

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА , ОПУБЛИКОВАННАЯ В  
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT )

(19) Всемирная Организация  
Интеллектуальной Собственности  
Международное бюро



(10) Номер международной публикации

**WO 2018/182450 A 1**

(43) Дата международной публикации  
04 октября 2018 (04.10.2018)

WIPO

(51) Международная патентная классификация :  
C07C 1/20 (2006.01) B01J 29/74 (2006.01)  
C07C 11/167 (2006.01) B01J 29/76 (2006.01)

(21) Номер международной заявки : PCT/RU20 17/000505

(22) Дата международной подачи :  
07 июля 2017 (07.07.2017)

(25) Язык подачи : Русский

(26) Язык публикации : Русский

(30) Данные о приоритете :  
20171 10879 31 марта 2017 (31.03.2017) RU

(71) Заявитель : ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЭТВ КАТАЛИТИЧЕ -  
СКИЕ ТЕХНОЛОГИИ " (ООО "ЭТВ КАТ ") (LLC  
"ETV CATALYTIC TECHNOLOGIES" (LLC "ETV  
CAT")) [RU/RU]; территория инновационного центра  
Сколково , ул. Нобеля , 7, Москва , 143026, Moscow (RU).

(72) Изобретатели : СУШКЕВИЧ , Виталий Леонидо -  
вич (SUSHKEVICH, Vitaly Leonidovich); ул. Бе -  
рута , 17/1-61, Минск , 220092, Minsk (BY). СМИР -  
НОВ , Андрей Валентинович (SMIRNOV, Andrey  
Valentinovich); ул. Братиславская , 16/1-213, Москва ,  
109451, Moscow (RU). ИВАНОВА , Ирина Игоревна  
(IVANOVA, Irina Igorevna); ул. Дмитрия Ульянова ,  
4/2-224, Москва , 119333, Moscow (RU).

(74) Агент : КОТЛОВ , Дмитрий Владимирович и др.  
(KOTLOV, Dmitry Vladimirovich et al.); ООО "  
ЦИС "Сколково " , Территория инновационного центра  
"Сколково " , 4, оф.402.1, Москва , 143026, Moscow (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для  
каждого вида национальной охраны) : АЕ, АG, АL, АM,  
А O, АТ, АU, АZ, В A, ВB, ВG, ВH, ВN, ВR, ВW, ВY, ВZ,  
СA, СH, СL, СN, СO, СR, СU, СZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для  
каждого вида региональной охраны) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована :  
— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

(54) Title: SINGLE-STAGE METHOD OF BUTADIENE PRODUCTION

(54) Название изобретения : ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУТАДИЕНА

(57) Abstract: The invention relates to gas-phase synthesis of butadiene from ethanol or from a mixture of ethanol and acetaldehyde. A production method includes converting ethanol or a mixture of ethanol and acetaldehyde in the presence of a catalyst, and is characterised in that the reaction is carried out in the presence of a solid phase catalyst including a zirconium-containing mesoporous zeolite having a BEA structure and a metal which has a zero oxidation state and is chosen from the group: silver, copper, gold and combinations thereof. The claimed method is suitable for carrying out condensation in conditions of constant flow in a fixed bed catalytic reactor. The invention provides a high yield of butadiene, selectivity of the process and high operational stability of the catalyst.

(57) Реферат : Изобретение относится к газофазному синтезу бутадиена из этанола или этанола в смеси с ацетальдегидом . Способ получения включает превращение этанола или смеси этанола с ацетальдегидом в присутствии катализатора , отличающийся тем , что взаимодействие проводят в присутствии твердофазного катализатора , включающего мезопористый Zr-содержащий цеолит со структурой BEA и металл в нулевой степени окисления , выбранный из группы : серебро , медь , золото , и их комбинации . Заявленный способ пригоден для осуществления конденсации в условиях непрерывного потока в реакторе с неподвижным слоем катализатора . Изобретение позволяет обеспечить высокий выход бутадиена , селективность процесса , и высокую стабильность работы катализатора .



WO 2018/182450 A1

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУТАДИЕНА

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к области химической промышленности и предназначено  
5 для получения мономера - бутадиена .

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Бутадиен используется , главным образом , в качестве мономера при синтезе  
синтетических каучуков , таких как бутадиеновые , бутадиен -нитрильные , бутадиен -  
стирольные и т.д .

