

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037338**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

| | | |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>C07C 1/24</i> (2006.01) |
| 2021.03.15 | | <i>C07C 11/167</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>C07C 29/60</i> (2006.01) |
| 201990649 | | <i>C07C 33/025</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>C07C 33/03</i> (2006.01) |
| 2017.10.18 | | <i>B01J 23/10</i> (2006.01) |
| | | <i>B01J 29/08</i> (2006.01) |
| | | <i>B01J 29/70</i> (2006.01) |

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЕНОВ

| | |
|---|--|
| (31) 102016000105178 | (56) US-A1-2016251281 |
| (32) 2016.10.19 | P. VEERA REDDY: "Zeolite Assisted Dehydration of Terpenic Alcohols: Convenient Synthesis of 1,3-Dienes and Oxepane", JOURNAL OF THE INDIAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 75, 1998, pages 688-689, XP008184947, ISSN: 0019-4522, table 1; compounds 1d, 2d |
| (33) IT | WO-A1-2015173780 |
| (43) 2019.09.30 | WO-A1-2015146789 |
| (86) PCT/EP2017/076554 | |
| (87) WO 2018/073282 2018.04.26 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец: ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT) | |
| (72) Изобретатель: Делледонне Даниеле, Чезана Альберто, Маттакини Марко, Пастори Моника Виттория (IT) | |
| (74) Представитель: Поликарпов А.В., Соколова М.В., Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев А.В. (RU) | |

(57) Изобретение относится к способу получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, включающему дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4, в присутствии каталитического материала, содержащего по меньшей мере один кристаллический металлосиликат в кислотной форме, предпочтительно макропористый цеолит, более предпочтительно цеолит со структурой FAU, BEA или MTW. Предпочтительно указанный алкенол, имеющий число атомов углерода больше или равное 4, можно получить непосредственно с помощью способов биосинтеза или способов каталитической дегидратации по меньшей мере одного диола. Когда указанный алкенол представляет собой бутенол, указанный диол предпочтительно представляет собой бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол, еще более предпочтительно био-1,3-бутандиол, т.е. 1,3-бутандиол, полученный с помощью способов биосинтеза. Когда указанным алкенолом является 1,3-бутандиол или био-1,3-бутандиол, диен, полученный способом по настоящему изобретению, представляет собой соответственно 1,3-бутадиен или био-1,3-бутадиен.

B1**037338****037338****B1**

Настоящее изобретение относится к способу получения диенов.

В частности, настоящее изобретение относится к способу получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, включающему дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4, в присутствии каталитического материала, содержащего по меньшей мере один кристаллический металлосиликат в кислотной форме, предпочтительно макропористый цеолит, более предпочтительно цеолит со структурой FAU, BEA или MTW.

Предпочтительно указанный алкенол, имеющий число атомов углерода больше или равное 4, может быть получен непосредственно с помощью биосинтетических способов или способов каталитической дегидратации по меньшей мере одного диола.

Когда указанный алкенол представляет собой бутенол, указанный диол предпочтительно представляет собой бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол, еще более предпочтительно био-1,3-бутандиол, т.е. 1,3-бутандиол, полученный в результате способов биосинтеза.

Когда указанным алкенолом является 1,3-бутандиол или био-1,3-бутандиол, диен, полученный способом по настоящему изобретению, представляет собой соответственно 1,3-бутадиен или био-1,3-бутадиен или 1,3-бутадиен, полученный через промежуточные соединения, в свою очередь, полученные с помощью способов биосинтеза.

1,3-Бутадиен является важным продуктом нефтехимической промышленности и представляет собой субстрат для получения, среди прочего, хлоропрена, адипонитрила и гексаметилендиамина.

Фактически, 1,3-бутадиен используется во многих отраслях промышленности, включая производство пластика, синтетического каучука, смол, латексов, термополимеров (например, ABS), красок и синтетических волокон. Продукт сополимеризации 1,3-бутадиена со стиролом входит в состав смесей для производства шин.

Более 95 % производимого ежегодно 1,3-бутадиена получают в качестве продукта, содержащегося в основном продукте, который образуется в способах парового крекинга углеводородов при получении этилена и других олефинов, из которых его выделяют путем экстрактивной дистилляции. 1,3-Бутадиен также может быть получен из ископаемого топлива посредством других способов, например каталитического/окислительного дегидрирования бутана и/или бутенов. Все указанные способы являются особенно энергоемкими и подразумевают выброс больших количеств CO₂.

Вследствие этого разработка способов получения диенов, предпочтительно сопряженных, и, в частности, 1,3-бутадиена, независимых от производства этилена, характеризующихся высокой производительностью, уменьшенным воздействием на окружающую среду и ограниченными технологическими затратами, представляет большой интерес для промышленности. В частности, способы, в которых можно использовать материалы, полученные в способах биосинтеза и/или из возобновляемых источников, в последнее время приобретают все большую значимость.

Вышеуказанные способы биосинтеза обычно осуществляются с помощью микроорганизмов, способных использовать углеводы, например сахара (глюкозу, ксилозу, арабинозу, фруктозу и т.п.) любого происхождения, в частности, из крахмала или из целлюлозы и гемицеллюлозы, присутствующих в биомассах.

Производство 1,3-бутадиена из диолов, в частности из 1,3-бутандиола, известно из уровня техники. Например, патент США US 2310809 описывает способ получения диолефинов, в частности 1,3-бутадиена, путем каталитической дегидратации алифатических гликолей, имеющих по меньшей мере четыре атома углерода, который включает приведение указанных гликолей в контакт в газовой фазе с дегидрирующим катализатором на основе фосфора, в присутствии по меньшей мере одного органического соединения, переведенного в парообразное состояние (например, гексана, циклогексана, тетрагидрофурана) и, возможно, водяного пара. Однако вышеуказанный способ сложно применять в промышленности, поскольку он предполагает очень низкие скорости подачи реагента (равные 0,060 кг·ч⁻¹·л⁻¹ каталитической смеси) и особенно неблагоприятное соотношение разбавления с переведенным в парообразное состояние органическим соединением и/или водой, с последующей низкой производительностью катализатора.

В патенте США US 2237866 также описан способ получения диолефинов, в частности 1,3-бутадиена, путем каталитической дегидратации в паровой фазе гликолей и соответствующих олефиновых спиртов в присутствии находящегося в условиях реакции в парообразном состоянии катализатора, содержащего фосфор (например, летучие сложные эфиры фосфорной кислоты, оксихлорид фосфора, трихлорид фосфора, пентахлорид фосфора), который подают совместно с бутандиолом для предотвращения проблемы дезактивации катализатора, при этом способ включает непрерывный и необратимый расход самого катализатора до 2 мас. % относительно подаваемого бутандиола.

Способ, описанный в патенте США US 2310809, характеризуется быстрой дезактивацией катализатора: в отношении этой проблемы в патенте США US 2426678 описан способ, целью которого является регенерация катализаторов дегидратации на основе фосфатов, предпочтительно фосфата аммония, с использованием летучих сложных эфиров фосфорной кислоты. Однако указанным способом восстанавливают только часть каталитической активности и в течение относительно ограниченного времени.

Относительно недавно в европейской заявке EP 2952498 A1 описан способ дегидратации 2,3-бутандиола до бутадиена, характеризующийся использованием по меньшей мере одного катализатора, выбранного из смешанного пирофосфата щелочноземельных металлов, в котором по меньшей мере один из них представляет собой магний или стронций, фосфата или смешанного пирофосфата лития и щелочноземельного металла, при этом значения селективности для полученного 1,3-бутадиена, однако, не превышают 59%.

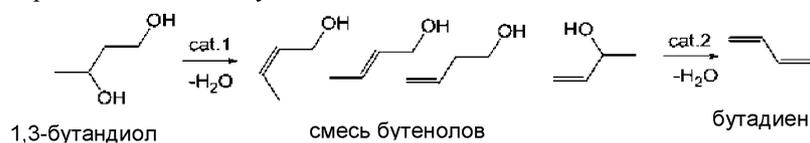
В опубликованной заявке США US 2016/251281 упоминается аналогичный способ, в котором 2,3-бутандиол дегидратируют в одну стадию при высокой температуре в присутствии катализатора, выбранного из кислых фосфатов, гетерополикислот, кислых цеолитов, алюмосиликатов. Однако указанный способ не является специфичным для получения 1,3-бутадиена, так как он также приводит к образованию соответствующих количеств метилэтилкетона, которые должны быть отделены от диена.

Альтернативно, в международной заявке WO 2014/118484 A1 описан способ получения диенов или полиенов путем дегидратации спиртов, имеющих три атома углерода и отличных от пропан-2-ола, в присутствии по меньшей мере одного или нескольких металлов, выбранных из группы, включающей 14 лантаноидов, иттрий, скандий и бор. В частности, способ осуществляется предпочтительно в газовой фазе и предусматривает заметное разбавление исходного спирта в азоте (в примерах соотношение спирт/N₂ варьирует от 1/49,5 до 1/82,6), что, следовательно, делает его более трудоемким и неэкономичным из-за необходимости восстановления полученного диена.

Кроме того, не было показано, что применение различных катализаторов является удовлетворительным: например, в документе C.R. Adams, в "Exploratory catalytic oxidations with bismuth molybdate", (1968), J. Catalysis, vol. 10, p. 355-361 описано окисление кротилового спирта (2-бутен-1-ола) и его изомера метилвинилкарбинола (3-бутен-2-ола) с получением 1,3-бутадиена с использованием катализаторов на основе молибдата висмута в окислительной среде. Однако было показано, что тот же катализатор имеет чрезвычайно ограниченную селективность в отношении 1,3-бутадиена (10-15%) при использовании для дегидратации 1,3-бутандиола в 1,3-бутадиен через кротильный спирт, как описано, например, самим C.R. Adams в "Selectivity effects in some catalytic oxidation processes", (1969), Ind. Eng. Chem., vol. 61, p. 30-38.

Получение диенов, начиная с диола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4, также можно осуществить с помощью двухстадийного способа, который включает промежуточную дегидратацию указанного диола с получением смеси алкенолов, в частности бутенолов, и последующую дегидратацию с получением соответствующего диена.

