

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044603**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.09.14

(21) Номер заявки
202291133

(22) Дата подачи заявки
2020.08.25

(51) Int. Cl. **B01J 21/12** (2006.01)
B01J 27/20 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01)
C07C 33/025 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)

(54) **КАТАЛИЗАТОР, СОДЕРЖАЩИЙ КОКС, И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЕНОВ**(31) **102019000015069**(32) **2019.08.27**(33) **IT**(43) **2022.09.06**(86) **PCT/IB2020/057922**(87) **WO 2021/038434 2021.03.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ВЕРСАЛИС С.П.А.; АЛЬМА МАТЕР
СТУДЬОРУМ - УНИВЕРСИТА' ДИ
БОЛОНЬЯ (IT)**

(72) Изобретатель:
**Веласкес Окоа Хулиана, Кавани
Фабрицио, Този Ирене, Фарчи Эрика,
Веккини Никола (IT)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(56) ICHIKAWA N ET AL: "Catalytic reaction of 1,3-butanediol over solid acids", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 256, no. 1-2, 18 August 2006 (2006-08-18), pages 106-112, XP028015648, ISSN: 1381-1169, DOI:10.1016/J.MOLCATA.2006.04.057 [retrieved on 2006-08-18] page 109, left-hand column, last paragraph; figure Scheme 1; table 5
US-A1-2018002249

(57) Изобретение относится к катализатору, содержащему кокс, характеризующемуся тем, что указанный кокс при анализе методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения ("инфракрасная спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье" - DRIFTS) имеет по меньшей мере два пика на длине волны, находящейся между 1450 см⁻¹ и 1700 см⁻¹. Вышеуказанный катализатор, содержащий кокс, может быть преимущественно использован в способе получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, причем указанный способ включает дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода больше или равное 4. Предпочтительно, указанный алкенол, имеющий число атомов углерода больше или равное 4, может быть получен непосредственно из биосинтетических процессов или посредством процессов 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, то есть 1,3-бутандиол, полученный в результате биосинтетических процессов. Когда указанный диол представляет собой 1,3-бутандиол или био-1,3-бутандиол, диен, полученный способом согласно изобретению, представляет собой, соответственно, 1,3-бутадиен или био-1,3-бутадиен.

B1**044603****044603****B1**

Изобретение относится к катализатору, содержащему кокс.

Более конкретно, изобретение относится к катализатору, содержащему кокс, характеризующемуся тем, что указанный кокс, при анализе методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения ("инфракрасная спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье" - DRIFTS), имеет по меньшей мере два пика на длине волны, находящейся между 1450 см^{-1} и 1700 см^{-1} .

Вышеупомянутый катализатор, содержащий кокс, может быть предпочтительно использован в способе получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, включающего дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода, больше или равное 4.

Соответственно, изобретение также относится к способу получения диена, предпочтительно сопряженного диена, более предпочтительно 1,3-бутадиена, включающего дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода, больше или равное 4, в присутствии указанного катализатора, содержащего кокс.

Предпочтительно, указанный алкенол, имеющий число атомов углерода, больше или равное 4, может быть получен непосредственно из биосинтетических процессов или посредством процессов 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, то есть 1,3-бутандиол, полученный в результате биосинтетических процессов.

Когда указанный диол представляет собой 1,3-бутандиол или био-1,3-бутандиол, то диен, полученный способом согласно данному изобретению, представляет собой, соответственно, 1,3-бутадиен или био-1,3-бутадиен.

1,3-бутадиен является фундаментальным продуктом для нефтехимической промышленности: он представляет собой субстрат для получения, среди прочих продуктов, хлоропрена, адипонитрила и гексаметилендиамина.

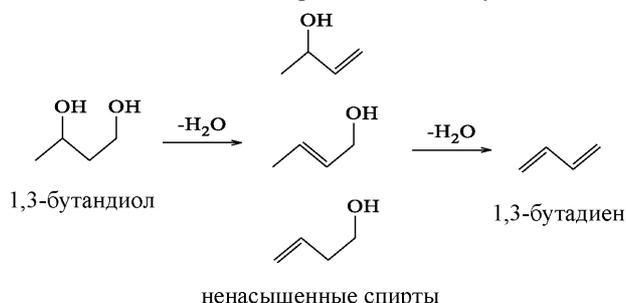
Фактически, 1,3-бутадиен можно использовать во многих отраслях промышленности, включая пластик, синтетический каучук, смолу, латекс, терполимер (например, акрилонитрил-бутадиен-стирольный ABS), краски и синтетические волокна.

Продукт сополимеризации 1,3-бутадиена со стиролом входит в состав смесей для производства шин.

В настоящее время более 95% 1,3-бутадиена, производимого на ежегодной основе, получают в качестве побочного продукта, получаемого из процессов "парового крекинга" для производства этилена и других олефинов, из которых его отделяют путем экстрактивной дистилляции, где он образуется в небольших количествах (<5%). 1,3-бутадиен также может быть получен из ископаемых источников посредством других процессов, таких как, например, путем каталитического/окислительного дегидрирования бутана и/или бутенов. Все эти процессы являются особенно энергоемкими и подразумевают выброс больших количеств диоксида углерода (CO_2).

В связи с необходимостью снижения воздействия химического производства на окружающую среду, а также с необходимостью использования сырья, получаемого из возобновляемых источников (например, биомассы), для получения био-1,3-бутадиена используют различные процессы. Примерами указанных процессов являются: дегидратация диолов, полученных в результате ферментации биомассы; прямая ферментация биомассы до био-1,3-бутадиена; превращение этанола в одну или две стадии в био-1,3-бутадиен; дегидратация с последующим дегидрированием биобутанола, полученного путем ферментации или газификации биомассы.

Например, дегидратацию диолов, полученных в результате ферментации биомассы, можно осуществить путем двух последовательных стадий дегидратации по следующей схеме:



действуя так, как описано, например, Sato S. et al., в статье "Future Prospect of the Production of 1,3-Butadiene from Butanediols" ("Будущая перспектива производства 1,3-бутадиена из бутандиолов"), "Chemistry Letters" (2016), Vol. 45, pp. 1036-1047.

Получение олефинов и/или диенов (например, 1,3-бутадиена) путем дегидратации ненасыщенных спиртов можно осуществлять в присутствии кислотных катализаторов. Тип кислотности, то есть кислоты Брэнстеда или кислоты Льюиса, а также сила кислотных участков, могут быть различными. Обычно ис-

пользуемые каталитические системы основаны на оксидах металлов, таких как, например, кремний (Si), алюминий (Al), цирконий (Zr), цинк (Zn), магний (Mg), в аморфной форме или на основе цеолитов. Производство олефинов и/или диенов (например, 1,3-бутадиена) путем дегидратации ненасыщенных спиртов также можно осуществлять в присутствии катализаторов на основе церия, в частности в двухстадийных процессах.

На современном уровне техники было предпринято много усилий для нахождения катализаторов, пригодных для дегидратации ненасыщенных спиртов для получения олефинов и/или диенов.

Например, в британском патенте GB 1275171 описан способ получения катализатора на основе фосфата лития для использования при дегидратации эпоксида или диола для получения диена. Использование указанного катализатора при дегидратации эпоксидов или диолов для получения диенов, как утверждается, позволяет получать побочные продукты, главным образом карбонильные продукты, которые могут быть превращены в олефины. Кроме того, сообщается, что указанный катализатор имеет преимущество в том, что его можно прокалывать при 600°C без потери его активности, чтобы иметь возможность регенерировать его после использования.