10 В настоящее время в промышленности находят применение два основных способа  
получения бутадиена . В первом случае бутадиен выделяют из продуктов пиролиза  
нефтепродуктов . Во втором бутадиен получают одно - или двухстадийным  
каталитическим дегидрированием нормальных бутана и бутиленов , содержащихся в газах  
нефтепереработки и попутных газах . Однако в связи с ростом цен на нефть вызывают  
15 интерес технологии получения бутадиена из этанола .

Исторически первыми способами получения бутадиена из этанола являются  
процессы , состоящие из двух стадий : дегидрирование этанола до ацетальдегида и  
последующее превращение смеси ацетальдегида и этанола в бутадиен . При этом на стадии  
дегидрирования используют катализаторы на основе металлической меди , а на стадии  
20 конденсации используют катализаторы из оксида тантала или магния , нанесенного на  
оксид кремния . Суммарная конверсия этанола и ацетальдегида в процессе составляет  
около 35% при выходе бутадиена около 60% . Межрегенерационный пробег для  
упомянутых катализаторов составляет 15-30 часов .

Способы , осуществляемые с подобными гетерогенными каталитическими  
25 системами , описаны , например , в следующих патентах : US 2,438,464, US 2,357,855, US  
2,447,181, JP 57102822, JP 58059928, GB 573631.

Известны способы получения бутадиена , в котором в качестве катализатора  
используют оксиды циркония и тория , нанесенные на силикагель (US 2,436,125) или  
оксид магния (US 2,374,433).

30 Другим подходом для получения бутадиена является одностадийная конверсия  
этанола на твердых катализаторах при повышенной температуре . При этом ацетальдегид ,  
необходимый для реакции образуется непосредственно на катализаторе , что увеличивает  
селективность процесса и уменьшает выход нежелательных побочных продуктов .  
Суммарная конверсия этанола и ацетальдегида в процессе может составлять 30-70% при  
35 выходе бутадиена 45-70% . Межрегенерационный пробег для упомянутых катализаторов  
составляет 10-100 часов .

Способы , осуществляемые с подобными гетерогенными каталитическими системами , описаны , например , в следующих патентах : GB331402, GB331482, FR665917, WO 2014180778 А 1, WO 2014199348 А3, EP 3090801 А 1. В основном , в указанных патентах используются катализаторы на основе двух компонентов , один из которых представляет собой металл в степени окисления ноль , преимущественно , медь , серебро и золото , и оксид переходного металла , преимущественно , циркония , магния , тантала , цинка .

Конверсия этанола в ацетальдегид была изучена в 'Makshina,W. Janssens,B.F. Sels, P.A. Jacobs, "Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene", Catalysis Today, 198 (2012) 338-344'. В этом исследовании использовался катализатор на основе смешанных оксидов кремния и алюминия , с добавкой индивидуальных переходных металлов или их оксидов .

Известен способ конверсии этанола в газовой фазе в присутствии твердофазного катализатора , содержащего металл выбранный из группы : серебро , золото или медь , и оксид металла , выбранный из группы оксид магния , титана , циркония или тантала , при температуре 200-400°C, атмосферном давлении и скорости подачи сырья 0.1 - 15 г/г·час . см. RU Патент № 2440962.

Известен способ , в котором в качестве катализатора синтеза бутадиена из этанола используются оксиды металлов , выбранные из элементов III, IV и V групп периодической системы элементов , предпочтительно оксиды гафния , циркония , тантала цинка и ниобия , нанесенных на мезопористый оксид кремния (KR 2014/050 531 А ). Однако , несмотря на большую площадь поверхности носителя , данный способ имеет те же недостатки , что и его прототип (RU 2440962).

Недостатками перечисленных способов на основе оксидных катализаторов и нанесенных оксидных катализаторов является низкий выход бутадиена за счет использования массивных оксидов и/или неравномерного распределения активных металлов и оксидов на поверхности носителей .

Известны способы получения бутадиена из этанола на катализаторах , где в качестве оксидного компонента используются цеолиты структурного типа BEA с изоморфно замещенными атомами циркония , тантала и ниобия , полученные гидротермальным методом или пост -синтетическим модифицированием .