Например, способ получения 1,3-бутадиена, начиная с 1,3-бутандиола, может активироваться двумя разными катализаторами согласно следующей схеме:



Первая стадия способа может быть выполнена с высокими выходами (>70%) и селективностью более 90 мол.% в температурных условиях <400°C и с применением катализатора на основе оксида церия, как описано, например, S. Sato et al. в "Selective dehydration of diols to allylic alcohols catalyzed by ceria", (2003), Catal. Commun., vol. 4, p. 77-81 и S. Sato et al. в "Dehydration of 1,3-butanediol over rare earth oxides", (2010), Appl. Catal. A: General, vol. 377, p. 92-98.

Вторая стадия вышеуказанного способа включает дегидратацию алкенолов с получением соответствующих диенов. Реакция дегидратации метилвинилкарбинола до 1,3-бутадиена, катализируемая оксидом алюминия, уже была описана С. Prevost в 1928 г. в публикации "Allylic transposition and addition compounds of erythreic hydrocarbons. II. Experimental part (1): preparation, allylic transposition and dehydration of vinylcarbinols", Ann. Chim., vol. 10, p. 147-181.

Дегидратация кротилового спирта в 1,3-бутадиен в присутствии каолина-NH₃PO₄ или каолина-Fe₂O₃-KOH в качестве катализаторов была описано Н. Nagai в "Synthesis of butadiene by dehydration of crotyl alcohol", (1943), J. of the Chemical Society of Japan, vol. 46, p. 1264-1265. В этом случае выход 1,3-бутадиена по отношению к спирту составляет всего 57 % даже в самых благоприятных условиях. Y. Gorin et al. в публикации "Catalytic dehydration of unsaturated alcohols", (1962), Kataliz Vysshei Shkole, Min. Vysshego Srednego Spets. Obrazov, vol. 1958, p. 258-267 исследовали реакцию каталитической дегидратации ненасыщенных спиртов в присутствии различных катализаторов на основе фосфатов, активированного Al₂O₃, безводного MgSO₄, MgSO₄+SiO₂, Ta₂O₅+SiO₂. В данном случае полученные выходы выше (88,5 мол.%), но информация о долговечности и стабильности используемых каталитических композиций не представлена.

В международной заявке WO 2014/033129 описано получение сопряженных диенов, начиная с источников углерода, в частности углеводов (например, глюкозы), полиолов (например, глицерина), био-разлагаемых полимеров (например, амидов, целлюлозы, поли-3-гидроксиалкеноатов), которые микробиологически превращают в алкенолы, которые, в свою очередь, ферментативно превращают в соответ-

ствующие сопряженные диены.

Однако важно отметить, что, хотя ферментативные реакции демонстрируют более высокую специфичность, чем соответствующие химические способы, они обычно характеризуются более низкими выходами вследствие, например, явления ретроактивного торможения действия фермента и более высокими затратами.

Наконец, известно применение аморфного алюмосиликата в качестве катализаторов при получении 1,3-бутадиена из алкенолов, как описано, например, в работе N. Ichikawa et al. "Catalytic reaction of 1,3-butanediol over solid acids", (2006), J. Mol. Catal. A, vol. 256, p. 106-112.

По этому вопросу в заявке на патент Италии MI2015A000262 заявителем описан способ получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, включающий дегидратацию алкенола в присутствии по меньшей мере одного каталитического материала, содержащего по меньшей мере один кислотный катализатор на основе диоксида кремния и оксида алюминия, предпочтительно катализатор, представляющий собой алюмосиликат, в котором активная фаза вышеуказанного катализатора имеет содержание оксида алюминия менее или равное 12% по массе.

В реакциях дегидратации спиртов, катализируемых кислотными материалами, помимо основного продукта, составляющего соответствующий олефин, могут быть получены другие многочисленные вторичные продукты, например простые эфиры указанных выше спиртов, и другие продукты вторичных реакций, таких как крекинг, дегидрирование и/или олигомеризация полученных олефинов. Указанные вторичные продукты вызывают загрязнение каталитического материала, постепенно снижая его активность до полной дезактивации.

Хотя известно, что явление дезактивации катализатора дегидратации не было подробно изучено, одним из немногих исследований механизмов дезактивации оксида алюминия, используемого в качестве катализатора дегидратации 2-метил-3-бутен-2-ола до изопрена, является работа G. Greco et al. "The coking of porous catalysts - Catalytic dehydration of 2-methyl-3-buten-2-ol over alumina", (1973), J. Catal., vol. 30, p. 155-167.

В целом, подход, используемый для ограничения отравления, загрязнения, термического разрушения и т.д. каталитического материала, проходит через оптимизацию каталитической системы и условий способа, как описано, например, у J.A. Moulijn et al. в публикации "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?", (2001), Appl. Catal. A: Gen., vol. 212, p. 3-16.

Также может оказаться полезным выявление способов, в которых используют новые катализаторы, характеризующиеся высокой активностью и селективностью, с более высокой устойчивостью к агентам, ответственным за их деактивацию, и способностью легко регенерироваться.

Таким образом, заявитель предлагает решить проблему выявления способа получения диенов, в частности сопряженных диенов, более конкретно 1,3-бутадиена и еще более конкретно био-1,3-бутадиена, с высокими выходами посредством каталитической дегидратации по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4, в частности, по меньшей мере одного алкенола, полученного в результате способов биосинтеза, обычно указанного биоалкенола, в котором устранены недостатки предшествующего уровня техники.

Заявитель, таким образом, выявил способ получения диенов, который включает дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4, в присутствии каталитического материала, содержащего по меньшей мере один макропористый цеолит, более предпочтительно цеолит, имеющий структуру FAU, BEA или MTW, что фактически позволяет преодолеть вышеуказанные недостатки.

Предпочтительно указанный линейный или разветвленный алкенол имеет общую формулу $C_nH_{2n}O$, где n является целым числом больше или равным 4 и меньше или равным 8, предпочтительно больше или равным 4 и меньше или равным 6 и даже более предпочтительно равным 4.

Предпочтительно цеолит, имеющий структуру FAU, может представлять собой цеолит Y, описанный, например, в патенте США US 3130007, в любой форме, содержащей различные стабилизированные формы, известные специалисту в данной области, как описано, например, в патентах США US 3506400, US 3929672 или US 5242677. Аналогично, цеолит со структурой FAU может представлять собой цеолит Y, обработанный таким образом, чтобы иметь большее количество макропор, как описано, например, в патенте США US 5601798 и в международной заявке WO 95/007236.

Предпочтительно цеолит, имеющий структуру BEA, может представлять собой цеолит бета, описанный, например, в патенте США US 3308069.

Предпочтительно цеолит, имеющий структуру MTW, может представлять собой цеолит ZSM-12, описанный, например, в патенте США US 3832449.

Цеолит, который можно использовать в способе в соответствии с настоящим изобретением, может быть представлен в кислотной форме или преимущественно в кислотной форме, т.е. иметь большинство или все участки, изначально занятые катионами, замещенными ионами водорода. Указанное замещение можно осуществить способами, известными специалисту в данной области техники, например посредством ионного обмена с солями аммония с последующим прокаливанием.

Кроме того, указанный цеолит характеризуется соотношением SiO_2/Al_2O_3 (соотношение диоксид

кремния:оксид алюминия, SAR), которое может составлять от 7 до 60 и предпочтительно составляет от 10 до 30.

Указанный цеолит может быть использован в способе согласно изобретению, как таковой, или он может быть подвергнут формованию в присутствии или в отсутствие связующего.

Многочисленные преимущества достигаются благодаря применению вышеуказанного каталитического материала в способе согласно изобретению.

Например, указанный каталитический материал обеспечивает высокие значения конверсии исходного алкенола и селективность в отношении целевого получаемого диена. Кроме того, он демонстрирует постоянную каталитическую активность в течение длительного промежутка времени, и его можно легко регенерировать и повторно использовать в вышеуказанном способе получения диенов с превосходными результатами.

Кроме того, применение вышеуказанного каталитического материала позволяет осуществлять способ согласно настоящему изобретению в широком диапазоне рабочих условий, например при разных температурах, разном времени контакта τ , с использованием разных смесей алкенолов, т.е. коммерческих смесей алкенолов, и/или полученных с помощью способов биосинтеза, и/или полученных на предыдущих стадиях дегидратации диолов. Когда способ согласно изобретению осуществляется в присутствии разбавителя алкенола, такого как инертный газ, в частности N_2 или Ar, органического растворителя, в частности циклогексана, тетрагидрофурана или бензола, или воды, в частности остаточной воды, полученной в результате способа биосинтеза, используемого для получения алкенола, как подробнее описано ниже, молярное соотношение алкенол:разбавитель может находиться в широком диапазоне, при этом оно не оказывает негативного влияния на сам способ.

Как известно специалисту в данной области техники, время контакта τ (выраженное в секундах) в условиях реакции означает соотношение между объемом каталитического материала в реакторе (выраженным в литрах) и объемной скоростью подачи в сам реактор (выраженной в литрах/секунду).

Дополнительные характеристики и преимущества настоящего изобретения станут понятны из следующего подробного описания.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения определения числовых диапазонов всегда включают крайние значения, если не указано иное.

В описании вариантов реализации настоящего изобретения использование терминов "включающий" и "содержащий" указывает на то, что описанные опции, например, касающиеся стадий способа или способа или компонентов продукта или устройства, необязательно включают все из них. Однако важно отметить, что заявка на данное изобретение также относится к воплощениям изобретения, в которых термин "включающий" относительно описанных опций, например стадий способа или способа или компонентов продукта или устройства, следует интерпретировать как "который по существу состоит из" или "который состоит из", даже если это не указано явным образом.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения проценты всегда являются массовыми, за исключением случаев, когда указано иное.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения "цеолит" обычно означает гидратированный алюмосиликат щелочных металлов и щелочноземельных металлов, кристаллическая структура которого основана на трехмерном каркасе из тетраэдров TO_4 (где T = Si или Al), объединенных через атомы кислорода с образованием совокупности взаимосвязанных пустот и каналов, занятых катионами и молекулами воды, которые придают цеолиту специфические характеристики регулируемой пористости. J.V. Smith сообщает о других свойствах цеолита в "Definition of a zeolite", (1984), Zeolites, vol. 4, p. 309-310. Как известно, благодаря своей способности стимулировать взаимодействие между компонентами реакционной смеси цеолит может представлять собой активную фазу многочисленных катализаторов.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения "цеолиты с большими порами" или "макропористые цеолиты" означают цеолиты, характеризующиеся порами, ограниченными кольцами, состоящими из 12 T атомов (где T = Si или Al), в соответствии с классификацией, известной специалисту в данной области техники, опубликованной, например, в "Nanoscale Materials in Chemistry" (K.J. Klabunde, R. Richards, Eds.) Second Edition 2009, John Wiley & Sons, Inc, p. 334-335. Примерами макропористых цеолитов являются цеолиты семейств FAU, BEA и MTW.

