация (RU)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>10.01.2014</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Пономар'єв Олександр Іванович, реєстр. №66</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	<b>2010131711</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>US 2438464 A, 23.03.1948 FR 925617 A, 09.09.1947 US 2548883 A, 17.04.1951 US 2357855 A, 12.09.1944</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	<b>29.07.2010</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Парижської конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>RU</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>25.06.2013, Бюл.№ 12</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>10.01.2014, Бюл.№ 1</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/RU2011/000565, 27.07.2011</b>		

**(54) ОДНОСТАДІЙНИЙ СПОСІБ ОТРИМАННЯ БУТАДІЕНУ****(57) Реферат:**

Винахід стосується до газофазного синтезу бутадієну з етанолу або суміші етанолу з ацетальдегідом. Метод синтезу включає перетворення етанолу або суміші етанолу з ацетальдегідом в присутності каталізатору шляхом проведення процесу в присутності твердого каталізатору, що містить метал, вибраний з групи срібла, золота або міді, та оксид металу, вибраний з групи оксид магнію, титану, цирконію, танталу або ніобію. Зазначений метод використовується для процесу конденсації при умовах безперервного потоку в реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Винахід забезпечує високий вихід та селективність бутадієну та високий рівень конверсії.

UA 104257 C2



# ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ, ДО ЯКОЇ НАЛЕЖИТЬ ВІНАХІД

Цей винахід відноситься до газофазного способу отримання бутадієну, зокрема, до утворення бутадієну з етанолу або з суміші етанолу з ацетальдегідом.

## РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Бутадієн використовується головним чином як мономер при виробництві синтетичних каучуків, таких як бутадієновий каучук, бутадієн-нітрильний каучук, бутадієн-стирольний каучук тощо.

Наразі в промисловості використовуються два основні способи отримання бутадієну. У першому випадку бутадієн отримують шляхом каталітичного дегідрування нормальних бутану та бутиленів, що містяться в газах нафтопереробки та в попутних газах: цей процес здійснюють в одну або дві стадії. В другому випадку бутадієн виділяють з продуктів піролізу нафтопродуктів. Однак у зв'язку з ростом цін на нафту, викликають більший інтерес альтернативні методи отримання бутадієну.

Традиційні та давно відомі способи отримання бутадієну складаються з двох стадій: дегідрування етанолу до ацетальдегіду і наступне перетворення суміші етанолу та ацетальдегіду в бутадієн; при цьому, на стадії дегідрування використовують каталізатори на основі хроміту міді, а на стадії конденсації використовують каталізатори з оксиду танталу або магнію, нанесені на силікагель. Сумарна конверсія етанолу та ацетальдегіду в цьому процесі складає близько 35 % при виході бутадієну на етанол та ацетальдегід, що вступили в реакцію, близько 60 %. Строк використання каталізаторів протягом їх функціонування складає 15-30 годин, після чого потрібно проводити їх регенерацію.

Способи, засновані на таких гетерогенних каталітичних системах, описані, наприклад, в наступних патентах: US 2,438,464, US 2,357,855, US 2,477,181, JP 57102822, JP 58059928, GB 573631.

Також відомий спосіб отримання бутадієну, в якому як каталізатор використовують оксиди цирконію та торію, нанесені на силікагель (US 2,436,125 1948).

Найближчим аналогом запропонованого способу є спосіб перетворення етанолу в присутності каталізатору, що містить оксид магнію (US 2,374,433 1945).

Недоліками відомих способів, включаючи прототип, є невисокий вихід бутадієну, висока температура реакції, швидка дезактивація каталізаторів.

## СУТЬ ВІНАХОДУ

Метою цього винаходу є розробка одностадійного процесу, що дозволяє синтезувати бутадієн в більш м'яких умовах з високим виходом при високій стабільності роботи каталізатора в часі.

Поставлена мета досягається завдяки описаному способу газофазного синтезу бутадієну шляхом перетворення етанолу або суміші етанолу з ацетальдегідом в присутності твердого каталізатору, що містить метал, вибраний з групи: срібло, золото або мідь, та оксид металу, вибраний з групи: оксид магнію, титану, цирконію або танталу.