Конверсия этанола в бутадиен была изучена в работах «PI Kyriienko, OV Larina, SO Soloviev, SM Orlyk, S Dzwigaj, High selectivity of TaSiBEA zeolite catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde mixture, Catalysis Communication, 77 (2016) 123-126», «PI Kyriienko, OV Larina, SO Soloviev, SM Orlyk, C Calers, S Dzwigaj,

Ethanol Conversion into 1,3-Butadiene by the Lebedev Method over MTaSiBEA Zeolites (M = Ag, Cu, Zn), ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 5 (2017) 2075-2083», « PI Kyriienko, OV Larina, N. Popovych, SO Soloviev, Y. Millot, S Dzwigaj, Effect of the niobium state on the properties of NbSiBEA as bifunctional catalysts for gas- and liquid-phase tandem processes, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 424 (2016) 27-36», « VL Sushkevich, II Ivanova, Ag-Promoted ZrBEA Zeolites Obtained by Post-Synthetic Modification for Conversion of Ethanol to Butadiene, ChemSusChem, 9 (2016) 2216-2225». В этих исследованиях использовался катализатор на основе цеолита со структурой BEA, пост-синтетически модифицированный танталом, цирконием или ниобием с последующим добавлением металлов, выбранных из серебра, меди и цинка.

Наиболее близким по технической сущности является способ синтеза бутадиена из этанола на цирконий содержащем цеолите BEA, синтезированном гидротермальным способом и модифицированном соединениями серебра («VL Sushkevich, II Ivanova, E Taarning, Ethanol conversion into butadiene over Zr-containing molecular sieves doped with silver, Green Chemistry, 17 (2015) 2552-2559). Однако малый размер пор цеолита затрудняет выход из реакционной зоны продуктов реакции, включая прекурсоры кокса, что приводит к быстрой дезактивации катализатора.

Недостатками известных способов, включая прототип, являются невысокая селективность превращения этанола в бутадиен из-за присутствия сильных кислотных центров, которые ведут побочные реакции дегидратации этанола в этилен и диэтиловый эфир, высокая температура регенерации, быстрая дезактивация катализатора. Также, высокая цена на металлы и оксиды, используемые в получении катализатора, требует улучшения эксплуатационных характеристик, в основном стабильности работы катализатора, устойчивости к многократной регенерации и значительного срока службы.

## 25 РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей настоящего изобретения является разработка одностадийного процесса синтеза бутадиена из этанола и смесей этанола с ацетальдегидом, на катализаторе, позволяющем достичь высокую стабильность работы, обладающем высокой селективностью образования бутадиена и устойчивому к многократной регенерации.

30 Поставленная задача решается описываемым способом конверсии этанола в бутадиен в газовой фазе в присутствии мезопористого цеолитного катализатора со структурой типа BEA, имеющего молярный состав анионного каркаса  $ZrO_2 \cdot (20-1000)SiO_2$ , и содержащего нанесенный на него металл в нулевой степени окисления, выбранный из группы: серебро, медь, золото, и их любой возможной комбинации.

Возможно использование катализатора , в котором цеолиты с атомами циркония в структуре , модифицированы щелочным металлом или их комбинацией .

Возможно использование катализатора , связанного связующим из группы : оксид кремния , оксид алюминия .

5 Предпочтительно , процесс осуществляют в условиях газофазной конденсации при 200-400 °С, при атмосферном давлении , при скорости подачи сырья 0.1 - 15 г/г-час .

При проведении процесса с использованием смеси этанола с ацетальдегидом процесс осуществляют при массовом отношении ацетальдегида к этанолу в смеси , равном (1-3): 10, соответственно .

10 Предпочтительно , процесс проводят в условиях непрерывного потока в реакторе с неподвижным слоем катализатора .

Возможна регенерация катализатора при температуре 350-650 °С в токе кислород содержащего газа с повторным использованием катализатора для синтеза бутадиена с сохранением начальных показателей активности , селективности и прочности .

15 Техническим результатом осуществления способа в объеме признаков п.1 является высокий выход и селективность образования бутадиена при высокой стабильности работы катализатора во времени .

Данный результат обусловлен подбором катализаторов , структура которых обеспечивает беспрепятственный доступ исходных реагентов и продуктов реакции к активным центрам и предохраняет внешнюю поверхность кристаллов от накопления продуктов уплотнения . Облегчение массопереноса молекул реагентов к активным центрам цеолита , расположенных внутри каналов цеолита , а также массопереноса продуктов реакции из зоны реакции приводит к достижению высоких выходов целевого продукта . Это приводит к снижению скорости глубокой конденсации с образованием побочных продуктов и продуктов уплотнения и увеличения скорости регенерации с уменьшением температуры регенерации .

#### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Предлагаемый способ получения бутадиена в общем виде осуществляют следующим образом .

30 Предварительную подготовку катализатора производят путем его нагревания в токе инертного газа (азот) до 300-500°С в течение 1 часа и прокаливания при этой температуре в течении 30 мин , затем реактор охлаждают до температуры реакции , восстанавливают катализатор в токе водорода в течении 30 мин . Этанол или смесь этанола с ацетальдегидом подают в реактор проточного типа с неподвижным слоем катализатора .

35 На выходе из реактора полученные продукты разделяют на жидкие и газообразные .

Компонентный состав продуктов определяют хроматографическим методом. После реакции током инертного газа удаляют остатки продуктов и реагентов и проводят регенерацию в кислород содержащем газе. Далее повторяют синтез бутадиена, начиная с предобработки в токе сухого инертного газа при температуре 300-500 °С.

5 Конверсию и выход целевого продукта на превращенные реагенты рассчитывают следующим образом:

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{P_{\text{бут}}}{(P_{\text{ацет.вх.}} + P_{\text{этан.вх.}}) \cdot 200};$$

$$\text{ВЫХОД (\%)} = \frac{P_{\text{бут}}}{(P_{\text{ацет.пр.}} + P_{\text{этан.пр.}}) \cdot 200};$$

где  $P_{\text{бут}}$  - поток бутадиена, моль/час;

10  $P_{\text{ацет.вх.}}$ ,  $P_{\text{этан.вх.}}$  - поток входящего ацетальдегида и этанола, моль/час;

$P_{\text{ацет.пр.}}$ ,  $P_{\text{этан.пр.}}$  - поток превращенного ацетальдегида и этанола, моль/час.

Мезопористые Zr-содержащие цеолиты со структурой типа BEA, используемые в заявленном способе можно получить согласно нижеприведённым методикам.

1-ый метод: получают Zr-содержащий цеолит BEA (ZrBEA) путем гидротермальной кристаллизации геля состава 1.0 SiO<sub>2</sub>:0.005-0.01 ZrO<sub>2</sub>:0.56 ТЭАОН :6 Н<sub>2</sub>O:0.56 HF, где ТЭА - катион тетраэтиламмония. при 140 °С в течение 10 дней. Полученный после кристаллизации цеолит промывают водой, сушат при 100°С и прокаливают при 550°С в течение 6 часов. Создание мезопор осуществляют путем десилилирования полученного цеолита ZrBEA путем обработки в течение 2-24 ч в 0.2-0.7 М щелочном растворе (NaOH, KOH ...) при комнатной температуре. В результате осуществления обработки получают мезопористый цеолитный катализатор, который сохраняет кристаллическую структуру исходного микропористого кристаллического силиката.

2-ой метод: получают десилилированные образцы цеолита BEA путём обработки кристаллических алюмосиликатов со структурой цеолита BEA в 0,1-0,7 М щелочном растворе (NaOH, KOH ...) в течение 3-24 часов при комнатной температуре. Полученные десилилированные мезопористые цеолиты (deSiAl-BEA) подвергают деалюминированию в растворе концентрированной азотной кислоты при 80°С в течение 12 часов до полного удаления Al. Далее проводят обработку раствором ZrOCl<sub>2</sub> в диметилсульфоксиде при температуре 130 °С в течение 12 часов, что приводит к внедрению атомов Zr в позиции каркаса цеолита, изначально занимаемые алюминием. В результате получают Zr-содержащий мезопористый цеолит Zr-(BEA).

На последнем этапе в полученный по способу 1 и 2 мезопористый цеолитный катализатор со структурой типа BEA вводят металлы, выбранные из группы: серебро, медь, золото.

Особенностью мезопористых катализаторов со структурой типа ВЕА является присутствие двух типов пор - микропор, доля которых в общем объеме пор материала составляет 0,6-0,9, и образовавшихся в процессе десилилирования мезопор, доля которых в общем объеме пор материала составляет 0,4-0,1).

5 Ниже приведены примеры, иллюстрирующие осуществление изобретения и достижение технического результата по сравнению с известными способами получения бутадиена.

Пример 1.

10 20,8 г тетраэтилортосиликата смешивают с 11,8 г гидроксида тетраэтиламмония и 7,8 г воды и проводят гидролиз при температуре 50°C с удалением образующегося этанола. Далее добавляют 0,13 г хлорида цирконила и при перемешивании добавляют 5 г 40% водного раствора плавиковой кислоты. Полученный гель переносят в тефлоновый автоклав и проводят кристаллизацию при температуре 140°C в течение 5 дней.