Аналогично и со ссылкой на ту же классификацию для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения "цеолиты со средними порами" или "мезопористые цеолиты" означают цеолиты, характеризующиеся порами, ограниченными кольцами, состоящими из 10 T атомов (где T = Si или Al). Примером мезопористого цеолита является ZSM-5 из семейства цеолитов MFI.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения "удельная площадь поверхности" означает общую площадь поверхности частиц каталитического материала, содержащихся в единице массы, измеренную с помощью метода, описанного Брунауэром, Эмметом и Теллером (Brunauer, Emmett and Teller) (БЭТ метод). Площадь поверхности можно определить путем измерения поглощения азота (N_2) в статических условиях при температуре жидкого азота ($-196,15^\circ C$) с помощью инструмента

ASAP ("Accelerated Surface Area and Porosimetry System") 2010 производства Micromeritics™ в соответствии со стандартным методом ASTM D3663-03 (повторно утвержден в 2015 году).

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения каждый раз при упоминании соединения, будь то реагент или продукт, которое может существовать в виде различных стереоизомеров, например изомеров E-Z в случае, когда имеется по меньшей мере одна двойная связь между неконцевыми sp^2 атомами углерода, или энантиомеров (R)-(S) в случае, когда имеется по меньшей мере один асимметричный sp^3 атом углерода, указанное упоминание указанного соединения включает все его возможные стереоизомеры.

Предметом настоящего изобретения является способ получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, включающий дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4, в присутствии по меньшей мере одного каталитического материала, содержащего по меньшей мере один макропористый цеолит в кислотной или преимущественно кислотной форме, где указанный цеолит имеет молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 (SAR), составляющее от 7 до 60, предпочтительно от 10 до 30.

Следовательно, ясно, что указанный цеолит представляет собой активную фазу указанного каталитического материала.

Вышеуказанный каталитический материал также содержит по меньшей мере одно неорганическое связующее, выбранное из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида алюминия, оксида циркония, оксида титана и их смесей.

Когда каталитический материал содержит по меньшей мере одно неорганическое связующее, указанное неорганическое связующее может присутствовать в количествах, составляющих от 5 до 90 мас.%, предпочтительно от 10 до 75 мас.%, более предпочтительно от 20 до 55 мас.% относительно общего веса указанного каталитического материала.

Как известно специалисту в данной области техники, для получения цеолита в кислотной или преимущественно кислотной форме указанный цеолит, обычно получаемый в результате синтеза в натриевой или калиевой форме, может быть подвергнут ионному обмену с водным раствором, содержащим ионы аммония. Полученный цеолит в аммиачной форме, подвергнутый прокаливанию, выделяет аммиак, образующийся при термическом разложении ионов аммония, сохраняя ионы H^+ внутри кристаллической решетки цеолита, что придает цеолиту кислотный характер. На рынке доступны цеолиты, которые уже имеют кислотные характеристики, полученные, как описано выше или с помощью других способов.

Кислотность цеолита можно определить любым из способов, известных специалисту в данной области техники. Например, ее можно измерить путем приведения каталитического материала в контакт с основанием, в частности пиридином, как описано, например, С.А. Emeis в "Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts", (1993), J. Catal., vol. 141, p. 347-354.

Отношение SAR цеолита влияет на его химические и физические характеристики, в частности характеристики, связанные с количеством и силой кислотных центров.

Отношение SAR можно определить с помощью элементного анализа цеолита, например, посредством WD-XRF ("Wavelength Dispersion X-Ray Fluorescence"), с помощью спектрометра PANalytical Axios Advanced, оборудованного 4 кВт-ной рентгеновской трубкой с родиевым анодом.

Для получения цеолита, имеющего соотношение SAR в желаемом диапазоне, может быть достаточно в процессе способа синтеза собственно цеолита использовать источник Si и источник Al в молярном соотношении, равном желательному коэффициенту SAR. Фактически, при достаточно точном приближении соотношение SAR в составе геля для синтеза соответствует соотношению SAR цеолита, за исключением случаев, когда фракция SiO_2 очень велика или очень мала. Поэтому для практических целей в большинстве случаев соотношение SAR цеолита, содержащегося в каталитическом материале, можно считать эквивалентным соотношению SAR в составе геля для синтеза указанного цеолита.

Несмотря на это, важно отметить, что соотношение SAR может быть изменено после синтеза, например, посредством регулируемой обработки водяным паром ("отпаривание"), как изложено в патентах США US 3293192 или US 3449070, где удаляют часть алюминия в структуре, что, следовательно, делает цеолит более термически стабильным; полученный цеолит, который называют стабилизированным или ультрастабилизированным ("Ultra Stabilized Y", USY), может быть более каталитически активным.

Важно отметить, что любая обработка, которая направлена на придание указанному цеолиту кислотных или преимущественно кислотных свойств, такая как способ ионного обмена, может быть выполнена без изменения соотношения SAR в цеолите.

Отношение SAR может быть определено с помощью метода, указанного выше, после обработки, которая значительно изменила указанное соотношение.

В любом случае для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения соотношение SAR указанного цеолита в указанном каталитическом материале всегда относится к активной фазе, т.е. к указанному макропористому цеолиту в кислотной или преимущественно кислотной форме, независимо от какого-либо присутствия в содержащем его каталитическом материале неорганических связующих и/или дополнительных добавок для образования указанного цеолита.

Другими словами, в воплощении изобретения, в котором предусмотрено применение каталитического материала, содержащего по меньшей мере одно неорганическое связующее, способ получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, который включает дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4, осуществляют в присутствии по меньшей мере одного каталитического материала, полученного путем образования по меньшей мере одного макропористого цеолита в кислотной или преимущественно кислотной форме, имеющего молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), составляющее от 7 до 60, предпочтительно от 10 до 30, в присутствии по меньшей мере одного неорганического связующего.

Для осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением вышеуказанный каталитический материал, содержащий по меньшей мере один макропористый цеолит в кислотной или преимущественно кислотной форме, может быть получен способами, известными в данной области техники, и может использоваться в различных формах.

В предпочтительном аспекте указанный макропористый цеолит в кислотной или преимущественно кислотной форме может быть использован как он есть или может быть образован необязательно в присутствии по меньшей мере одного неорганического связующего, выбранного из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида алюминия, оксида циркония, оксида титана и их смесей.

Для осуществления стадии образования можно руководствоваться одним из известных способов, описанных, например, M. Campanati et al. в "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts", (2003), Catal. Today, vol. 77, p. 299-314. Образование цеолита может быть выполнено посредством экструзии, сферодизации (англ. - spherulizing), таблетирования, грануляции, распылительной сушки или т.п.

В случае, если каталитический материал, полученный после образования указанного макропористого цеолита, содержит по меньшей мере одно неорганическое связующее, указанное неорганическое связующее может присутствовать в количествах, составляющих от 5 до 90 мас.%, предпочтительно от 10 до 75 мас.%, более предпочтительно от 20 до 55 мас.% по отношению к общей массе указанного каталитического материала.

Для облегчения операций образования к указанному макропористому цеолиту может быть добавлен по меньшей мере один пептизатор, предпочтительно выбранный из водных растворов уксусной кислоты, азотной кислоты, гидроксида аммония. Указанный пептизатор можно смешивать с указанным макропористым цеолитом и с неорганическим связующим до образования цеолита, пока не будет получена однородная паста.

Для улучшения реологических характеристик каталитического материала на стадии образования можно добавлять одну или более органических добавок. Указанные добавки могут предпочтительно включать: крахмалы, целлюлозу или ее производные, стеараты, гликоли, поверхностно-активные вещества или их смеси.

В конце стадии образования каталитический материал может иметь различную форму, например, такую как сферы, микросферы, гранулы, пеллеты, экструдированные цилиндрические, трехлепестковые, четырехлепестковые формы и т.д., а также может быть подвергнут прокаливанию.

Вышеуказанное прокаливание можно проводить в муфельной печи при температуре от 250 до 1200°C, предпочтительно от 450 до 800°C в течение от 1 до 36 ч, предпочтительно от 2 до 24 ч, еще более предпочтительно от 4 до 18 ч. Указанное возможное прокаливание можно проводить в воздушной атмосфере или в присутствии инертного газа (например, азота), и его предпочтительно проводят в воздушной атмосфере.

В предпочтительном аспекте изобретения указанный макропористый цеолит представляет собой цеолит, имеющий структуру FAU, или структуру BEA, или структуру MTW.

Более предпочтительно указанный макропористый цеолит представляет собой цеолит, имеющий структуру FAU или структуру BEA.

В одном из воплощений изобретения указанный макропористый цеолит может представлять собой цеолит, имеющий структуру FAU.

В предпочтительном аспекте указанный цеолит, имеющий структуру FAU, может представлять собой цеолит Y.

Когда цеолит, имеющий структуру FAU, представляет собой цеолит Y, указанный цеолит Y может характеризоваться молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), предпочтительно составляющим от 7 до 60, более предпочтительно составляющим от 10 до 30.

В особенно предпочтительном аспекте изобретения, когда указанный макропористый цеолит, имеющий структуру FAU, представляет собой цеолит Y, указанный цеолит Y характеризуется молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), составляющим от 12 до 30.

Следовательно, в предпочтительном воплощении настоящего изобретения вышеуказанный способ получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, включает дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4, в присутствии по меньшей мере одного каталитического материала, содержащего по меньшей мере один цеолит Y в кислотной или преимущественно кислотной форме, где указанный цеолит Y имеет

молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), составляющее от 7 до 60, предпочтительно от 10 до 30, более предпочтительно от 12 до 30.

В предпочтительном аспекте указанный каталитический материал содержит по меньшей мере одно неорганическое связующее, выбранное из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида алюминия, оксида циркония, оксида титана и их смесей, предпочтительно диоксида кремния.

В особенно предпочтительном аспекте указанный каталитический материал содержит цеолит Y в кислотной или преимущественно кислотной форме, при этом указанный цеолит Y имеет молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), составляющее от 12 до 30, и неорганическое связующее, содержащее диоксид кремния.