Американский патент US 2420477 описывает способ получения бутадиена, включающий проведение реакции винилэтилового эфира с этиленом при температуре, составляющей от 125°C до 250°C, в присутствии катализатора, содержащего "ядро" из металла, выбранного из группы, состоящей из бериллия, магния, цинка, кадмия, алюминия или их сплавов, причем указанное "ядро" покрыто оксидом металла, таким как, например, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам и уран. Вышеуказанный процесс, как утверждается, осуществляют при температурах ниже, чем те, которые обычно используют для получения бутадиена, и по существу способен предотвратить производство побочных продуктов.

Международная патентная заявка WO 2013/017496 описывает использование катализатора, содержащего цеолит, модифицированный фосфором, для дегидратации спиртов с получением олефинов с низкой молекулярной массой, причем указанный катализатор получают с помощью специфического процесса, который, как сообщают, легко воспроизводится для получения катализатора с хорошими уровнями производительности.

В американском патенте US 4260845 описана дегидратация насыщенного спирта до олефина в присутствии катализатора дегидратации на основе алюмината цинка, имеющего молярное соотношение ZnO/Al_2O_3 около 1, при этом указанный катализатор нагревали на воздухе в течение достаточного времени и при достаточной температуре для его активации. Вышеуказанный катализатор, как сообщают, имеет хорошие уровни производительности с точки зрения селективности.

Несмотря на усилия, предпринятые в данной области техники, нахождение катализаторов дегидратации, имеющих хорошие уровни производительности и более высокую долговечность, и/или процессов, которые могут увеличить долговечность указанных катализаторов и/или уменьшить образование побочных продуктов, которые, как упоминалось выше, могут вызвать отравление катализатора, по-прежнему является целью и поэтому представляет большой интерес.

Известно, что в реакциях дегидратации ненасыщенных спиртов в присутствии кислотных катализаторов, а также основного полученного продукта, то есть олефина и/или диенов, также происходят вторичные реакции, которые приводят к образованию карбонильных соединений, таких как, например, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Указанные карбонильные соединения могут образовываться благодаря дегидрирующему компоненту, присутствующему в некоторых катализаторах дегидратации, таких как, например, оксид алюминия и алюмосиликаты, причем указанный компонент может быть более или менее выраженным. Другими вторичными реакциями, которые могут происходить, являются олигомеризация олефинов и явления "растрескивания". Указанные вторичные реакции приводят к образованию соединений, которые играют роль предшественников кокса и, следовательно, приводят к дезактивации катализатора дегидратации ввиду образования кокса и/или смолы, которые относительно быстро покрывают активную поверхность катализаторов, используемых для дегидратации, делая его полностью неактивным.

Механизмы дезактивации катализаторов широко известны в литературе. Подробные описания указанных механизмов можно найти, например, в: Petersen Z. and Bell A. T., "Catalyst Deactivation" (1987), Marcel Dekker, INC, New York; Forzatti P. et al., "Catalyst deactivation", "Catalysis Today" (1999), Vol. 52, pp. 165-181; Bartholomew C. H., "Mechanisms of catalyst deactivation", "Applied Catalysis A: General" (2001), Vol. 212, pp. 17-60.

Makshina E. V. et al., в обзоре "Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene" ("Обзор старой химии и новых каталитических достижений в целенаправленном синтезе бутадиена"), "Chemical Society Reviews" (2014), Vol. 43, pp. 7917-7953, описывают состояние уровня техники в отношении производства 1,3-бутадиена из возобновляемых источников и каталитических систем, используемых для этой цели. Библиография, на которую они ссылаются, очень обширна (на самом деле упоминается 246 статей), но среди используемых катализаторов никогда не упоминаются катализаторы, содержащие кокс, в котором указанный кокс активен в катализе.

Существует также обширная патентная литература, связанная с производством 1,3-бутадиена путем дегидратации ненасыщенных спиртов и/или производства ненасыщенных спиртов, которые могут быть использованы в производстве 1,3-бутадиена, и/или используемых каталитических систем, но также в

этом случае никогда не упоминаются катализаторы, содержащие кокс, в котором указанный кокс активен в катализе. Например, могут быть упомянуты следующие американские патенты: US 2310809, US 2426678, US 4400562, US 5406007, US 6278031, US 9434659; а также европейские патентные заявки EP 3262023, EP 3230236, EP 3142785 и Международная патентная заявка WO 2018/073282, все от имени одного из заявителей.

Кокс, активный в катализе реакции превращения метанола и диметилового эфира (ДМЭ) в олефин ("MTO E DTO"), описан в статье Chen D. et al., "The Role of Coke Deposition in the Conversion of Methanol to Olefins over SAPO-34" ("Роль осаждения кокса в превращении метанола в олефины над SAPO-34"), "Catalyst Deactivation" ("Дезактивация катализатора") (1997), Bartholomew C. H. and G. A. Fuentes Eds., Elsevier Science B.V., pp. 159-166. Однако в указанной статье не делается никаких предположений относительно возможности того, что указанный кокс может быть активным катализатором также в реакции дегидратации алкенолов с образованием 1,3-бутадиена.

Поэтому заявители наметили решить проблему нахождения катализатора, содержащего кокс, который можно было бы предпочтительно использовать в способе получения диенов, в частности сопряженных диенов, особенно 1,3-бутадиена и еще более конкретно био-1,3-бутадиена, путем 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 биосинтетических процессов, обычно известного как биоалкенол.

В настоящее время заявители обнаружили катализатор, содержащий кокс, причем указанный кокс при анализе инфракрасной спектроскопией диффузного отражения ("инфракрасная спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье" - DRIFTS) имеет по меньшей мере два пика в определенном диапазоне длин волн, который может быть преимущественно использован в способе получения диенов. В частности, указанный катализатор, содержащий кокс, может быть преимущественно использован в способе получения диенов, в частности сопряженных диенов, более конкретно 1,3-бутадиена и еще более конкретно био-1,3-бутадиена, 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 биосинтетических процессов, обычно известного как био-алкенол. Кроме того, указанный катализатор, содержащий кокс, способен обеспечить получение 1,3-бутадиена с высоким выходом и селективностью.

Соответственно, предметом данного изобретения является катализатор, содержащий кокс, характеризующийся тем, что указанный кокс, при анализе методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения ("инфракрасная спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье" - DRIFTS), имеющий по меньшей мере два пика на длине волны, находящейся между 1450 см^{-1} и 1700 см^{-1} .

Анализ методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения ("инфракрасная спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье" - DRIFTS) проводили так, как описано в следующих примерах.

Для целей данного описания и последующих пунктов формулы изобретения определения числовых интервалов всегда включают крайние значения, если не указано иное.

Для целей данного описания и последующих пунктов формулы изобретения термин "включающий" включает также термины "который по существу состоит из" или "который состоит из".

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения указанный катализатор, содержащий кокс, может содержать по меньшей мере одно соединение, выбранное, например, из: оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), силиката алюминия, алюмосиликатов ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), оксидов алюминия, цеолитов, оксидов металлов (например, оксида лантана, оксида циркония, оксида вольфрама, оксида таллия, оксида магния, оксида цинка, оксида серебра); предпочтительно выбранное из алюмосиликатов ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).

В соответствии с другим предпочтительным воплощением изобретения указанный катализатор, содержащий кокс, может содержать:

(a) от 2% по массе до 30% по массе, предпочтительно от 6% по массе до 20% по массе кокса в расчете на общую массу указанного катализатора;

(b) от 70% по массе до 98% по массе, предпочтительно от 80% по массе до 94% по массе, в расчете на общую массу указанного катализатора, по меньшей мере одного соединения, выбранного, например, из: оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), силиката алюминия, алюмосиликатов ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), оксидов алюминия, цеолитов, оксидов металлов (например, оксида лантана, оксида циркония, оксида вольфрама, оксида таллия, оксида магния, оксида цинка, оксида серебра); предпочтительно выбранного из алюмосиликатов ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$);

причем сумма (a)+(b) равна 100.