Можна використовувати каталізатор, в якому оксиди, вибрані з групи магнію, титану, цирконію або танталу, модифіковані лужними металами з/або оксидами церію, олова або сурми.

Можна використовувати каталізатор, нанесений на носій.

Переважно процес здійснюють в умовах газофазної конденсації при температурі 200-400 °C, при атмосферному тиску, з швидкістю подачі сировини 0,1-15 г/(г·год.).

При проведенні процесу з використанням суміші етанолу з ацетальдегідом масове відношення ацетальдегіду до етанолу в суміші складає (1-3): 10, відповідно.

Переважно процес здійснюють в умовах безперервного потоку в реакторі з нерухомим шаром каталізатора.

Технічним результатом здійснення способу, як зазначено в пункті 1, є високий вихід та селективність утворення бутадієну при високій стабільності роботи каталізатора в часі. Отриманий результат обумовлений суттєвим зниженням змісту високоактивного ацетальдегіду в газовій фазі, оскільки він утворюється безпосередньо на поверхні каталізатора, що містить метал з функцією дегідрування. Це призводить до зниження швидкості глибокої конденсації разом з утворенням побічних продуктів та відкладенням коксу.

## ВІДОМОСТІ, ЯКІ ПІДТВЕРДЖУЮТЬ ЗДІЙСНЕННЯ ВІНАХОДУ

При здійсненні способу при заявлених параметрах досягається високий вихід та селективність реакції отримання бутадієну.

Запропонований спосіб отримання бутадієну в цілому включає:

Попередню підготовку каталізатора проводять шляхом нагрівання в потоці інертного газу (азоту) до 500 °C протягом 1 години та прожарювання при цій температурі протягом 30 хвилин,

потім реактор охолоджують до температури реакції, відновлюють каталізатор у потоці водню протягом 30 хвилин і потім потік переключають на інертний газ. Етанол з ацетальдегідом подають у реактор проточного типу з нерухомим шаром каталізатора. При виході з реактору отримані продукти розділяють на рідкі та газоподібні. Склад продуктів визначають хроматографічним методом.

Конверсію та вихід цільового продукту розраховують наступним чином:

$$\text{Конверсія (\%)} = n_{\text{бут}} / (n_{\text{ацет.вх}} + n_{\text{етан.вх}}) * 200;$$

$$\text{Вихід (\%)} = n_{\text{бут}} / (n_{\text{ацет.пер.}} + n_{\text{етан. пер.}}) * 200;$$

де  $n_{\text{бут}}$  - потік бутадієну, моль/год.;

$n_{\text{ацет.вх.}}$ ,  $n_{\text{етан.вх.}}$  - потік вхідного ацетальдегіду та етанолу, моль/год.;

$n_{\text{ацет.пер.}}$ ,  $n_{\text{етан.пер.}}$  - потік перетвореного ацетальдегіду та етанолу, моль/год.;

Приклади, що ілюструють здійснення винаходу та досягнення технічного результату у порівнянні з відомими способами отримання бутадієну, наведені нижче:

Приклад 1.

Каталізатор, що має склад  $1\text{Ag}-10\text{ZrO}_2-500\text{SiO}_2$ , і який має в якості носія силікагель, поміщають в реактор проточного типу, продувають азотом при температурі  $500^\circ\text{C}$  протягом 1 години, потім зменшують температуру до  $325^\circ\text{C}$  і продувають каталізатор воднем протягом 30 хвилин. Потім переключають на потік азоту (10мл/хв.) і подають етанол зі швидкістю 1,2 г/год. Реакцію проводять протягом 3-ох годин. Конверсія етанолу на виході з реактору складає 34 %, вихід бутадієну на перетворений етанол складає 72 %.

Етанол, що не прореагував, спрямовують на рецикл. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 2.

Процес проводять, як в прикладі 1. Відмінність полягає в тому, що вимір параметрів процесу здійснюється через 45 годин після початку реакції. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 3 (порівняльний).