Для целей настоящего изобретения указанный цеолит Y можно применять как есть или в стабилизированной или в ультра-стабилизированной форме (USY), в кислотной или преимущественно кислотной форме, как описано выше.

Предпочтительно указанный линейный или разветвленный алкенол имеет общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, где n является целым числом больше или равным 4 и меньше или равным 8, предпочтительно больше или равным 4 и меньше или равным 6 и даже более предпочтительно равным 4.

В одном из воплощений изобретения указанный макропористый цеолит может представлять собой цеолит, имеющий структуру BEA.

В предпочтительном аспекте указанный цеолит, имеющий структуру BEA, представляет собой цеолит бета.

Когда цеолит, имеющий структуру BEA, представляет собой цеолит бета, указанный цеолит бета может характеризоваться молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), предпочтительно составляющим от 7 до 60, более предпочтительно составляющим от 10 до 30.

В особенно предпочтительном аспекте изобретения, когда указанный макропористый цеолит, имеющий структуру BEA, представляет собой цеолит бета, указанный цеолит бета характеризуется молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), составляющим от 25 до 30.

Следовательно, в предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения вышеуказанный способ получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, включает дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4, в присутствии по меньшей мере одного каталитического материала, содержащего по меньшей мере один цеолит бета в кислотной или преимущественно кислотной форме, где указанный цеолит бета имеет молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), составляющее от 7 до 60, предпочтительно от 10 до 30, более предпочтительно от 25 до 30.

В предпочтительном аспекте указанный каталитический материал содержит по меньшей мере одно неорганическое связующее, выбранное из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида алюминия, оксида циркония, оксида титана и их смесей, предпочтительно оксида алюминия.

В особенно предпочтительном аспекте указанный каталитический материал содержит цеолит бета в кислотной или преимущественно кислотной форме, при этом указанный цеолит бета имеет молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), составляющее от 25 до 30, и неорганическое связующее, содержащее оксид алюминия.

В частности, в качестве источника оксида алюминия может быть использован псевдобемит.

Предпочтительно указанный линейный или разветвленный алкенол имеет общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, где n является целым числом больше или равным 4 и меньше или равным 8, предпочтительно больше или равным 4 и меньше или равным 6 и даже более предпочтительно равным 4.

В способе получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, согласно настоящему изобретению, каталитический материал, описанный выше, используют для каталитической дегидратации по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4.

Предпочтительно указанный линейный или разветвленный алкенол имеет общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, где n является целым числом больше или равным 4 и меньше или равным 8, предпочтительно больше или равным 4 и меньше или равным 6 и даже более предпочтительно равным 4.

Конкретными примерами алкенолов, особенно полезных для целей настоящего изобретения, являются 2-бутен-1-ол, 3-бутен-1-ол, 3-бутен-2-ол, 2-метил-3-бутен-2-ол, 4-пентен-1-ол, 4-пентен-2-ол, 4-пентен-3-ол, 3-пентен-1-ол, 3-пентен-2-ол, 2-пентен-1-ол, 5-гексен-1-ол, 5-гексен-2-ол, 5-гексен-3-ол, 5-гексен-4-ол, 4-гексен-1-ол, 4-гексен-2-ол, 4-гексен-3-ол, 3-гексен-1-ол, 3-гексен-2-ол, 2-гексен-1-ол, 2-метил-3-пентен-2-ол, 2-метил-4-пентен-2-ол, 3-метил-4-пентен-2-ол, 6-гептен-1-ол, 6-гептен-2-ол, 6-гептен-3-ол, 6-гептен-4-ол, 6-гептен-5-ол, 5-гептен-1-ол, 5-гептен-2-ол, 5-гептен-3-ол, 5-гептен-4-ол, 4-гептен-1-ол, 4-гептен-2-ол, 4-гептен-3-ол, 3-гептен-1-ол, 3-гептен-2-ол, 2-гептен-1-ол, 7-октен-1-ол, 7-октен-2-ол, 7-октен-3-ол, 7-октен-4-ол, 7-октен-5-ол, 7-октен-6-ол, 6-октен-1-ол, 6-октен-2-ол, 6-октен-3-ол, 6-октен-4-ол, 6-октен-5-ол, 5-октен-1-ол, 5-октен-2-ол, 5-октен-3-ол, 5-октен-4-ол, 4-октен-1-ол, 4-октен-2-ол, 4-октен-3-ол, 3-октен-1-ол, 3-октен-2-ол, 2-октен-1-ол.

В особенно предпочтительном аспекте изобретения указанный алкенол имеет число атомов углерода, равное 4, и, следовательно, представляет собой бутенол.

Предпочтительно указанный бутенол выбран из группы, состоящей из 2-бутен-1-ола (кротилового спирта), 3-бутен-2-ола (метилвинилкарбинола), 3-бутен-1-ола (аллилкарбинола) и их смесей, и еще более предпочтительно указанный бутенол выбран из группы, состоящей из 2-бутен-1-ола, 3-бутен-2-ола и их смесей.

Как уже указывалось, способность алкенола существовать в разных энантиомерных или стереоизомерных формах означает, что способ по настоящему изобретению можно осуществить с каждой из них, либо в очищенной форме, либо в смеси.

Например, в вышеуказанном способе изомер E (транс) 2-бутен-1-ола, изомер Z (цис) 2-бутен-1-ола или смесь указанных двух изомеров можно использовать равнозначно. Аналогичным образом, в вышеуказанном способе можно использовать энантиомер (R) 3-бутен-2-ола, энантиомер (S) 3-бутен-2-ола или смесь указанных двух энантиомеров.

В предпочтительном аспекте изобретения указанный алкенол, имеющий число атомов углерода больше или равное 4, может быть получен непосредственно с помощью способов биосинтеза или способов каталитической дегидратации диола.

В предпочтительном аспекте изобретения, когда указанный алкенол имеет число атомов углерода равное 4 и, следовательно, представляет собой бутенол, указанный бутенол получают путем каталитической дегидратации бутандиола, предпочтительно 1,3-бутандиола в присутствии катализатора на основе оксида церия, где указанный катализатор на основе оксида церия получают осаждением по меньшей мере одного соединения, содержащего церий, в присутствии по меньшей мере одного основания. Дополнительные подробности, относящиеся к указанному способу, можно найти в международной заявке WO 2015/173780 на имя заявителя, содержание которой включено в настоящее описание посредством ссылки.

Предпочтительно указанный диол, предпочтительно бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол можно получить при ферментации сахаров, предпочтительно при ферментации сахаров, полученных из биомассы.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения термин "биомасса" обозначает любой органический материал растительного происхождения, который включает в себя продукты, полученные от сельского хозяйства, такие как растения и части следующих растений: гваюла, чертополох, кукуруза, соя, хлопок, лен, рапс, сахарный тростник, пальма, включая обрезки, остатки и отходы, полученные из указанных продуктов или от их переработки; продукты, полученные из культур растений, специально выращенных для использования в области энергопотребления, таких как мискантус, могар, гигантский тростник, включая обрезки, остатки и отходы, полученные из указанных продуктов или от их переработки; продукты, полученные в результате лесопосадок или лесоводства, включая обрезки, остатки и отходы, полученные из указанных продуктов или от их переработки; отходы агропродовольственной продукции, предназначенной для использования в пищевых целях или в зоотехнии; остатки бумажной промышленности; отходы от раздельного сбора твердых бытовых отходов, такие как обрезки и остатки фруктов и овощей, бумага.

В особенно предпочтительном аспекте изобретения указанный диол, предпочтительно бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол получают в результате ферментации сахаров, полученных из биомассы гваюлы и/или чертополоха, включая обрезки, остатки, отходы от гваюлы и/или чертополоха, или от их переработки.

Предпочтительно указанный диол, предпочтительно бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол получают путем ферментации сахаров, полученных из биомассы гваюлы, включая обрезки, остатки, отходы от гваюлы и от ее переработки.

Для получения вышеупомянутых сахаров указанную биомассу подвергают физической обработке (например, экструзии, обработке паром и т.п.) и/или химическому гидролизу и ферментативному гидролизу с получением смесей углеводов, ароматических соединений и других продуктов, которые образуются из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, присутствующих в биомассе. В частности, полученные углеводы представляют собой смеси глюкоидов с 5 и 6 атомами углерода, которые включают, например, сахарозу, глюкозу, ксилозу, арабинозу, галактозу, маннозу и фруктозу, использующиеся в способе ферментации. Способы, связанные с получением сахаров из биомассы, в частности сахаров из лигноцеллюлозной биомассы, описаны в данной области техники, например, в международной заявке WO 2015/087254 на имя заявителя.

Другие биотехнологические способы получения био-1,3-бутандиола, начиная с возобновляемых источников, описаны, например, в патенте США US 9017983 и в заявках на патент США US 2012/0329113 и US 2013/0109064.

Когда диол, предпочтительно бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол получают с помощью способов биосинтеза, например в результате ферментации сахаров, как описано выше, указанный диол обычно получают в форме водной смеси. Прежде чем приступить к каталитической дегидратации диола, которая приводит к получению соответствующего алкенола, можно подвергнуть вышеуказанную водную смесь, содержащую указанный диол, полученный в результате способов биосинтеза, обычным способам разделения, таким как полная или частичная дистилляция воды и диола, содержащегося в ука-

занной смеси. Фактически, указанная водная смесь после фильтрации и деионизации может быть эффективно использована в способе каталитической дегидратации, который приводит к получению соответствующего алкенола, без необходимости подвергать ее дорогостоящим стадиям для удаления воды или, по крайней мере, ограничить такое удаление.

В свою очередь, алкенол может быть получен в форме водной смеси.

Указанная водная смесь может быть подвергнута дистилляции для извлечения алкенола в чистом виде или в форме азеотропа с водой либо использована как есть.

Например, каталитическая дегидратация 1,3-бутандиола приводит к получению смеси бутенолов (2-бутен-1-ол, 3-бутен-2-ол, 3-бутен-1-ол), которую можно разделить путем перегонки в виде минимальных азеотропов с водой. Для применения в способе каталитической дегидратации по настоящему изобретению для получения 1,3-бутадиена азеотропные смеси бутенолов можно использовать как есть, в виде их смеси или в виде их смеси, содержащей также бутенолы, в смеси или по отдельности либо с добавленной к ним водой.