Для целей данного изобретения указанный катализатор, содержащий кокс, может содержать связующие вещества, такие как, например, оксид алюминия, диоксид кремния и/или возможно быть нанесенным на инертных носителях, таких как, например, пемза, графит, диоксид кремния.

Для целей данного описания и последующих пунктов формулы изобретения термин "цеолиты" следует рассматривать в его самом широком значении, то есть он также включает общеизвестные материа-

лы, такие как, например, "цеолитоподобные"; "цеотип"; цеолиты, модифицированные фосфором или металлами, такими как, например, натрий, калий, бор, или металлом лантаноидного ряда; и тому подобное.

Катализатор согласно изобретению, содержащий кокс, может быть получен в результате реакции каталитической дегидратации по меньшей мере одного алкенола, предпочтительно 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH) и 2-бутен-1-ола (2-Bu-1-OH), с получением диенов, предпочтительно с получением 1,3-бутадиена. Фактически, кокс, содержащийся в указанном катализаторе, является побочным продуктом, который образуется в ходе указанной реакции дегидратации.

Поэтому еще одним предметом данного 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 катализатора, содержащего кокс, характеризующийся тем, что указанный кокс, при анализе методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения ("инфракрасная спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье" - DRIFT), имеет по меньшей мере два пика на длине волны, находящейся между 1450 см⁻¹ и 1700 см⁻¹.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения указанный алкенол, линейный или разветвленный, 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, еще более предпочтительно равным 4.

Конкретными примерами алкенолов, которые особенно полезны для целей данного 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-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 соответствии с другим предпочтительным воплощением изобретения указанный алкенол имеет число атомов углерода, равное 4, и, следовательно, представляет собой бутенол.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением изобретения указанный бутенол может быть выбран из 2-бутен-1-ола (кротиловый спирт) (2-Bu-1-OH), 3-бутен-2-ола (метил-винил-карбинол) (3-Bu-2-OH), 3-бутен-1-ола (аллилкарбинол) (3-Bu-1-OH) или их смесей, и еще более предпочтительно из 2-бутен-1-ола (2-Bu-1-OH), 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH) или их смесей.

Следует отметить, когда алкенол может существовать в различных энантиомерных или стереоизомерных формах, подразумевается, что способ согласно изобретению может быть осуществлен с любым из этих типов, как в очищенной форме, так и в смеси.

Например, в вышеуказанном способе можно эквивалентно использовать E изомер (транс) 2-бутен-1-ола (2-Bu-1-OH), Z изомер (цис) 2-бутен-1-ола (2-Bu-1-OH) или смесь указанных двух изомеров. Аналогичным образом, в вышеупомянутом способе могут быть использованы (R) энантиомер 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH), (S) энантиомер 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH) или рацемическая смесь указанных двух энантиомеров.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения указанный алкенол, имеющий число атомов углерода больше или равное 4, может быть получен непосредственно из биосинтетических процессов или посредством процессов каталитической дегидратации по меньшей мере одного диола.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения, когда указанный алкенол имеет число атомов углерода, равное 4, и, следовательно, является бутенолом, указанный бутенол может быть получен посредством каталитической дегидратации бутандиола, предпочтительно 1,3-бутандиола, в присутствии катализатора на основе оксида церия, причем указанный катализатор на основе оксида церия получают путем осаждения, в присутствии по меньшей мере одного основания, по меньшей мере одного соединения, содержащего церий. Более подробную информацию, относящуюся к указанному процессу, можно найти, например, в международной патентной заявке WO 2015/173780, поданной на имя одного из заявителей и включенной в настоящий документ в справочных целях.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения указанный диол, предпочтительно бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол может происходить из ферментации сахаров, предпочтительно из ферментации сахаров, полученных из биомассы.

Для целей данного описания и следующих пунктов формулы изобретения термин "биомасса" указывает на любой органический материал растительного происхождения, который включает: продукты, полученные в сельском хозяйстве, такие как, например, растения и части растений гваюлы, чертополоха, кукурузы, сои, хлопка, льна, рапса, сахарного тростника, пальмы, включая обрезки, остатки и отходы, полученные из указанных продуктов или в результате их переработки; продукты, полученные из сельскохозяйственных культур видов растений, специально культивируемых для использования энергии,

таких как, например, мискантус, просо, тростник обыкновенный, включая обрезки, остатки и отходы, полученные из указанных продуктов или их переработки; продукты, полученные в результате лесопользования или лесного хозяйства, включая обрезки, остатки и отходы, полученные из указанных продуктов или их переработки; отходы агропродовольственной продукции, предназначенной для питания человека или для животноводства; остатки из бумажной промышленности; отходы из раздельного сбора твердых городских отходов, такие как, например, обрезки фруктов и овощей, бумага.

В соответствии с особенно предпочтительным воплощением изобретения указанный диол, предпочтительно бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол получают путем ферментации сахаров, полученных из биомассы гваюлы и/или чертополоха, включая обрезки, остатки и отходы, полученные из гваюлы и/или чертополоха или из их переработки. Еще более предпочтительно, указанный диол, предпочтительно бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол, получают путем ферментации сахаров, полученных из биомассы гваюлы, включая обрезки, остатки и отходы, полученные из гваюлы или в результате ее переработки.

С целью получения вышеупомянутых сахаров указанная биомасса может быть подвергнута физической обработке (например, экструзии, "паровому взрыву" и т.п.) и/или химическому гидролизу и/или ферментативному гидролизу, с получением смесей углеводов, ароматических соединений и других продуктов, которые получают 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, фруктозу, которые используют в ферментации. Процессы, связанные с производством сахаров из биомассы, в частности сахаров из лигноцеллюлозной биомассы, описаны в уровне техники, таком как, например, в международной патентной заявке WO 2015/087254 на имя одного из заявителей, и включены в настоящий документ для справочных целей.

Другие биотехнологические процессы получения био-1,3-бутандиола, начиная с возобновляемых источников, описаны, например, в американском патенте US 9017983, а также в американских патентных заявках US 2012/0329113 и US 2013/0109064.

Когда диол, предпочтительно бутандиол, более предпочтительно 1,3-бутандиол, получают в результате биосинтетических процессов, например, путем ферментации сахаров, как описано выше, указанный диол обычно получают в виде водной смеси. Прежде чем приступить к каталитической дегидратации диола, которая приводит к получению соответствующего алкенола, можно подвергнуть вышеупомянутую водную смесь, содержащую указанный диол, полученный в результате биосинтетических процессов, общеизвестным процессам разделения, таким как, например, полная или частичная отгонка воды и диола, содержащихся в указанной смеси. Фактически, указанная водная смесь после фильтрации и деионизации может быть предпочтительно использована как таковая в процессе каталитической дегидратации, что приводит к получению соответствующего алкенола без необходимости подвергать его дорогостоящим процессам удаления воды или в любом случае ограничивая такое удаление.

В свою очередь, алкенол можно получить в виде водной смеси.

Указанную водную смесь можно подвергнуть дистилляции для извлечения алкенола, чистого или в виде азеотропа с водой, или использовать как таковую.

Например, каталитическая дегидратация 1,3-бутандиола приводит к получению смеси бутенолов [2-бутен-1-ол (2-Bu-1-OH), 3-бутен-2-ол (3-Bu-2-OH), 3-бутен-1-ол (3-Bu-1-OH)], которые могут быть отделены путем дистилляции в виде минимальных азеотропов с водой. Азеотропные смеси бутенолов могут быть использованы как таковые, смешаны друг с другом или смешаны с добавленными бутенолами, в смеси или по отдельности, или с добавлением воды, для того чтобы их можно было использовать в способе каталитической дегидратации согласно изобретению для получения 1,3-бутадиена.