15 Полученный после кристаллизации цеолит промывают водой, сушат при 100°C и прокаливают при 550°C в течение 6 часов.

К 120 мл 0,5 моль/л раствора NaOH добавляют 20 г полученного на предыдущей стадии мезопористого кристаллического силиката со структурой ВЕА с  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 = 200$ . Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5 ч. По

20 окончании щелочной обработки материал отделяют на фильтре, промывают дистиллированной водой, высушивают при 100°C в течение 24 ч, прокаливают при 550°C в течение 24 ч. В результате получают мезопористый катализатор с цеолитной структурой ВЕА с объемом пор 0,226 см<sup>3</sup>/г, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,74 и 0,26, соответственно. Далее его пропитывают по влагоемкости водным раствором нитрата

25 серебра до достижения концентрации серебра 1 мас. % (в пересчете на металл), сушат и прокаливают при температуре 500°C.

Полученный катализатор, имеющий состав  $2\text{Ag}-1,5\text{ZrO}_2-200\text{SiO}_2$ , помещают в проточный реактор, продувают азотом при температуре 500°C в течение 1 часа, снижают температуру до 320°C и продувают водородом в течение 0,5 часа. Затем переключают на

30 поток азота (10 мл/мин) и подают этанол со скоростью 1,2 г/час. Реакцию проводят в течение 3-х часов. На выходе из реактора получают бутадиен с конверсией этанола 42% и выходом бутадиена на превращенный этанол 73%.

Непрореагировавший этанол направляют на рецикл. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 2.

Процесс ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что измерение параметров процесса происходит через 100 часов после начала реакции. Показатели процесса представлены в таблице 1.

5 Пример 3 (сравнительный).

Процесс ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что в качестве катализатора используют оксид циркония и серебро (по прототипу RU 2440962), нанесенный на силикагель. Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 4 (сравнительный).

10 Процесс ведут как в примере 3, отличие состоит в том, что измерение параметров процесса происходит через 100 часов после начала реакции. Показатели процесса представлены в таблице 1.

Анализ результатов, полученных в примерах 1-4, показывает преимущества предлагаемого способа получения бутадиена из этанола по сравнению с известными способами. Как следует из примеров, при использовании известных катализаторов не обеспечивается высокая конверсия и выход бутадиена. При использовании катализаторов, содержащих мезопористые цеолитные материалы и заявленные металлы, достигается высокая конверсия этанола, высокий выход бутадиена и высокая стабильность катализатора.

20 Пример 5.

К 120 мл 0,7 моль/л раствора NaOH добавляют 20 г цеолита BEA с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ . Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5 ч, после чего материал отделяют на фильтре, промывают дистиллированной водой, высушивают при 100°C в течение 24 ч, прокаливают при 550°C в течение 24 ч. В результате получают мезопористый цеолитный катализатор со структурой BEA с объемом пор 0,45 см<sup>3</sup>/г, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,60 и 0,40, соответственно.

К 250 мл концентрированной азотной кислоты (65 мас. %) добавляют 10 г полученного десицилированного мезопористого кристаллического алюмосиликата со структурой BEA с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3000$ . Полученную смесь нагревают при температуре 80°C в течение 12 часов. Полученный деалюминированный цеолит фильтруют, промывают водой и сушат.



К раствору 20 г  $ZrOCl_2$  в 200 мл диметилсульфоксида добавляют 5 г полученного - мезопористого цеолита BEA с  $SiO_2/Al_2O_3=3000$ . Смесь нагревают при температуре 130 °С в течение 12 часов. Полученный катализатор фильтруют, промывают водой, сушат и прокаливают при температуре 500 °С. Далее его пропитывают по влагоемкости водным 5 раствором нитрата серебра до достижения концентрации серебра 1 мас. % (в пересчете на металл), сушат и прокаливают при температуре 500 °С.

Испытания полученного катализатора состава  $30Ag-70ZrO_2-Al_2O_3-3000SiO_2$  ведут как в примере 1.

Пример 6.

10 Процесс ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что используют катализатор допированный натрием состава  $30Ag-70ZrO_2-Al_2O_3-5Na_2O-3000SiO_2$ . Процесс проводят при добавке ацетальдегида с соотношением ацетальдегид /этанол =1/10. Показатели процесса представлены в таблице 1.