В соответствии с одним из воплощений настоящего изобретения в вышеуказанном способе получения диена по меньшей мере один алкенол, имеющий число атомов углерода больше или равное 4, может находиться в смеси с разбавителем, который может быть выбран, например, из инертного газа, например азота (N₂), аргона (Ar), предпочтительно N₂; или соединения, имеющего температуру кипения от 25 до 150°C в нормальных условиях и предпочтительно температуру кипения от 50 до 125°C в нормальных условиях и температуру плавления ниже или равную 20°C в нормальных условиях. В предпочтительном аспекте указанное соединение выбрано из группы, состоящей из воды, тетрагидрофурана, циклогексана, бензола и их смесей.

Азот (N₂) и вода являются предпочтительными, и вода является особенно предпочтительной.

Важно отметить, что указанная вода может быть остаточной водой, получаемой в результате процесса биосинтеза, используемого для получения по меньшей мере одного указанного алкенола.

В предпочтительном аспекте настоящего изобретения указанный способ получения диена можно осуществлять в случае, когда разбавитель выбран из инертных газов, с молярным соотношением разбавителя к алкенолу (или алкенолам), превышающим 0,3, предпочтительно составляющим от 0,5 до 2.

В предпочтительном аспекте, когда разбавитель выбран из соединений, имеющих температуру кипения от 25 до 150°C в нормальных условиях, предпочтительно от 50 до 125°C в нормальных условиях и температуру плавления меньше или равную 20°C в нормальных условиях, указанный способ получения диена можно проводить с молярным соотношением разбавителя к алкенолу (или алкенолам), составляющим от 0,01 до 100, предпочтительно от 0,1 до 50, более предпочтительно от 1 до 10.

Способ по настоящему изобретению можно проводить при температуре, составляющей от 150 до 500°C, предпочтительно от 200 до 450°C, более предпочтительно от 250 до 400°C.

Указанный способ можно проводить при давлении от 5 до 5000 кПа, предпочтительно от 30 до 350 кПа, более предпочтительно от 80 до 250 кПа.

Способ по настоящему изобретению можно проводить в газовой фазе или в смешанной жидкой/газовой фазе.

В предпочтительном аспекте изобретения вышеуказанный способ осуществляют в газовой фазе.

Указанный способ можно проводить в реакторе любого типа, предпочтительно в реакторе с неподвижным слоем, реакторе с подвижным слоем или в реакторе с псевдооживленным слоем.

Согласно одному из воплощений настоящего изобретения указанный способ можно проводить в реакторе с неподвижным слоем.

В случае использования реактора с неподвижным слоем каталитический материал, содержащий по меньшей мере один цеолит с большими порами, может быть разделен на различные слои.

Принципиальная схема реактора может включать рециркуляцию части реакционных стоков или каталитического материала в "рециркуляционной" конфигурации реактора.

Согласно альтернативному воплощению настоящего изобретения, когда способ согласно настоящему изобретению осуществляется в смешанной жидкой/газовой фазе, можно применять реактор непрерывного действия с перемешиванием (CSTR), содержащий каталитический материал в виде дисперсии.

Важно отметить, что, когда в способе согласно настоящему изобретению используют по меньшей мере один алкенол, полученный в результате каталитической дегидратации по меньшей мере одного диола, независимо от способа получения последнего, дегидратацию указанного по меньшей мере одного диола с обеспечением по меньшей мере одного алкенола и последующую дегидратацию указанного по меньшей мере одного алкенола с обеспечением диена можно проводить в одном и том же реакторе или в разных реакторах и предпочтительно в разных реакторах; непрерывно или периодически и предпочтительно непрерывно.

Способ по настоящему изобретению можно также проводить непрерывно в конфигурации реактора, предусматривающей по меньшей мере два реактора, работающих в параллельном режиме, предпочтительно два реактора с неподвижным слоем в параллельном режиме, при этом, когда один реактор работает, можно регенерировать каталитический материал в другом реакторе.

Когда способ осуществляют непрерывно, среднечасовая скорость подачи сырья (англ. - WHSV

(Weight hourly space velocity)), т.е. соотношение между массовым количеством реагента, подаваемого в реактор, и массовым количеством катализатора в самом реакторе, может составлять от 0,5 и 10 ч⁻¹ и предпочтительно составляет от 1 до 5 ч⁻¹.

Время контакта τ , рассчитанное как отношение объема каталитического материала, загруженного в реактор дегидратации, к объемной скорости подачи в условиях реакции, предпочтительно составляет от 0,01 до 10 с, более предпочтительно от 0,05 до 8 с, еще более предпочтительно составляет от 0,1 до 4 с.

С целью реализации настоящего изобретения на практике и более наглядной иллюстрации ниже приведены некоторые неограничивающие примеры.

Пример 1. Получение цеолита Y с большими порами, полученного в присутствии SiO₂ в качестве связующего.

250,5 г коммерческого цеолита Y (CBV 712, Zeolyst International™), имеющего SAR, равный 12, и площадь поверхности 730 м²/г, смешивали с 91,3 г высокодисперсного SiO₂ (cat. S5130 Sigma-Aldrich®) и 34 г 2-гидроксипропилцеллюлозы (Klucel™ LF, Ashland®) в планетарной мешалке Erweka mod. AR 402, в течение приблизительно 2 ч на скорости 80 об/мин.

Через 2 ч при постоянном перемешивании материала при 80 об/мин с помощью перистальтического насоса в течение 4 ч добавляли 290 г деминерализованной воды (по каплям) и, наконец, 50 г этиленгликоля в течение 1 ч (по каплям).

Полученную пастообразную массу переносили в экструдер Verex Hutt (Hosowaka-Verex), снабженный валками с отверстиями 2 мм, и экструдировали в pellets. После сушки на воздухе в течение 24 ч pellets подвергали прокаливанию при температуре, запрограммированной в соответствии со следующим градиентом: от комнатной температуры до 120°C в течение 1 ч; постоянная температура 120°C в течение 2 ч; повышение от 120 до 350°C за 3 ч; постоянная температура 350°C в течение 3 ч повышение от 350 до 550°C за 3 ч; постоянная температура 550°C в течение 6 ч. Во время прокаливания цеолит теряет NH₃ и превращается в цеолит в кислотной форме.

После охлаждения pellets механически измельчали и фракцию гранул, имеющих размеры от 0,5 до 1 мм, использовали в качестве каталитического материала.

В конечном каталитическом материале соотношение цеолит Y/SiO₂ составило 70/30.

Пример 2. Получение цеолита Y с большими порами, полученного в присутствии SiO₂ в качестве связующего.

233 г коммерческого цеолита Y в кислотной форме (CBV 720, Zeolyst International™), имеющего SAR, равный 30, и площадь поверхности 780 м²/г, смешивали с 90,1 г высокодисперсного SiO₂ (cat. S5130 Sigma-Aldrich®) и 68,1 г 2-гидроксипропилцеллюлозы (Klucel™ LF, Ashland®) в планетарной мешалке Erweka mod. AR 402 в течение приблизительно 2 ч на скорости 80 об/мин.

Через 2 ч при постоянном перемешивании материала при 80 об/мин с помощью перистальтического насоса добавляли 355 г деминерализованной воды в течение 4 ч (по каплям) и, наконец, 49 г этиленгликоля в течение 1 ч (по каплям).

Полученную пастообразную массу переносили в экструдер Verex Hutt (Hosowaka-Verex), снабженный валками с отверстиями 2 мм, и экструдировали в pellets. После сушки на воздухе в течение 24 ч pellets подвергали прокаливанию при температуре, запрограммированной в соответствии со следующим градиентом: от комнатной температуры до 120°C в течение 1 ч; постоянная температура 120°C в течение 2 ч; от 120 до 350°C за 3 ч; постоянная температура 350°C в течение 3 ч; от 350 до 550°C за 3 ч; постоянная температура 550°C в течение 6 ч.

После охлаждения pellets механически измельчали и фракцию гранул, имеющую размеры от 0,5 до 1 мм, использовали в качестве каталитического материала.

В конечном каталитическом материале соотношение цеолит HY/SiO₂ составило 70/30.

Пример 3. Получение макропористого цеолита Y, полученного в присутствии Al₂O₃ в качестве связующего.

Катализатор на основе сверхвысокостабилизированного макропористого цеолита Y, полученного в присутствии оксида алюминия в форме бёмита в качестве связующего, получали так же, как описано в примере 1 международной заявки WO 2004/056475 на имя заявителя.

В частности, 260 г коммерческого цеолита Y (CBV 712 Zeolyst International™), имеющего SAR, равный 12, и площадь поверхности 730 м²/г, смешивали с 278 г псевдобёмита Versal V-250 и перемешивание продолжали в течение 60 мин перед добавлением 310 мл водного раствора уксусной кислоты в количестве 0,5% по массе в течение примерно 30 мин. После дополнительного перемешивания в течение приблизительно 15 мин полученную пастообразную массу экструдировали в форме цилиндров. После сушки в вентилируемой печи при 25°C в течение 48 ч pellets подвергали прокаливанию при температуре, запрограммированной в соответствии со следующим градиентом: от комнатной температуры до 120°C в течение 3 ч; постоянная температура 120°C в течение 2 ч; от 120 до 350°C за 3 ч; постоянная температура 350°C в течение 4 ч; от 350 до 550°C за 4 ч; постоянная температура 550°C в течение 8 ч. Во время прокаливания из-за потери NH₃ цеолит превращался в кислотную форму.

Полученный каталитический материал имеет форму прямоугольных цилиндров диаметром около

2 мм и длиной около 7 мм.

В конечном каталитическом материале соотношение цеолит Y/Al₂O₃ составляет 50/50.

Пример 4. Получение макропористого цеолита бета, полученного в присутствии Al₂O₃ в качестве связующего.

Катализатор на основе макропористого цеолита бета, полученного в присутствии оксида алюминия в форме бёмита в качестве связующего, получали так же, как описано в примере 4 документа EP 0847802 на имя заявителя. В частности, после ионообменной обработки для получения кислотной формы макропористый цеолит бета смешивали с 50 мас.% Al₂O₃ (бёмита) в качестве связующего, в присутствии уксусной кислоты (0,028 мас.% по отношению к массе связующего вещества) в качестве пептизатора. Через 45 мин перемешивания полученную пастообразную массу экструдировали в пеллеты. После сушки каталитический материал подвергали прокаливанию на воздухе при 550°C.