В соответствии с воплощением изобретения, в вышеупомянутом способе получения диена указанный алкенол, имеющий число атомов углерода больше или равное 4, может быть смешан с разбавителем, который может быть выбран, например, из инертного газа, такого как, например, азот (N₂), аргон (Ar), предпочтительно N₂; или он может быть смешан с соединением, имеющим температуру кипения, составляющую от 25°C до 150°C в нормальных условиях и, предпочтительно, температуру кипения, составляющую от 50°C до 125°C в нормальных условиях, и температуру плавления меньше или равную 20°C в нормальных условиях, которое может быть выбрано, например, из воды, тетрагидрофурана, циклогексана, бензола или их смесей. Азот (N₂) и вода являются предпочтительными, и вода особенно предпочтительна.

Важно отметить, что указанная вода может быть остаточной водой, полученной из биосинтетического процесса, используемого для получения указанного по меньшей мере одного алкенола.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения указанный способ получения диена может быть осуществлен, в случае, когда разбавитель выбран из инертных газов, при молярном соотношении между разбавителем и алкенолом (или алкенолами) более 0,3, предпочтительно составляющем от 0,5 до 2.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения указанный способ получения диена может быть осуществлен, в случае, если разбавитель выбран из соединений, имеющих температуру кипения, составляющую от 25°C до 150°C в нормальных условиях, предпочтительно составляющую от

50°C до 125°C в нормальных условиях, и температуру плавления меньше или равную 20°C в нормальных условиях, при молярном соотношении между разбавителем и алкенолом (или алкенолами), составляющем от 0,01 до 100, предпочтительно составляющем от 0,1 до 50, более предпочтительно составляющем от 1 до 10.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения указанный способ получения диена может быть осуществлен при температуре, составляющей от 250°C до 500°C, предпочтительно составляющей от 280°C до 450°C.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения указанный способ получения диена может быть осуществлен при давлении, составляющем от 5 кПа до 5000 кПа, предпочтительно составляющем от 30 кПа до 350 кПа, более предпочтительно составляющем от 80 кПа до 250 кПа.

Способ получения диена согласно изобретению можно осуществлять в газовой фазе или в смешанной жидкой/газовой фазе.

В соответствии с воплощением изобретения вышеупомянутый способ получения диена осуществляют в газовой фазе.

Указанный способ получения диена может быть осуществлен в реакторе любого типа, предпочтительно в реакторе с неподвижным слоем, в реакторе с подвижным слоем или в реакторе с псевдооживленным слоем.

В соответствии с воплощением настоящего изобретения указанный способ получения диена может быть осуществлен в реакторе с неподвижным слоем.

В случае, когда используют реактор с неподвижным слоем, катализатор, содержащий кокс, может быть разделен на различные слои.

Компоновка реактора может включать рециркуляцию части реакционных выходящих потоков или каталитического материала в конфигурации реактора с "рециркуляцией".

В соответствии с альтернативным воплощением изобретения, когда способ получения диена осуществляют в смешанной жидкой/газовой фазе, может быть использован реактор с перемешиваемым резервуаром с непрерывным потоком (CSTR), содержащий катализатор, содержащий кокс, в виде дисперсии.

Важно отметить, что когда в способе получения диена, представляющего собой предмет изобретения, используют по меньшей мере один алкенол, который получен из каталитической дегидратации по меньшей мере одного диола, однако последний также получен, то дегидратация указанного по меньшей мере одного диола для получения по меньшей мере одного алкенола и последующая дегидратация указанного по меньшей мере одного алкенола для получения диена могут быть осуществлены:

в одном реакторе или в разных реакторах, и предпочтительно в разных реакторах; непрерывно или периодически, и предпочтительно непрерывно.

Способ получения диена согласно изобретению можно осуществлять непрерывно также в конфигурации реактора, которая предусматривает по меньшей мере два реактора, соединенных параллельно, предпочтительно два реактора с неподвижным слоем, соединенных параллельно, при этом, когда работает один реактор, в другом реакторе катализатор, содержащий кокс, может быть регенерирован.

Когда процесс получения диена осуществляют непрерывно, объемная скорость WHSV ("массовая часовая объемная скорость"), то есть соотношение между количеством по массе реагента, подаваемого в реактор, и количеством по массе катализатора, содержащего кокс, в самом реакторе может составлять от $0,5 \text{ ч}^{-1}$ до 10 ч^{-1} , предпочтительно может составлять от 1 ч^{-1} до 5 ч^{-1} .

Время контакта (τ), рассчитанное как отношение между объемом катализатора, содержащего кокс, загруженным в реактор дегидратации, и объемной скоростью подачи в условиях реакции предпочтительно составляет от 0,01 с до 10 с, более предпочтительно составляет от 0,05 с до 8 с, еще более предпочтительно составляет от 0,1 с до 4 с.

Как упоминалось выше, катализатор, содержащий кокс, - предмет данного изобретения - может быть получен в результате реакции каталитической дегидратации по меньшей мере одного алкенола, предпочтительно 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH) и 2-бутен-1-ола (2-Bu-1-OH).

Таким образом, еще одним предметом данного изобретения является способ получения катализатора, содержащего кокс, характеризующийся тем, что указанный кокс, при анализе инфракрасной спектроскопией диффузного отражения ("инфракрасная спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье" - DRIFTS), имеет по меньшей мере два пика на длине волны, находящейся между 1450 см^{-1} и 1700 см^{-1} , при этом указанный способ включает дегидратацию смеси алкенолов, содержащей 3-бутен-2-ол (3-Bu-2-OH) и 2-бутен-1-ол (2-Bu-1-OH), в присутствии по меньшей мере одного соединения, выбранного из: оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), силиката алюминия, алюмосиликатов ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), оксидов алюминия, цеолитов, оксидов металлов (например, оксида лантана, оксида циркония, оксида вольфрама, оксида таллия, оксида магния, оксида цинка, оксида серебра), предпочтительно выбранного из алюмосиликатов ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), причем указанный способ осуществляют при температуре, составляющей от 250°C до 500°C, предпочтительно составляющей от 280°C до 450°C в течение времени, составляющего от 2 до 10 ч, предпочтительно от 2,5 до 9 ч.

Следует отметить, что условия выполнения вышеуказанного способа получения катализатора, со-

держашего кокс, конкретно не указанные, например, объемная скорость WHSV ("массовая часовая объемная скорость"), время контакта (τ), типы реакторов и т.д., являются такими же, как описанные выше в случае способа получения диена, представляющего собой еще один предмет данного изобретения.

Следует отметить, что с целью демонстрации наличия вышеуказанных пиков, в следующем примере три катализатора, содержащие кокс, полученные путем дегидратации отдельных бутенолов, то есть 2-бутен-1-ола (2-Bu-1-OH), 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH), 3-бутен-1-ола (3-Bu-1-OH), подвергали анализу методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения ("инфракрасная спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье" - DRIFTS).

С целью применения данного изобретения на практике и более четкой его иллюстрации, ниже приведены некоторые не ограничивающие примеры.

Пример 1.

(i) Приготовление смеси сырых бутенолов.

Для этой цели приготовили смесь 1,3-бутандиола (1,3-БДО), имеющую массовое содержание, равное 83% 1,3-бутандиола (1,3-БДО) и 17% воды (смесь 1), соответственно, которую затем использовали для реакции дегидратации.