15 Далее, в примерах, показана возможность осуществления процессов с различными катализаторами из ряда заявленных при разных условиях проведения процесса.

Пример 7.

20 Процесс ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что вместо серебра катализатор содержит медь, и процесс проводят при добавке ацетальдегида с соотношением ацетальдегид /этанол составляет 1/10. Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 8.

Процесс ведут как в примере 5, отличие состоит в том, что вместо меди катализатор содержит золото. Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 9.

25 Процесс ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что процесс проводят при добавке ацетальдегида с соотношением ацетальдегид /этанол составляет 1/10. Показатели процесса представлены в таблице 1.

Примеры 10-14 иллюстрируют возможность осуществления способа получения бутадиена в широкой области варьирования условий процесса.

30 Пример 15.

Процесс ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что используют катализатор со связующим - оксидом алюминия. Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 16.

5 Процесс ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что используют катализатор со связующим - оксидом кремния. Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 17.

Процесс ведут, как в примере 9, отличие состоит в том, что используется катализатор, регенерированный в токе воздуха при температуре 450 °С. Показатели процесса представлены в таблице 1.

10 Таким образом, представленные примеры подтверждают возможность осуществление способа получения бутадиена в одну стадию с достижением заявленного технического результата, заключающегося в высокой степени конверсии и высоком выходе бутадиена при стабильной работе катализатора.

15 Хотя настоящее изобретение было подробно описано на примерах вариантов, которые представляются предпочтительными, эти примеры осуществления изобретения приведены только в целях иллюстрации изобретения. Данное описание не должно рассматриваться как ограничивающее объем изобретения, поскольку в описанные этапы способа могут быть внесены изменения, не выходящие за рамки прилагаемой формулы изобретения, направленные на то, чтобы адаптировать их к конкретным условиям или  
20 ситуациям. В пределах сферы действия изобретения, которая определяется пунктами формулы изобретения, возможны различные варианты и модификации, включая эквивалентные решения.

Таблица 1

№ пр-и-мера	Состав катализатора (масс)	Условия			Результаты		
		Температура, °С	Массовая скорость подачи сырья, г/г·час	Ацетальде гид/этанол	Время эксперимента, ч	Конверсия, %	Выход бутадиена на превращенные реагенты, мол. %
1	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	0,3	0	3	42	73
2	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	0,3	0	100	42	73
3	1Ag-12ZrO <sub>2</sub> -300SiO <sub>2</sub>	320	0,3	0	3	34	72
4	1Ag-12ZrO <sub>2</sub> -300SiO <sub>2</sub>	320	0,3	0	100	29	71
5	30Ag-70ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3000SiO <sub>2</sub>	320	0,3	0	3	66	56
6	30Ag-70ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5Na <sub>2</sub> O-3000SiO <sub>2</sub>	320	0,3	0	3	52	75
7	2Cu-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	0,3	1/10	3	69	34
8	2Au-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	0,3	1/10	3	46	73
9	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	0,3	1/10	3	53	73
10	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	200	0,3	1/10	3	5	55
11	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	400	0,3	1/10	3	98	35
12	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	0,1	1/10	3	78	60
13	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	15	1/10	3	14	64
14	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	0,3	3/10	3	75	55
15	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -100Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	0,3	1/10	3	100	2
16	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -300SiO <sub>2</sub>	320	0,3	1/10	3	48	72
17	2Ag-1,5ZrO <sub>2</sub> -200SiO <sub>2</sub>	320	0,3	1/10	3	53	73