После охлаждения пеллеты механически измельчали и фракцию гранул, имеющую размеры от 0,5 до 1 мм, использовали в качестве каталитического материала.

Активная форма указанного катализатора имеет SAR, равный 28.

В конечном каталитическом материале соотношение цеолит бета/Al₂O₃ составляет 50/50.

Пример 5. Получение макропористого цеолита бета, сформованного в присутствии SiO₂ в качестве связующего.

200 г 34%-ной по массе суспензии коллоидного диоксида кремния (Ludox® TMA, Sigma-Aldrich cat. 420859) помещали в стакан емкостью 1л и поддерживали перемешивание при 220 об/мин, используя погружную мешалку.

71 г коммерческого цеолита бета (CP 814 E*, Zeolyst International™), имеющего SAR, равный 25, и площадь поверхности 680 м²/г, добавили к вышеуказанному.

Для облегчения диспергирования активной фазы в дисперсии коллоидного диоксида кремния скорость механического перемешивания во время добавления увеличивали до 500 об/мин. В конце перемешивание снова устанавливали на 220 об/мин.

Полученную смесь в виде суспензии нагревали до 150°C и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Затем перемешивание постепенно уменьшали в зависимости от увеличения вязкости смеси в суспензии с течением времени до полного прекращения при достижении полутвердого состояния.

В конце полученный материал помещали в печь при 150°C на 12 ч. Высушенное твердое вещество переносили в фарфоровую капсулу и прокаливали при 600°C в течение 6 ч. После охлаждения твердый материал механически измельчали, и фракцию гранул, имеющих размеры от 0,5 до 1 мм, использовали в качестве каталитического материала.

В конечном каталитическом материале соотношение цеолит бета/SiO₂ составило 50/50.

Сравнительный пример 6. Получение цеолита Y с большими порами с SAR, равным 5,2, полученного в присутствии SiO₂ в качестве связующего.

249,5 г коммерческого цеолита Y (CBV 500, Zeolyst International™), имеющего SAR, равный 5,2, и площадь поверхности 750 м²/г, смешивали с 90 г высокодисперсного SiO₂ (cat. S5130 Sigma-Aldrich®) и 34 г 2-гидроксипропилцеллюлозы (Klucel™ LF, Ashland®) в планетарной мешалке Erweka mod. AR 402 в течение приблизительно 2 ч на скорости 80 об/мин.

Через 2 ч при постоянном перемешивании материала при 80 об/мин с помощью перистальтического насоса добавляли 301 г деминерализованной воды в течение 4 ч (по каплям) и, наконец, 46 г этиленгликоля в течение 1 ч (по каплям).

Полученную пастообразную массу переносили в экструдер Verex Hutt (Hosowaka-Verex), снабженный валками с отверстиями 2 мм, и экструдировали в пеллеты. После сушки на воздухе в течение 24 ч пеллеты подвергали прокаливанию при температуре, запрограммированной в соответствии со следующим градиентом: от комнатной температуры до 120°C в течение 1 ч; постоянная температура 120°C в течение 2 ч; от 120 до 350°C за 3 ч; постоянная 350°C в течение 3 ч; от 350 до 550°C за 3 ч; постоянная температура 550°C в течение 6 ч. Во время прокаливания цеолит превращался в кислотную форму.

После охлаждения пеллеты механически измельчали и фракцию гранул, имеющих размеры от 0,5 до 1 мм, использовали в качестве каталитического материала.

В конечном каталитическом материале соотношение цеолит Y/SiO₂ составило 70/30.

Сравнительный пример 7. Получение мезопористого цеолита ZSM-5, полученного в присутствии SiO₂ в качестве связующего.

200 г 34%-ной по массе суспензии коллоидного диоксида кремния (Ludox® TMA, Sigma-Aldrich cat. 420859) помещали в химический стакан емкостью 1 л и поддерживали перемешивание при 220 об/мин, используя планетарную мешалку.

К вышеуказанному добавляли 70 г коммерческого цеолита ZSM-5 (CBV 2314, Zeolyst International™), имеющего SAR, равный 23, и площадь поверхности 425 м²/г.

Полученную смесь в виде суспензии нагревали до 150°C и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Затем перемешивание постепенно уменьшали в зависимости от увеличения вязкости смеси в суспензии с течением времени до полного прекращения при достижении полутвердого состояния.

В конце полученный материал помещали в печь при 150°C на 12 ч. Высушенное твердое вещество переносили в фарфоровую капсулу и прокаливали при 600°C в течение 6 ч. После охлаждения твердый материал механически измельчали, и фракцию гранул, имеющих размеры от 0,5 до 1 мм, использовали в качестве каталитического материала.

В конечном каталитическом материале соотношение цеолит ZSM-5/SiO₂ составило 50/50.

Сравнительный пример 8. Получение мезопористого цеолита ZSM-5, сформованного в присутствии SiO₂ в качестве связующего.

201,8 г 34%-ной по массе суспензии коллоидного диоксида кремния (Ludox® TMA, Sigma-Aldrich cat. 420859) помещали в химический стакан емкостью 1 л и поддерживали перемешивание при 220 об/мин, используя планетарную мешалку.

К вышеуказанному добавляли 71 г коммерческого цеолита ZSM-5 (CBV 8014, Zeolyst International™), имеющего SAR, равный 80, и площадь поверхности 425 м²/г.

Полученную смесь в виде суспензии нагревали до 150°C и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Затем перемешивание постепенно уменьшали в зависимости от увеличения вязкости смеси в суспензии с течением времени до полного прекращения при достижении полутвердого состояния.

В конце полученный материал помещали в печь при 150°C на 12 ч. Высушенное твердое вещество переносили в фарфоровую капсулу и прокаливали при 600°C в течение 6 ч. После охлаждения твердый материал механически измельчали, и фракцию гранул, имеющих размеры от 0,5 до 1 мм, использовали в качестве каталитического материала.

В конечном каталитическом материале соотношение цеолит ZSM-5/SiO₂ составило 50/50.

Пример 9. Получение смеси бутенолов путем каталитической дегидратации 1,3-бутандиола.

Для испытания каталитических материалов, полученных, как описано в приведенных выше примерах 1-8, были проведены тесты по каталитической дегидратации смеси бутенолов, получаемой посредством каталитической дегидратации 1,3-бутандиола, проходящей, как описано ниже.

Получение катализатора на основе церия.

Каталитическую дегидратацию 1,3-бутандиола осуществляли с помощью катализаторов на основе оксида церия, как описано в международной заявке WO 2015/173780 на имя заявителя.

100 г гексагидрата нитрата церия (чистота 99%, Sigma-Aldrich®) растворяли в 2-литровом химическом стакане в 1 кг воды с помощью магнитной мешалки при 500 об/мин при комнатной температуре (около 25°C). Полученный раствор добавляли в течение 2 ч через капельную воронку в 1 кг 15%-ного водного раствора гидроксида аммония, предварительно приготовленного для разбавления 1:1 водой коммерческого водного раствора (28-30%, Sigma-Aldrich®), продолжая перемешивание с помощью погружной мешалки с тефлоновой серповидной лопастью, контролируя pH с помощью стеклянного электрода Metrohm (Syntrode 518 мм с Pt 1000, № по каталогу 6,0248,030), подключенного к pH-метру Metrohm mod. 780. После добавления измеренный pH составлял 10,2. Полученную суспензию фильтровали и твердую фазу промывали 2 л воды и затем сушили в печи при 120°C в течение 2 ч. Чтобы получить достаточное количество активной каталитической фазы, различные продукты, полученные, как описано выше, объединяли вместе.

1270 г полученного материала после просеивания через сито с размером ячеек 0,125 мм перемешивали в течение 1 ч в сухом виде в планетарной мешалке, установленной на двигателе вибрационного гранулятора Egweka мод. AMD, затем на первой стадии продолжительностью 50 мин добавляли 180 г водного раствора с концентрацией 25 мас.% гидроксида аммония, предварительно приготовленного разбавлением коммерческого водного раствора (28-30%, Sigma-Aldrich®), и на второй стадии в течение еще 50 мин добавляли 160 мл деминерализованной воды.

Полученную пастообразную массу переносили в экструдер Verex Hutt (Hosowaka-Verex), снабженный валками с отверстиями 2 мм, и экструдировали в pellets. После сушки на воздухе в течение 48 ч 100 г pellets подвергали прокаливанию при температуре, запрограммированной в соответствии со следующим градиентом: от комнатной температуры до 800°C со скоростью 1°C/мин; постоянная температура 800°C в течение 6 ч.

После охлаждения pellets механически гранулировали и фракцию гранул, имеющих размеры от 0,5 до 1 мм, использовали в качестве каталитического материала.

Способ каталитической дегидратации 1,3-бутандиола.

Реакцию дегидратации 1,3-бутандиола проводили в стальном трубчатом реакторе с неподвижным слоем AISI 316L, имеющем длину 400 мм и внутренний диаметр 9,65 мм. Внутри реактора и вдоль его оси в скважине с внешним диаметром 3 мм была установлена термопара для регулирования температуры.

Реактор помещали в печь с электрическим нагревом, которая обеспечивала тепло, необходимое для реакции.

3 г катализатора, полученного, как описано выше, помещали в реактор между двумя слоями инертного материала на основе корунда. Каталитический слой удерживался на месте с помощью перегородки из спеченной стали, размещенной на дне реактора. Реактор был настроен на нисходящий поток.

Катализатор предварительно обрабатывали *in situ* при 300°C в потоке азота (N₂).

Затем в реактор добавляли 30 г/ч смеси 1,3-бутандиола (99 %, Fluka) и воды в молярном соотношении [бутандиол]/[вода] = 1,2.

Подачу осуществляли из верхней части реактора при атмосферном давлении (0,1 МПа) в первую зону, содержащую инертный материал, имеющую функцию испарителя, чтобы обеспечить реагентам достижение температуры реакции до вступления в контакт с катализатором. Затем подавали жидкие реагенты через насос для ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография), а газы подавали через тепловой массовый расходомер (ТМФ). На выходе из реактора полученные продукты охлаждали в теплообменнике, а конденсированную жидкость собирали в герметичные стеклянные бутылки, при этом газы направляли в расходомер влажного газа для измерения его объема, а небольшую их часть направляли на газохроматографический анализ, выполняемый на газовом хроматографе Agilent HP7890 с колонкой HP-АI/S длиной 50 м, диаметром 0,53 мм, пленкой 15 мкм, гелием в качестве газа-носителя при 30 см/с и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Количественно-качественный анализ выполняли с использованием внешнего стандарта и при использовании калибровочных кривых для отдельных известных компонентов газовой смеси.