Реактор, в котором проводили указанную реакцию дегидратации, содержал трубчатый элемент из нержавеющей стали AISI 304 высотой (h), равной 260 мм, и внутренним диаметром (Φ), равным 10 мм, перед которым был расположен и соединен с ним испаритель, причем оба снабжены электрическим нагревом. В отличие от этого выход из реактора был соединен с первым конденсатором, соединенным с приемной колбой и работающим при 15°C, с целью обеспечения выделения продуктов, полученных в результате первой реакции дегидратации, в виде жидкости при комнатной температуре (25°C) в указанной приемной колбе. Указанная приемная колба, в свою очередь, была соединена с системой отбора проб, включающей стальной цилиндр объемом (V), равным 300 мл, и снабженной на обоих концах запорными клапанами. Пары/газы, полученные в результате первой реакции дегидратации и возможно не конденсированные в описанной выше системе, могут дополнительно протекать через вышеупомянутый стальной цилиндр, подключенный в свою очередь к объемному измерителю, который, следовательно, измеряет их количество.

Полученные продукты, как в виде жидкости, так и в виде пара/газа, были характеризованы с помощью газовой хроматографии, используя:

для продуктов в жидком виде - газовый хроматограф Thermo Trace, снабженный FID (пламенно-ионизационным) детектором и колонкой AQUA WAX (Grace, длина 30 м x внутренний диаметр 0,53 мм x толщина пленки 1,0 мкм);

для изделий в газообразном виде - газовый хроматограф 490 micro GC Varian/Agilent с четырьмя каналами, снабженными следующими колонками: Pora Plot Q длиной 10 м, MolSieve 5 Å длиной 4 м, Al₂O₃ длиной 10 м с функцией "обратной промывки", CPSil-19 CB длиной 7,5 м.

Катализатором, используемым в указанной реакции дегидратации, был материал на основе оксида церия (CeO₂) в гранулах размером от 0,5 мм до 1 мм, и он был загружен в вышеупомянутый реактор в количестве, равном 10 г (3,5 мл). Указанный катализатор получали в соответствии с лабораторной процедурой, описанной ниже.

С этой целью 500 г коммерческого водного раствора примерно 30% гидроксида аммония (NH₄OH), (28%-30% реагента Aldrich на основе NH₃) добавляли в первый 3-литровый стакан, снабженный лопаткой полукруглой мешалки из тефлона, с 500 г воды, и вводили электрод для измерения pH [стеклянный электрод Metrohm для измерения pH (6.0248.030), соединенный с измерителем Metrohm 780 pH]. Во втором 2-литровом стакане, снабженном магнитной якорной мешалкой, готовили раствор 100 г гексагидрата нитрата церия (99% Aldrich) в 1000 г воды; затем гексагидрат нитрата церия растворяли путем энергичного перемешивания при комнатной температуре (25°C). Полученный раствор вводили в капельную воронку и подавали по каплям в течение 2 ч в раствор гидроксида аммония, описанный выше, содержащийся в 3-литровом стакане, с постоянным энергичным перемешиванием. Величина pH полученной суспензии была равна 10,2. Твердое вещество в суспензии фильтровали, промывали 2 л воды, а затем сушили в печи при 120°C в течение 2 ч. Синтез повторяли до тех пор, пока не было получено 2000 г твердого вещества.

1270 г полученного таким образом твердого вещества, подвергнутого просеиванию при ячейках 0,125 мм, помещали в экструдер, в который также добавляли 175,9 г 25% раствора гидроксида аммония (NH₄OH) (полученного путем разбавления раствора, содержащего 28%-30% реагента Aldrich на основе NH₃) с использованием перистальтического насоса Watson Marlow, установленного на 5 об/мин. После указанного добавления также добавляли 158 г деминерализованной воды, что обеспечивало правильную консистенцию для экструзии. "Гранулы", полученные на выходе из экструдера, сушили на воздухе, и после этого порцию в 100 г прокаливали при 800°C с подъемом 1°C/мин до 800°C с последующей изотермой температуры в течение 6 ч. Прокаленное твердое вещество гранулировали и просеивали, и фракцию гранул размером от 0,5 мм до 1 мм использовали в качестве катализатора.

Указанную реакцию дегидратации затем проводили путем подачи смеси 1, сначала в вышеуказан-

ный испаритель, предварительно нагретый до температуры 250°C, и после этого в вышеуказанный трубчатый реактор, предварительно нагретый таким образом, чтобы его внутренняя температура во время реакции дегидратации была равна 400°C. И испаритель, и реактор поддерживали при атмосферном давлении (0,1 МПа, 1 бар).

Скорость потока смеси 1, подаваемой в испаритель, была равна 100 г/ч, тогда как скорость потока в реактор, выраженная как WHSV, была равна 10 ч⁻¹.

Испытание проводили в течение достаточного времени для сбора подходящего количества сырого продукта.

(ii) Очистка сырых бутенолов.

Смесь сырых бутенолов, полученную, как описано выше, подвергали первой очистке, посредством дистилляции, с целью удаления непрореагировавшего 1,3-бутандиола (1,3-БДО). Следует отметить, что бутенолы, присутствующие в указанной смеси, образуют с водой азеотропные смеси, для которых невозможно путем простой дистилляции отделить их от воды, чтобы получить их в чистом виде.

Дистилляцию проводили при атмосферном давлении, добавляя к указанной смеси, содержащейся в перегонном кубе, 3,5-ди-трет-4-бутилгидрокситолуол (БГТ) таким образом, чтобы его концентрация в указанной смеси была равна примерно 200 частей на миллион. Указанную дистилляцию проводили с использованием колонны Олдершоу, имеющей 40 тарелок (2 секции с 20 тарелками), путем загрузки указанной смеси в перегонный куб одной подачей и отбора различных проб головной фракции на основе зарегистрированных температур, постепенно концентрируя в перегонном кубе более тяжелые компоненты. Условия дистилляции (коэффициент дефлегмации, мощность нагрева перегонного куба, количество отобранного дистиллята) варьировали в зависимости от температуры кипения разделяемых молекул и зарегистрированных температур головной фракции.

Условия дистилляции приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия дистилляции алкенолов при атмосферном давлении			
	ΔТ перегон. куб	ΔТ голов. фр.	КД ⁽¹⁾
	(°C)	(°C)	
Загрузка	-	-	-
Фракция 1	101,3 – 103,0	56,0 – 84,5	100
Фракция 2	103,1 – 104,3	85,0 – 86,8	100 - 30
Фракция 3	104,9 – 133,6	86,4 – 87,1	30
Фракция 4	114,6 – 152,3	87,1 – 94,4	30 - 40
Фракция 5	154,3 – 167,9	93,6 – 119,4	40 - 60
Фракция 6	169,2 – 208,6	120,1 – 121,2	60 - 70
Фракция 7	208,6 – 210,8	121,2 – 130,1	70
Перегонный куб	-	-	-

(1): коэффициент дефлегмации. В частности:

фракция 1 (примерно до 84°C) соответствует самой легкой части, подлежащей удалению;

фракция 2 и фракция 3 соответствуют азеотропу при T=86,5°C - 87°C между алкенолом с самой низкой температурой кипения, то есть 3-бутен-2-олом (метилвинилкарбинолом) (3-Bu-2-OH) и водой (причем указанный азеотроп имеет состав: 73% по массе 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH) и 27% по массе воды);

в фракции 4 также начинают перегоняться 2-бутен-1-ол (кротилловый спирт в цис- и транс-формах) (2-Bu-1-OH) и небольшая часть 3-бутен-1-ола (аллилкарбинола) (3-Bu-1-OH) вместе с 35% по массе воды;

в фракции 5 выходит вода и, следовательно, температура повышается примерно до 120°C;

фракция 6 и фракция 7 соответствуют 2-бутен-1-олу (кротилловому спирту) (2-Bu-1-OH) при содержании 95% - 97%.