Процес проводять, як в прикладі 1. Відмінність полягає в тому, що в якості каталізатора використовують оксид магнію (за прототипом US 2,374,433), нанесений на силікагель. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 4 (порівняльний).

Процес проводять, як в прикладі 3. Відмінність полягає в тому, що вимір параметрів процесу здійснюється через 45 годин після початку реакції. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 5 (порівняльний).

Процес проводять, як в прикладі 1. Відмінність полягає у використанні каталізатора на основі оксиду цирконію, нанесеного на силікагель (аналог - US 2,436,125) (Каталізатор отриманий шляхом просочення силікагелю нітратом цирконію. Результати представлені в Таблиці 1.

Аналіз результатів, отриманих в Прикладах 1-5, показує переваги запропонованого способу отримання бутадієну з етанолу у порівнянні з відомими способами. Як випливає з прикладів, використання відомих каталізаторів не дозволяє досягнути високої конверсії та виходу бутадієну. І, навпаки, при використанні каталізаторів, що містять заявлені оксиди та дегідруючий метал, досягається висока конверсія та вихід бутадієну.

Далі, в прикладах показана можливість здійснення процесів з різними каталізаторами з ряду заявлених за різних умов проведення процесу.

Приклад 6.

Процес проводять, як в прикладі 1. Відмінність полягає в тому, що замість срібла каталізатор містить мідь, і процес здійснюють з додаванням ацетальдегіду зі співвідношенням ацетальдегід/етанол 1:10. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 7.

Процес проводять, як в прикладі 6. Відмінність полягає в тому, що замість міді каталізатор містить золото. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 8.

Процес проводять, як в прикладі 1. Відмінність полягає в тому, що замість оксиду цирконію використовують оксид магнію, і процес здійснюють з додаванням ацетальдегіду зі співвідношенням ацетальдегід/етанол 1:10. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 9.

Процес проводять, як в прикладі 8. Відмінність полягає в тому, що замість оксиду магнію використовують оксид титану. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 10.

Процес проводять, як в прикладі 8. Відмінність полягає в тому, що замість оксиду магнію використовують оксид танталу. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 11.

Процес проводять, як в прикладі 8. Відмінність полягає в тому, що замість оксиду магнію використовують оксид ніобію. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 12.

5 Процес проводять, як в прикладі 1. Відмінність полягає в тому, що каталізатор додатково містить оксид олова. Використовують каталізатор зі складом  $1\text{Ag}-10\text{ZrO}_2-3\text{SnO}_2-500\text{SiO}_2$ . Процес здійснюють з додаванням ацетальдегіду зі співвідношенням ацетальдегід/етанол 1:10. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 13.

10 Процес проводять, як в прикладі 12. Відмінність полягає в тому, що замість оксиду олова доданий оксид сурми. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 14.

Процес проводять, як в прикладі 12. Відмінність полягає в тому, що каталізатор містить оксид церію замість оксиду олова. Результати представлені в Таблиці 1.

15 Приклад 15.

Процес проводять, як в прикладі 1. Відмінність полягає в тому, що використовують каталізатор зі складом  $1\text{Ag}-10\text{ZrO}_2-3\text{Na}_2\text{O}-500\text{SiO}_2$ . Процес здійснюють з додаванням ацетальдегіду зі співвідношенням ацетальдегід/етанол 1:10. Результати представлені в Таблиці 1.

20 Приклади 12-15 показують можливість використання в процесі отримання бутадієну твердих каталізаторів з заявленими модифікуючими добавками.

Приклад 16.

Процес проводять, як в прикладі 14. Відмінність полягає в тому, що замість силікагелю в якості носія використовують оксид алюмінію. Результати представлені в Таблиці 1.

25 Приклад 17.

Процес проводять, як в прикладі 14. Відмінність полягає в тому, що замість силікагелю в якості носія використовують алюмосилікат. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 18.

30 Процес проводять, як в прикладі 14. Відмінність полягає в тому, що процес проводять з каталізатором без носія. Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 19.

Процес проводять, як в прикладі 14. Відмінність полягає в тому, що температура реакції складає  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 20.