Определение характеристик жидких продуктов проводили с помощью газохроматографического анализа с использованием газового хроматографа Agilent HP 7890, снабженного инжектором для ввода проб с делением/без деления потока, на колонке Quadrex® FFAP длиной 25 м, диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 1 мкм, с использованием гелия со скоростью 50 см/с в качестве газа-носителя и пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Количественный анализ выполняли с использованием внутреннего стандарта и при использовании калибровочных кривых для отдельных известных компонентов.

Уровни каталитической активности выражали путем расчета конверсии 1,3-бутандиола или 1,3-BDO ($C_{1,3-BDO}$) и селективности S_i по отношению к отдельным *i*-м бутенолам с использованием следующих формул:

$$C_{1,3-BDO} = \frac{(mol_{1,3-BDO})_{in} - (mol_{1,3-BDO})_{out}}{(mol_{1,3-BDO})_{in}} \times 100$$

$$S_i = \frac{mol_i}{(mol_{1,3-BDO})_{in} - (mol_{1,3-BDO})_{out}} \times 100$$

где mol_i = моль *i*-го полученного бутенола;

$(mol_{1,3-BDO})_{in}$ = моль 1,3-бутандиола на входе в реактор;

$(mol_{1,3-BDO})_{out}$ = моль 1,3-бутандиола на выходе из реактора.

В табл. 1 показаны результаты, полученные в различных экспериментах, проводимых при разных температурах и временах контакта катализатора и подаваемого потока в условиях способа (Рабочий цикл).

Таблица 1
Рабочие условия и результаты дегидратации 1,3-бутандиола с катализатором на основе оксида церия

| Рабочий цикл (ч) | Температура (°C) | $C_{1,3-BDO}$ (%) | S_i (%) |
|------------------|------------------|-------------------|-----------|
| 99 | 380 | 83 | 97 |
| 216 | 380 | 84 | 98 |
| 412 | 385 | 85 | 96 |
| 608 | 385 | 88 | 96 |
| 846 | 385 | 86 | 98 |
| 854 | 388 | 88 | 93 |

Смесь бутенолов на выходе из реактора очищали дистилляцией и разбавляли водой с получением водного раствора изомеров бутенола, имеющего состав, приведенный в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение смесей бутенолов

| Компонент | Количество в процентах |
|--------------|------------------------|
| 2-бутен-1-ол | 32,5% |
| 3-бутен-2-ол | 35,5% |
| 3-бутен-1-ол | 0,4% |
| вода | 31,6% |

Примеры 10-15. Испытания каталитической дегидратации на смеси бутенолов.

Тесты по каталитической дегидратации проводили с использованием каталитического материала, полученного, как описано в примерах 1-5, приведенных выше.

Кроме того, была определена активность коммерческого катализатора, содержащего цеолит Y, имеющий SAR, равный 12, полученного в присутствии оксида алюминия в качестве связующего (Extrudate Zeolyst™ International CBV 712 CY 1,6, пример 15).

3 г каталитического материала (гранулы размером от 0,5 до 1 мм) загружали в стальной трубчатый реактор с неподвижным слоем AISI 316L длиной 350 мм и с внутренним диаметром 9,65 мм между двумя слоями инертного материала на основе корунда. Каталитический слой удерживался на месте с помощью перегородки из спеченной стали, размещенной на дне реактора. Реактор был настроен на нисходящий поток.

Внутри реактора и вдоль его оси в скважине с внешним диаметром 3 мм была установлена термопара для регулирования температуры.

Реактор помещали в печь с электрическим нагревом, которая обеспечивала тепло, необходимое для реакции.

Каталитический материал предварительно обрабатывали *in situ* при 300°C в потоке азота (N₂) в течение приблизительно 2 ч.

Затем в указанный реактор подавали 7,3 г/ч смеси бутенолов, имеющих состав, указанный в табл. 2, далее в реактор дополнительно добавляли воду, как описано ниже.

Подачу осуществляли из верхней части реактора при атмосферном давлении (0,1 МПа) в первую зону, содержащую инертный материал, имеющую функцию испарителя, чтобы обеспечить достижение реагентами температуры реакции до вступления в контакт с катализатором. Загрузку осуществляли через насос ISCO D500. На выходе из реактора полученные газообразные продукты разбавляли постоянным объемом газообразного азота (N₂), охлаждали в теплообменнике и конденсированную жидкость собирали в герметичные стеклянные бутылки, при этом газы направляли в расходомер влажного газа для измерения его объема, а небольшую их часть направляли на газохроматографический анализ, выполняемый на газовом хроматографе Agilent HP6890 с колонкой HP-AL/S длиной 50 м, диаметром 0,53 мм, пленкой 15 мкм, гелием в качестве газа-носителя при 30 см/с и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Количественный анализ выполняли с использованием внешнего стандарта и при использовании калибровочных кривых для отдельных известных компонентов газовой смеси.

Определение характеристик жидких продуктов проводили с помощью газохроматографического анализа с использованием газового хроматографа Agilent HP 7890, снабженного инжектором для ввода проб с делением/без деления потока, на колонке Quadrex® FFAP длиной 25 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной пленки 1 мкм, с использованием гелия со скоростью 50 см/с в качестве газа-носителя и пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Количественный анализ выполняли с использованием внутреннего стандарта и при использовании калибровочных кривых для отдельных известных компонентов.

Уровни каталитической активности выражали путем расчета конверсии бутенолов (C_{butenoli}) и селективности в отношении 1,3-бутадиена (1,3-BDE) $S_{1,3-BDE}$ с использованием следующих формул:

$$C_{\text{butenoli}} = \frac{(moli_{\text{butenoli}})_{\text{in}} - (moli_{\text{butenoli}})_{\text{out}}}{(moli_{\text{butenoli}})_{\text{in}}} \times 100$$

$$S_{1,3-BDE} = \frac{moli_{1,3-BDE}}{(moli_{\text{butenoli}})_{\text{in}} - (moli_{\text{butenoli}})_{\text{out}}} \times 100$$

где $(moli_{\text{butenoli}})_{\text{in}}$ = моль бутенолов на входе в реактор;

$(moli_{\text{butenoli}})_{\text{out}}$ = моль бутенолов на выходе из реактора;

$moli_{1,3-BDE}$ = моль полученного 1,3-бутадиена.

В табл. 3 показаны используемый катализатор, молярное соотношение SAR в активной фазе катализатора, температура, при которой происходит каталитическая дегидратация, и среднечасовая скорость подачи сырья (WHSV), т.е. соотношение между массой бутенолов, подаваемых за единицу времени, и массой катализатора, время контакта, рассчитанное как соотношение объема загруженного материала к объемной скорости подачи в условиях реакции, молярное соотношение [вода]/[бутенолы], которое учитывает воду, уже присутствующую в смеси бутенолов и дополнительно добавляемую, рабочий цикл, т.е. время, в течение которого катализатор оставался в контакте с потоком сырья в условиях способа и в течение которого конверсия подаваемых бутенолов превышает 80%, средняя селективность по отношению к 1,3-бутадиену, средняя конверсия бутенолов, оба показателя относятся к продолжительности рабочего цикла при проведении испытания, производительность выражается в кг 1,3-бутадиена, полученного на 1 кг цеолитного катализатора.

Таблица 3

Результаты каталитических испытаний

| Пример | Цеолит | Связующее | Пример получен. | SAR | Температура (°C) | WHSV(ч ⁻¹) | τ (сек) | [вода]/[бутенолы] | Рабочий цикл (ч) | SI,3-BDE (%) | Производительность (кг _{1,3-BDE} /кг _{катал.}) | С _{бутенол} (%) |
|--------|--------|--------------------------------|-----------------|-----|------------------|------------------------|---------|-------------------|------------------|--------------|---|--------------------------|
| 10 | Y | SiO ₂ | 1 | 12 | 300 | 1,9 | 2 | 2 | 60 | 96 | 73 | 91 |
| 11 | Y | SiO ₂ | 2 | 30 | 300 | 2,2 | 2,8 | 1,6 | 30 | 86 | 39 | 91 |
| 12 | Y | Al ₂ O ₃ | 3 | 12 | 300 | 4,8 | 0,9 | 2,6 | 20 | 75 | 49 | 91 |
| 13 | бета | Al ₂ O ₃ | 4 | 28 | 315 | 1,8 | 1,6 | 2,3 | 75 | 93 | 86 | 94 |
| 14 | бета | SiO ₂ | 5 | 25 | 315 | 1,8 | 1,3 | 2,3 | 30 | 94 | 37 | 97 |
| 15 | Y | Al ₂ O ₃ | - | 12 | 300 | 2,1 | 1,6 | 1,6 | 30 | 74 | 31 | 89 |

Из данных в табл. 3 можно сделать вывод, что применение каталитических материалов, содержащих макропористые цеолиты и, в частности, цеолит Y или цеолит бета в кислотной форме, имеющие SAR от 7 до 60 и предпочтительно от 10 до 30, обеспечивает превосходные показатели конверсии бутенолов и отличную селективность и производительность в отношении получаемого 1,3-бутадиена.

В частности, было отмечено, что наилучшие результаты достигаются, когда каталитический материал содержит цеолит Y в кислотной форме, полученный в присутствии SiO₂ в качестве связующего, или цеолит бета в кислотной форме, полученный в присутствии Al₂O₃ в качестве связующего.

Сравнительные примеры 16-19. Испытания каталитической дегидратации на смеси бутенолов.

Каталитические материалы, получение которых описано выше в примерах 6-8, подвергали испытанию на каталитическую дегидратацию смеси бутенолов в условиях, указанных в примерах 10-15, представленных выше.

Кроме того, в другом каталитическом тесте определяли активность γ-оксида алюминия, полученного путем прокалывания псевдобемита Versal™ V 250 UOP при температуре около 600°C (пример 19).

В табл. 4 показаны результаты каталитических испытаний.