Фракции, содержащие бутенолы, объединяли в одну фракцию, представляющую собой смесь, используемую для получения катализатора, содержащего кокс, согласно данному изобретению. Состав описан в табл. 2.

Таблица 2

Вода	37,0%
Легкие соединения ⁽¹⁾	0,1%
2-Bu-1-OH+3-Bu-2-OH	60,3%
3-Bu-1-OH	0,2%
Соединения со средней температурой кипения ⁽²⁾	2,2%
Тяжелые соединения ⁽³⁾	0,2%

(1): самые легкие соединения бутенола с низкой температурой кипения, то есть 3-бутен-2-ол (3-Bu-2-OH) ($T_{кип}=97^{\circ}\text{C}$);

(2): самые легкие соединения бутенола с высокой температурой кипения, то есть 2-бутен-1-ол (2-Bu-1-OH) ($T_{кип}=121,5^{\circ}\text{C}$); более тяжелые, чем алкенол с низкой температурой кипения, то есть 3-бутен-2-ол (3-Bu-2-OH) ($T_{кип}=97^{\circ}\text{C}$), исключая 1,3-бутадиен (1,3-БД) [включает 3-бутен-1-ол (3-Bu-1-OH) со средней температурой кипения ($T_{кип}=113,5$)];

(3): более тяжелые соединения бутенола с высокой температурой кипения, то есть 2-бутен-1-ол (2-Bu-1-OH) ($T_{кип}=121,5^{\circ}\text{C}$).

Пример 2.

Получение катализатора, содержащего кокс, и производство 1,3-бутадиена (1,3-БД).

Первое испытание проводили путем подачи смеси бутенолов, полученной, как описано в примере 1 и представлено в таблице 2, в трубчатый реактор с неподвижным слоем - PFR ("Plug Flow Reactor", реактор идеального вытеснения), изготовленный из нержавеющей стали AISI 316L, длиной, равной 400 мм, и диаметром, равным 9,65 мм, загруженный 0,6 г алюмосиликата, содержащего 3,8% Al и полученного, как описано ниже.

7,55 г три-втор-бутоксид алюминия (Aldrich) в качестве предшественника оксида алюминия (Al_2O_3) было введено в первую круглодонную колбу объемом 500 мл, и 50,02 г ортокремниевой кислоты (Aldrich, <20 меш) в качестве предшественника диоксида кремния (SiO_2) были введены во вторую круглодонную колбу объемом 500 мл с 250,02 г деминерализованной воды. Полученную суспензию ортокремниевой кислоты медленно добавляли (10 мин) в указанную первую круглодонную колбу, содержащую три-втор-бутоксид алюминия, и полученную смесь выдерживали при 90°C в течение примерно 1 ч при энергичном перемешивании (500 об/мин). После охлаждения до комнатной температуры (25°C) полученную суспензию фильтровали, и полученное твердое вещество промывали 5 л деминерализованной воды, сушили при 120°C в течение одной ночи и затем прокачивали при 500°C в течение 5 ч, с получением бесцветного порошка (47,95 г) (определяемого как "активная фаза").

Часть вышеупомянутой "активной фазы", 40,42 г, смешивали с 24,43 г псевдобемита Versal™ V-250 (UOP), в качестве предшественника оксида алюминия (Al_2O_3) в связующем веществе, и 302 мл 4% раствора уксусной кислоты в стакане объемом 800 мл. Полученную смесь выдерживали при перемешивании при 60°C в течение 2 ч. Затем стакан переносили на нагревательную пластину и при энергичном перемешивании смесь нагревали в течение ночи до 150°C до высыхания. Полученное твердое вещество затем прокачивали при 550°C в течение 5 ч, получая 60,45 г бесцветного продукта, который механически гранулировали, и фракцию гранул размерами в диапазоне от 0,1 мм до 1,0 мм использовали в качестве катализатора дегидратации в указанном трубчатом реакторе.

Катализатор, приготовленный, как описано выше (0,6 г), вводили в реактор с использованием кварцевой ваты в качестве опоры для гранул таким образом, чтобы они были расположены в изотермической области реактора. Реактор был установлен в конфигурации с нисходящим потоком.

Катализатор предварительно обрабатывали *in situ* при 300°C в потоке азота (N_2).

Подачу вышеупомянутой смеси бутенолов осуществляли из верхней части реактора, при атмосферном давлении (0,1 МПа), путем испарения, с тем чтобы дать реагентам возможность достичь температуры реакции до вступления в контакт с катализатором, с помощью инфузионного насоса и насоса Гамильтона объемом 5 мл, соединенного с нагретой стальной линией, и с последующей подачей в реактор, в потоке азота (N_2): общая объемная скорость потока была равна 28 мл/мин, из которых 2% по объему составила указанная смесь бутенолов. Указанный реактор нагревали до температуры 300°C с помощью электрической печи, и температуру контролировали с помощью встроенной термопары, подключенной к регулятору температуры электрической печи, и второй осевой термопары, помещенной внутрь указанного трубчатого реактора, которая показывает реальную температуру каталитического слоя и была выбрана в качестве эталонной температуры.

Температуру трубчатого реактора поддерживали на уровне 300°C , как описано выше, и время контакта (τ) было равно 0,67 с.

После реактора полученные продукты были отобраны онлайн в газовом хроматографе (ГХ) для анализа. Оперативный анализ газов проводили с помощью газового хроматографа Agilent HP6890 (GC), снабженного двумя капиллярными колонками: колонкой HP-5 ("сшитый" 5% фенилметилсилоксан) длиной 50 м, диаметром 0,2 мм, пленкой 0,33 мкм, соединенной с пламенно-ионизационным детектором

(ПВД), и колонкой HP-Plot-Q ("сшитый" полистирол-дивинилбензол) длиной 30 м, диаметр 0,32 мм, пленка 20 мкм, подключенная к детектору теплопроводности (ДТП). Носителем, используемым в обеих колонках, был гелий с скоростью потока, равной 0,8 мл/мин (колонка HP-5) и равной 3,5 мл/мин (колонка HP-Plot-Q).

Результаты показаны на фиг. 1 [на оси ординат показаны конверсия и выход в процентах (%); на оси абсцисс показано время реакции в часах (ч)].

Уровни каталитической эффективности, показанные на фиг. 1, выражены путем расчета конверсии алкенолов ($C_{алк.}$), селективности по 1,3-бутадиену ($S_{1,3-БД}$) и выхода 1,3-бутадиена ($R_{1,3-БД}$) в соответствии с формулами, представленными ниже:

$$C_{алк.} = \frac{(moli_{алк.})_{вх} - (moli_{алк.})_{вых}}{(moli_{алк.})_{вх}} \times 100$$

$$S_{1,3-БД} = \frac{moli_{1,3-БД}}{(moli_{алк.})_{вх} - (moli_{алк.})_{вых}} \times 100$$

$$R_{1,3-БД} = \frac{C_{алк.} \times S_{1,3-БД}}{100}$$

где:

- $moli_{алк.}$ = моли алкенолов [имеется в виду 3-бутен-2-ол (3-Bu-2-OH) и 2-бутен-1-ол (2-Bu-1-OH)];
- $(moli_{алк.})_{вх}$ = моли алкенолов на входе;
- $(moli_{алк.})_{вых}$ = моли алкенолов на выходе;
- $moli_{1,3-БД}$ = моли произведенного 1,3-бутадиена (1,3-БД).