1. Одностадийный способ получения бутадиена, путем конверсии этанола или смеси этанола с ацетальдегидом в бутадиен в газовой фазе в присутствии твердофазного катализатора, отличающийся тем, что твердофазный катализатор включает мезопористый Zr-содержащий цеолит со структурой BEA и металл в нулевой степени окисления, выбранный из группы, состоящей из серебра, меди, золота или их любой возможной комбинации.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что мезопористый цеолит со структурой BEA, получают путем его десилилирования в щелочном водном растворе, содержащем 0,1-0.7 моль /л водорастворимого основания.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что введение Zr в цеолит осуществляют путем прямого гидротермального синтеза, либо путем пост-синтетического модифицирования алюмосодержащего цеолита BEA.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что мезопористый Zr-содержащий цеолит модифицируют, по меньшей мере, одним щелочным металлом или их любой возможной комбинацией.
5. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют катализатор со связующим, выбранным из группы, состоящей из оксида кремния, оксида алюминия.
6. Способ по п.1, отличающийся тем, что конверсию осуществляют в условиях газофазной конденсации при 200-400 °С, при атмосферном давлении, при скорости подачи сырья 0.1 - 15 г/г-час.
7. Способ по п.1, отличающийся тем, что конверсию осуществляют при массовом отношении ацетальдегида к этанолу в смеси, равном (0-3): 10, соответственно.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/RU 2017/000505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C 1/20 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01) B01J 29/74 (2006.01) B01J 29/76 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C 1/20, 11/167, B01J 29/74, 29/76, 21/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) RUPAT BD, PAJ, Espacenet, USPTO DB, EAPATIS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	SUSHKEVICH VITALII LEONIDOVICH. Sintez butadiena- 1,3 iz etanola na metallosoderzhashchikh oksidnykh katalizatorakh, AVTOREFERAT dissertatsii na soiskanie uchenoi stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk, Moscow, 27.09.2013, sp. 4, 6-8, 15, 19, 21, 25	1-3, 5, 7 4
Y	GIZETDINOVA A.F. et al. Osobennosti sinteza tseolita VEA - komponenta katalizatorov alkilirovaniia, OAO "Angarskii zavod katalizatorov I organicheskogo sinteza". «Printsipialnaia skhema ustanovki sinteza tseolita VEA na OAO «AZKIOS», Angarsk, 2011, retrieved from the Internet:www.mitllc.ga/docs/26.pdf	4
A	WO 2014/180778 A1 (SYNTHOS S.A.) 13.1.2014	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <b>D</b> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 November 2017 (21.11.2017)		Date of mailing of the international search report 07 December 2017 (07.12.2017)
Name and mailing address of the ISA/  Facsimile No.		Authorized officer  Telephone No.

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ		<p>C07C 1/20 (2006.01)                  C07C 11/167 (2006.01)                  B01J 29/74 (2006.01)                  B01J 29/76 (2006.01)</p>
Согласно Международной патентной классификации МПК		
B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА		
Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации )		
C07C 1/20, 11/167, B01J 29/74, 29/76, 21/06		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины )		
RUPAT BD, PAJ, Espacenet, USPTO DB, EAPATIS		
C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ :		
Категория *	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X Y	СУШКЕВИЧ ВИТАЛИИ ~ ЛЕОНИДОВИЧ . Синтез бутадиена -1,3 из этанола на металлосодержащих оксидных катализаторах , АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук , Москва , 27.09.2013, сс. 4, 6-8, 15, 19, 21, 25	1-3, 5-7 4
Y	ГИЗЕТДИНОВА А.Ф. и др. Особенности синтеза цеолита BEA - компонента катализаторов алкилирования , ОАО "Ангарский завод катализаторов и органического синтеза ". «Принципиальная схема установки синтеза цеолита BEA на ОАО «АЗКИОС », Ангарск , 2011, найдено из Интернет : www.mitllc .a /doc s/26 .pdf	4
A	WO 2014/180778 A1 (SYNTHOS S.A.) 13.11.2014	1-7
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы C. <input type="checkbox"/> данные о патентах -аналогах указаны в приложении		
* "A" E" "L" "O" "P"	Особые категории ссылаемых документов : документ , определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным более ранняя заявка или патент , но опубликованная на дату международной подачи или после нее документ , подвергающий сомнению притязание (я) на приоритет , или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылаемого документа , а также в других целях (как указано ) документ , относящийся кустному раскрытию , использованию , экспонированию и т.д. документ , опубликованный до даты международной подачи , но после даты испрашиваемого приоритета	"T" "X" "Y" "&" более поздний документ , опубликованный после даты международной подачи или приоритета , но приведенный для понимания принципа или теории , на которых основывается изобретение документ , имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска ; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем , в сравнении с документом , взятым в отдельности документ , имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска ; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем , когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории , такая комбинация документов очевидна для специалиста документ , являющийся патентом -аналогом
Дата действительного завершения международного поиска		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске
21 ноября 2017 (21.11.2017)		07 декабря 2017 (07.12.2017)
Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности , Бережковская наб. 30-1, Москва , Г-59, ГСП -3, Россия , 125993 Факс : (8^95) 531-63-18, (8-499) 243-33-37		Уполномоченное лицо :  А.Седов  Телефон № 495 531 65 15