Таблица 4

Результаты каталитических испытаний

| Пример | Цеолит | Связующее | Пример получен. | SAR | Температура (°C) | WHSV(ч ⁻¹) | τ (сек) | [вода]/[бутенолы] | Рабочий цикл (ч) | SI,3-BDE (%) | Производительность (кг _{1,3-BDE} /кг _{катал.}) | С _{бутенол} (%) |
|--------|----------------------------------|------------------|-----------------|-----|------------------|------------------------|---------|-------------------|------------------|--------------|---|--------------------------|
| 16 | Y | SiO ₂ | 6 | 5,2 | 300 | 2,1 | 1,5 | 1,6 | 15 | 78 | 17 | 89 |
| 17 | ZSM-5 | SiO ₂ | 7 | 23 | 300 | 2,1 | 1,4 | 1,6 | 15 | 87 | 20 | 95 |
| 18 | ZSM-5 | SiO ₂ | 8 | 80 | 300 | 2,1 | 1,2 | 1,6 | 1,5 | N.A. | N.A. | <<80 |
| 19 | γ-Al ₂ O ₃ | - | - | - | 300 | 4 | 0,9 | 1,9 | 6 | 42 | 6 | 83 |

Из данных, представленных в табл. 4, очевидно, что применение каталитического материала, содержащего цеолит Y в кислотной форме, с SAR, находящимся вне диапазона от 7 до 60, демонстрирует общую менее удовлетворительную активность по сравнению с материалами, которые имеют характеристики, представленные в табл. 3. Не ограничиваясь какой-либо теорией, SAR, по-видимому, регулирует активность цеолитов, влияя на их селективность по отношению к субстрату.

Аналогично, каталитические материалы, содержащие мезопористый цеолит ZSM-5, демонстрируют в целом менее удовлетворительные результаты по сравнению с макропористыми цеолитами, имеющими характеристики, представленные в табл. 3.

γ-Оксид алюминия, преимущественно используемый при дегидратации этанола в этилен, в способе дегидратации алкенолов по настоящему изобретению демонстрирует вместо этого низкую селективность и производительность.

Пример 20. Восстановление катализатора.

Каталитический материал, полученный согласно примеру 1 и использованный в каталитическом испытании согласно примеру 10, регенерировали путем окислительного сжигания углеродных остатков.

Способ восстановления требует термической обработки каталитического слоя при температуре 450°C и продувки каталитического материала молекулярным азотом (объемная скорость GHSV = 1500 ч⁻¹) в течение примерно 2 ч. В конце газ постепенно обменивали с N₂ на воздушную среду в течение 1 ч при поддержке постоянной объемной скорости (GHSV = 1500 ч⁻¹). По завершении обмена поток воздуха поддерживали при 450°C в течение 10 ч, чтобы обеспечить сгорание углеродных остатков, присутствующих на матрице самого каталитического материала. Наконец, воздушную среду снова замещали N₂ и температуру доводили до 300°C для начала возможного нового реакционного цикла.

Пример 21. Реакционные тесты и тесты на восстановление.

Каталитический материал, полученный согласно примеру 1, подвергали 10 циклам реакции и регенерации путем окислительного сжигания углеродного остатка. Реакцию проводили, как описано в примере 10, с последовательным изменением, в течение первых двух реакционных циклов, разбавления реакционной смеси азотом N₂ в соотношении 1,66:1 со смесью бутенолов.

В конце каждого реакционного цикла, продолжающегося 36 ч, вышеуказанный каталитический материал регенерировали *in situ*, как описано в примере 21.

Результаты теста представлены в табл. 5, в которой "Бут" обозначает бутенолы, а BDE обозначает 1,3-бутадиен.

Таблица 5
Тесты на реакцию и регенерацию с использованием катализатора на основе цеолита Y (SAR=12), полученного в присутствии SiO₂ в качестве связующего

| Цикл | T [°C] | WHSV [ч ⁻¹] | τ [сек] | Разбавление реакционной смеси | | Производительность за цикл реакции [кг _{BDE} /кг _{катал}] | Конв. [%] | Селект. [%] |
|------|-----------|----------------------------|------------|-------------------------------------|----------------------|--|--------------|----------------|
| | | | | H ₂ O/Бут. | N ₂ /Бут. | | | |
| 1 | 300 | 2,25 | 2,66 | 1,95 | 1,66 | 45,0 | 80,4 | 91,8 |
| 2 | 300 | 2,25 | 2,65 | 1,95 | 1,66 | 44,9 | 80,7 | 90,8 |
| 3 | 300 | 3,01 | 3,43 | 2,02 | 0,03 | 59,7 | 86,8 | 82,0 |
| 4 | 300 | 2,87 | 3,55 | 2,02 | 0,02 | 59,8 | 86,2 | 89,4 |
| 5 | 300 | 2,25 | 3,41 | 2,71 | 0,03 | 51,7 | 96,5 | 88,0 |
| 6 | 300 | 2,22 | 3,42 | 2,71 | 0,03 | 51,0 | 92,4 | 91,9 |
| 7 | 300 | 2,24 | 3,44 | 2,71 | 0,03 | 51,9 | 96,4 | 89,5 |
| 8 | 300 | 2,24 | 3,43 | 2,71 | 0,03 | 52,4 | 95,0 | 91,0 |
| 9 | 300 | 2,24 | 3,49 | 2,71 | 0,03 | 53,4 | 95,2 | 92,7 |
| 10 | 300 | 2,23 | 3,50 | 2,71 | 0,03 | 52,3 | 95,1 | 91,2 |

В отношении конверсионного выхода и селективности катализатора, содержащего макропористый цеолит, очевидно, что катализатор можно подвергать большому числу регенераций без какого-либо заметного уменьшения конверсионного выхода или селективности.

Наконец, следует, однако, понимать, что в описанный и проиллюстрированный здесь способ могут быть внесены дополнительные замены и изменения, которые не выходят за пределы объема прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения диенов, включающий дегидратацию по меньшей мере одного линейного или разветвленного алкенола или биоалкенола, имеющего общую формулу C_nH_{2n}O, где n является целым числом больше или равным 4 или меньше или равным 8, в присутствии по меньшей мере одного каталитического материала, содержащего по меньшей мере один макропористый цеолит в кислотной или преимущественно кислотной форме, где указанный цеолит имеет молярное соотношение SiO₂/Al₂O₃, составляющее от 7 до 60, при этом, когда указанный по меньшей мере один алкенол получен путем каталитической дегидратации диолов, дегидратация указанного по меньшей мере одного диола является предыдущей стадией дегидратации по отношению к указанной каталитической дегидратации указанного по меньшей мере одного алкенола.

2. Способ по п.1, в котором указанный каталитический материал содержит по меньшей мере одно неорганическое связующее, выбранное из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида алюминия, оксида циркония, оксида титана и их смесей.

3. Способ по п.2, в котором указанное неорганическое связующее присутствует в количествах, составляющих от 5 до 80 мас.%, предпочтительно от 10 до 75 мас.%, более предпочтительно от 20 до

55 мас.% относительно общей массы указанного каталитического материала.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором указанный макропористый цеолит представляет собой цеолит, имеющий структуру FAU, или BEA, или MTW, и предпочтительно представляет собой цеолит, имеющий структуру FAU или BEA.

5. Способ по п.4, в котором указанный цеолит, имеющий структуру FAU, представляет собой цеолит Y.

6. Способ по п.5, в котором указанный цеолит Y характеризуется молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющим от 12 до 30.

7. Способ по п.6, в котором указанный каталитический материал содержит неорганическое связующее, содержащее диоксид кремния.

8. Способ по п.4, в котором указанный цеолит, имеющий структуру BEA, представляет собой цеолит бета.

9. Способ по п.8, в котором указанный цеолит бета характеризуется молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющим от 25 до 30.

10. Способ по п.9, в котором указанный каталитический материал содержит неорганическое связующее, содержащее оксид алюминия.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором указанный линейный или разветвленный алкенол имеет общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, где n является целым числом больше или равным 4 и меньше или равным 6.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором указанный алкенол выбирают из группы, состоящей из 2-бутен-1-ола, 3-бутен-2-ола, 3-бутен-1-ола и их смесей.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором указанный алкенол получают непосредственно из способов биосинтеза или способов каталитической дегидратации диола.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором указанный алкенол имеет число атомов углерода равное 4 и, следовательно, представляет собой бутенол, при этом указанный бутенол получен путем каталитической дегидратации бутандиола, предпочтительно 1,3-бутандиола, в присутствии катализатора на основе оксида церия.

15. Способ по п.13, в котором указанный диол получают в результате ферментации сахаров, предпочтительно в результате ферментации сахаров, полученных из биомассы.

16. Способ по п.15, в котором указанный диол получают путем ферментации сахаров, полученных из биомассы гваюлы и/или из чертополоха, включая обрезки, остатки, отходы гваюлы и/или чертополоха или их переработки.

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором указанный алкенол находится в смеси с разбавителем, выбранным из инертного газа, предпочтительно N_2 или Ar и более предпочтительно N_2 , и соединения, имеющего температуру кипения, составляющую от 25 до 150°C в нормальных условиях, предпочтительно температуру кипения, составляющую от 50 до 125°C, и температуру плавления менее или равную 20°C в нормальных условиях, где указанное соединение выбирают из группы, состоящей из воды, тетрагидрофурана, циклогексана, бензола и их смесей.

18. Способ по п.17, в котором указанный разбавитель выбирают из N_2 и воды, предпочтительно он представляет собой воду.

19. Способ по любому из пп.1-18, который осуществляют при температуре от 150 до 500°C, предпочтительно от 200 до 450°C, более предпочтительно от 250 до 400°C.

20. Способ по любому из пп.1-19, который осуществляют под давлением от 5 до 5000 кПа, предпочтительно от 30 до 350 кПа, более предпочтительно от 80 до 250 кПа.

21. Способ по любому из пп.1-20, который осуществляют в газовой фазе или в смешанной жидкой/газовой фазе, предпочтительно в газовой фазе.

22. Способ по любому из пп.1-21, в котором получаемый диен представляет собой сопряженный диен, предпочтительно 1,3-бутадиен.

23. Способ по любому из пп.1-22, в котором указанный цеолит имеет молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющее от 10 до 30.

24. Способ по любому из пп.1-23, в котором, когда указанный по меньшей мере один алкенол получен путем каталитической дегидратации по меньшей мере одного диола, указанный алкенол предварительно получают в отдельном реакторе посредством каталитической дегидратации алкандиола.