Из данных, представленных на фиг. 1, можно сделать вывод, что выход 1,3-бутадиена (Y 1,3БД) начинается с начального значения около 47%, устанавливаясь через 4 ч на примерно 70%. Через 4 ч выход 1,3-бутадиена (Y 1,3БД) продолжает медленно увеличиваться до стабилизации на среднем значении 80% через 10 ч. На фиг. 1 также показана тенденция потери углерода (потери C), которая представляет собой показатель кокса, который постепенно образуется на катализаторе. На фиг. 1:

- X 2-Bu-1-OH относится к конверсии 2-бутен-1-ола (2-Bu-1-OH);
- X 3-Bu-2-OH относится к конверсии 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH);
- X 3-Bu-1-OH относится к конверсии 3-бутен-1-ола (3-Bu-1-OH).

С целью лучшего освещения роли кокса в повышении выхода вышеупомянутый пример 1 повторяли 3 раза, прерывая реакцию через 3 ч, 8 ч и 20 ч. Катализаторы, выгруженные из реактора в указанное время, подвергали термогравиметрическому анализу (ТГА) на воздухе для расчета количества адсорбированного кокса. Указанный анализ проводили с использованием прибора SDT Q 600 (TA Instruments), загружая 15 мг катализатора, в потоке воздуха (100 мл/мин) и с температурным подъемом (10°C/мин до 900°C и последующая изотерма при 900°C в течение 5 мин) таким образом, чтобы количественно оценить присутствующие органические остатки. Результаты показаны на фиг. 2 [на оси ординат показаны потери массы в процентах (%); на оси абсцисс показана температура в градусах Цельсия (°C)]. Из фиг. 2, рассматривая потерю массы, связанную с присутствием кокса (температуры выше 380°C), можно сделать вывод о том, что в первые 3 ч происходит быстрое образование кокса (потеря массы на 5%): этому временному интервалу соответствует самое быстрое возрастание выхода вплоть до предварительно урегулированных значений (как показано на фиг. 1). Две другие кривые ТГА показывают, что при значениях более 3 ч кокс продолжает формироваться, но медленнее: этому условию соответствует расчет при максимальных значениях выхода (как показано на фиг. 1), который происходит медленно до 10 ч до полной стабилизации.

Пример 3.

С целью проверки того, какой тип катализатора содержит кокс, активный в катализе, повторяли пример 2, но вместо использования смеси бутенолов использовали отдельные изомеры, подаваемые отдельно, то есть 3-бутен-2-ол (3-Bu-2-OH), 2-бутен-1-ол (2-Bu-1-OH) и 3-бутен-1-ол (3-Bu-1-OH). Используемые условия были такими же, как и в примере 2. Из этих опытов можно сделать вывод о том, что как 3-бутен-2-ол (3-Bu-2-OH) [фиг. 3, в котором на оси ординат указаны конверсия и выход в процентах (%) и на оси абсцисс указано время в часах (ч)], так и 2-бутен-1-ол (2-Bu-1-OH) [фиг. 4, в котором на оси ординат указаны конверсия и выход в процентах (%) и на оси абсцисс указано время в часах (ч)], имеют профиль выхода, аналогичный профилю смеси бутенолов, используемой в примере 2, как показано на фиг. 1 (быстрое увеличение выхода между 0 и 3 часами, а затем дальнейшее увеличение до установления на максимальных значениях через 10 ч).

Поведение 3-бутен-1-ола (3-Bu-1-OH) совершенно иное [фиг. 5, в котором на оси ординат указаны конверсия и выход в процентах (%) и на оси абсцисс указано время в часах (ч)], и из него в основном получают пропилен (с выходом 40%-50%) и большое количество кокса (потеря C). На фиг. 3:

- X 3-Bu-2-OH относится к конверсии 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH);
- Потеря C относится к тенденции "потери углерода". На фиг. 4:

- X 2-Bu-1-OH относится к конверсии 2-бутен-1-ола (2-Bu-1-OH);
- Потеря C относится к тенденции "потери углерода". На фиг. 5:
- X 3-Bu-1-OH относится к конверсии 3-бутен-1-ола (3-Bu-1-OH). Катализаторы, содержащие кокс, образованный тремя изомерами, подвергали анализу методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения ("инфракрасная спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье" - DRIFTS), проведенной следующим образом.

Для этой цели были приготовлены три образца свежего катализатора (то есть 0,6 г алюмосиликата, содержащего 3,8% ди-Al), работающие в соответствии с описанным в примере 2. Каждый образец разбавляли бромидом калия (KBr) в соотношении 1:10, обрабатывали при 450°C в гелии (He) в течение 20 мин и затем охлаждали до 50°C; затем на образец вводили "одиночный импульс" реагента, то есть изомера 3-бутен-2-ол (3-Bu-2-OH) (первый образец), 2-бутен-1-ол (2-Bu-1-OH) (второй образец) и 3-бутен-1-ол (3-Bu-1-OH) (третий образец) и затем, после этого, температуру повышали, и регистрировали спектр при 300°C. Вышеуказанный анализ проводили с использованием спектрофотомера FT-IR Bruker Vertex 70, снабженного ячейкой Pike DiffusIR и детектором МСТ; спектры регистрировали и обрабатывали с использованием обработки данных, полученных с помощью программного обеспечения OPUS. Параметры анализа были следующими:

- интервал сканирования: 4000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} ;
- количество сканирований на образец: 32;
- фон: спектр регистрируют путем размещения исходного катализатора (без кокса) в корпусе приставки;
- спектральное разрешение: 4 cm^{-1} ;
- регулировка зеркал: 3,5 мм (зеркала приставки DRIFTS были выровнены таким образом, чтобы детектор прибора мог обнаружить максимальное поглощение).

Полученные результаты показаны на фиг. 6, на котором на оси ординат указано поглощение в единицах удельного поглощения (оптической плотности); на оси абсцисс указано волновое число в cm^{-1} . Из спектра, показанного на фиг. 6, можно сделать вывод, что эффективно в случае двух изомеров, которые в основном образуют 1,3-бутадиен (1,3-БД), т.е. 3-бутен-2-ол (3-Bu-2-OH) (первый образец - указан на фиг. 6 как 3But2ol) и 2-бутен-1-ол (2-Bu-1-OH) (второй образец - указан на фиг. 6 как 2But1ol), кокс полученного катализатора, содержащего кокс, имеет две характеристические полосы при 1465 cm^{-1} и 1573 cm^{-1} , в то время как изомер 3-бутен-1-ол (3-Bu-1-OH) (третий образец - указан на фиг. 6 как 3But1ol) (который приводит к образованию пропилена и кокса, как указано на фиг. 5) имеет полосу при 1650 cm^{-1} , подтверждающую разную природу двух типов кокса. Указанные полосы относятся к деформации растяжения C=C и C-H ароматического типа ("коксовые полосы"), как сообщается в литературе Ibarra A. et al., в статье "Dual coke deactivation pathways during the catalytic cracking of raw bio-oil and vacuum gasoil in FCC conditions" ("Пути двойной дезактивации кокса при каталитическом крекинге сырой бионефти и вакуумного газойля в условиях ФКК"), "Applied Catalysis B: Environmental" (2016), Vol. 182, pp. 336-346.

Пример 4.

Для сравнительных целей пример 2 повторяли только с подачей 3-бутен-1-ола (3-Bu-1-OH) в течение 4 ч.