35 Процес проводять, як в прикладі 14. Відмінність полягає в тому, що температура реакції складає  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 21.

Процес проводять, як в прикладі 14. Відмінність полягає в тому, що співвідношення ацетальдегід/етанол складає 3:10. Результати представлені в Таблиці 1.

40 Приклад 22.

Процес проводять, як в прикладі 14. Відмінність полягає в тому, що масова швидкість подачі складає  $0,1\text{ г/г*год}$ . Результати представлені в Таблиці 1.

Приклад 23.

45 Процес проводять, як в прикладі 14. Відмінність полягає в тому, що масова швидкість подачі складає  $15\text{ г/г*год}$ . Результати представлені в Таблиці 1.

Приклади 19-23 показують можливість здійснення способу отримання бутадієну в широкій області варіювання параметрів процесу.

50 Таким чином, надані приклади підтверджують можливість здійснення одностадійного способу отримання бутадієну з досягненням заявленого технічного результату, що полягає у високому рівні конверсії і високому виході бутадієну при стабільній роботі каталізатора в процесі експлуатації.

#### ПРОМИСЛОВА ПРИДАТНІСТЬ

55 Винахід може використовуватися в хімічній промисловості, зокрема, для виробництва бутадієну, що в подальшому може використовуватися при виробництві синтетичних каучуків, таких як бутадієновий каучук, бутадієн-нітрильний каучук, бутадієн-стирольний каучук тощо.

Таблиця 1

№ Прикладу	Склад каталізатора (моль)	Умови			Результати		
		Температура °C	Максимальна швидкість подачі сировини, г/г*год.	Ацетальдегід/етанол	Час експерименту, год.	Конверсія, %	Вихід бутадієну на перетворені реагенти, мол. %
1	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	0	3	34	72
2	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	0	45	32	71
3	1MgO-4SiO <sub>2</sub>	325	0,3	0	3	18	40
4	1MgO-4SiO <sub>2</sub>	325	0,3	0	45	11	37
5	1ZrO <sub>2</sub> -4SiO <sub>2</sub>	325	0,3	0	3	8	48
6	1Cu-10ZrO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	45	71
7	1Au-10ZrO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	31	82
8	1Ag-10MgO-500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	45	64
9	1Ag-10TiO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	35	72
10	1Ag-10Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	33	71
11	1Ag-10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	28	69
12	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3SnO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	36	75
13	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3SbO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	38	76
14	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	41	81
15	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3Na <sub>2</sub> O-500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	42	72
16	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub> -500Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325	0,3	1/10	3	32	57
17	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	34	74
18	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub>	325	0,3	1/10	3	41	56
19	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	200	0,3	1/10	3	5	60
20	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	400	0,3	1/10	3	54	41
21	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,3	3/10	3	44	68
22	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	0,1	1/10	3	44	78
23	1Ag-10ZrO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub> -500SiO <sub>2</sub>	325	15	1/10	3	12	67

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Одностадійний спосіб газофазного отримання бутадієну, що включає перетворення етанолу або суміші етанолу з ацетальдегідом у присутності каталізатора, який **відрізняється** тим, що взаємодію здійснюють в присутності твердого каталізатора, що містить метал, вибраний з групи: срібло, золото або мідь, і оксид металу, вибраний з групи: оксид магнію, титану, цирконію, танталу або ніобію.
- 10 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що оксиди каталізатора, вибрані з групи магнію, титану, цирконію, танталу або ніобію, модифіковані лужними металами та/або оксидами церію, олова або сурми.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовують каталізатор, нанесений на носій.
4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що процес здійснюють в умовах газофазної конденсації при температурі 200-400 °C, при атмосферному тиску та швидкості подачі сировини 0,1-15 г/г-год.
- 15 5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що процес здійснюють при масовому відношенні ацетальдегіду до етанолу в суміші реагентів, що дорівнює (0-3):10 відповідно.
6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що процес здійснюють в умовах безперервного потоку в реакторі з нерухомим шаром каталізатора.
- 20

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601