Через 4 ч 3-бутен-1-ол (3-Bu-1-OH) заменяли той же смесью бутенолов, которую использовали в примере 2 (то есть смесью бутенолов, полученной, как описано в примере 1 и представлено в табл. 2). Результаты показаны на фиг. 7, где на оси ординат показаны конверсия и выход в процентах (%), а на оси абсцисс показано время в часах (ч). Из фиг. 7 можно сделать вывод, что кокс, образованный 3-бутен-1-олом (3-Bu-1-OH), не оказывает влияния на повышение выхода катализатора: фактически, только после замены в подаче 3-бутен-1-ола (3-Bu-1-OH) той же смесью бутенолов, что и в примере 2, можно наблюдать увеличение выхода 1,3-бутадиена (Y 1,3БД).

На фиг. 7:

- X 2-Bu-1-OH относится к конверсии 2-бутен-1-ола (2-Bu-1-OH);
- X 3-Bu-2-OH относится к конверсии 3-бутен-2-ола (3-Bu-2-OH);
- X 3-Bu-1-OH относится к конверсии 3-бутен-1-ола (3-Bu-1-OH);
- Потеря C относится к тенденции "потери углерода".

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор, содержащий кокс, отличающийся тем, что указанный кокс при анализе с помощью инфракрасной спектроскопии диффузного отражения имеет по меньшей мере два пика на длине волны, находящейся между 1450 cm^{-1} и 1700 cm^{-1} , причем указанный катализатор получен способом, включающим дегидратацию смеси алкенолов, содержащей 3-бутен-2-ол и 2-бутен-1-ол, в присутствии по меньшей мере одного соединения, выбранного из: оксида алюминия, силиката алюминия, алюмосиликатов, оксидов алюминия, цеолитов, оксидов металлов, причем указанный способ осуществляют при температуре, составляющей от 280°C до 450°C, в течение времени, составляющего от 2 до 10 ч.

2. Катализатор, содержащий кокс, по п.1, где указанный катализатор содержит по меньшей мере

одно соединение, выбранное из: оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), силиката алюминия, алюмосиликатов ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), оксидов алюминия, цеолитов, оксидов металлов.

3. Катализатор, содержащий кокс, по п.1 или 2, где указанный катализатор содержит:

(a) от 2% по массе до 30% по массе кокса в расчете на общую массу указанного катализатора;

(b) от 70% по массе до 98% по массе, предпочтительно от 80% по массе до 94% по массе в расчете на общую массу указанного катализатора, по меньшей мере одного соединения, выбранного из: оксида алюминия, силиката алюминия, алюмосиликатов, оксидов алюминия, цеолитов, оксидов металлов; причем сумма (a)+(b) равна 100.

4. Способ получения диена, включающий дегидратацию по меньшей мере одного алкенола, имеющего число атомов углерода, равное или больше 4, в присутствии по меньшей мере одного катализатора, содержащего кокс, по п.1.

5. Способ получения диена по п.4, 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 8.

6. Способ получения диена по п.4 или 5, в котором указанный алкенол имеет число атомов углерода, равное 4, и, следовательно, представляет собой бутен-1-ол, выбранный из 2-бутен-1-ола, 3-бутен-2-ола, 3-бутен-1-ола или их смесей.

7. Способ получения диена по п.4, в котором указанный алкенол, имеющий число атомов углерода, равное или больше 4, смешивают с разбавителем, который выбирают из: инертного газа, выбранного из азота, аргона; или его смешивают с соединением, имеющим температуру кипения, составляющую от 25°C до 150°C в нормальных условиях, и температуру плавления меньше или равную 20°C в нормальных условиях, выбранным из воды, тетрагидрофурана, циклогексана, бензола или их смесей.

8. Способ получения диена по п.7, в котором:

в случае, если разбавитель выбран из инертных газов, указанный способ осуществляют с молярным отношением разбавителя к алкенолу или алкенолам, составляющему от 0,5 до 2;

в случае, если разбавитель выбран из соединений, имеющих температуру кипения, составляющую от 25°C до 150°C в нормальных условиях, и температуру плавления меньше или равную 20°C в нормальных условиях, указанный способ осуществляют с молярным отношением разбавителя к алкенолу или алкенолам, составляющим от 0,01 до 100.

9. Способ получения диена по любому из пп.4-8, где указанный способ осуществляют:

при температуре, составляющей от 280°C до 450°C ; и/или

при давлении, составляющем от 5 кПа до 5000 кПа; и/или

в газовой фазе или смешанной жидкой/газовой фазе; и

если его осуществляют в смешанной жидкой/газовой фазе с использованием реактора непрерывного перемешивания, содержащего катализатор, содержащий кокс, в дисперсии; и/или непрерывно или периодически, и предпочтительно непрерывно; и/или

если его осуществляют непрерывно, то объемная скорость WHSV, то есть отношение количества по массе реагента, подаваемого в реактор, к величине массы катализатора в реакторе, составляет от $0,5\text{ ч}^{-1}$ до 10 ч^{-1} , предпочтительно составляет от 1 ч^{-1} до 5 ч^{-1} ; и/или время контакта (τ), рассчитанное как отношение объема катализатора, содержащего кокс, загруженного в реактор дегидратации, к объемной скорости подачи потока в условиях реакции, предпочтительно составляет от 0,01 с до 10 с, более предпочтительно составляет от 0,05 с до 8 с, еще более предпочтительно составляет от 0,1 с до 4 с.

10. Способ получения диена по любому из пп.4-8, где указанный способ осуществляют:

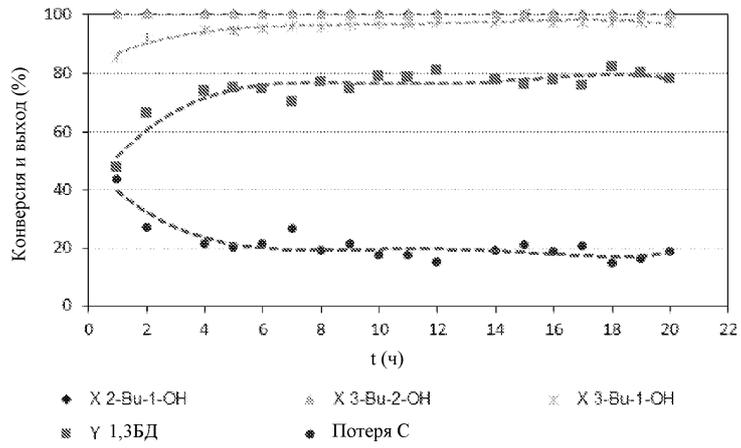
при температуре, составляющей от 280°C до 450°C ; и/или

при давлении, составляющем от 5 кПа до 5000 кПа; и/или

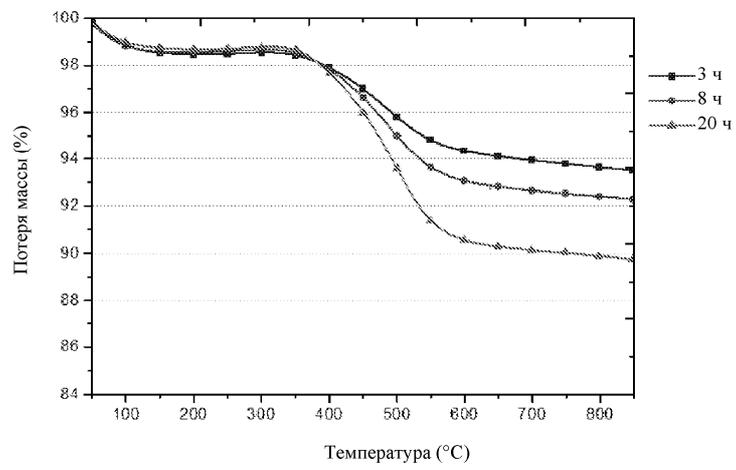
в реакторе с неподвижным слоем, в реакторе с подвижным слоем или в реакторе с псевдооживленным слоем; и

непрерывно или периодически, и предпочтительно непрерывно; и

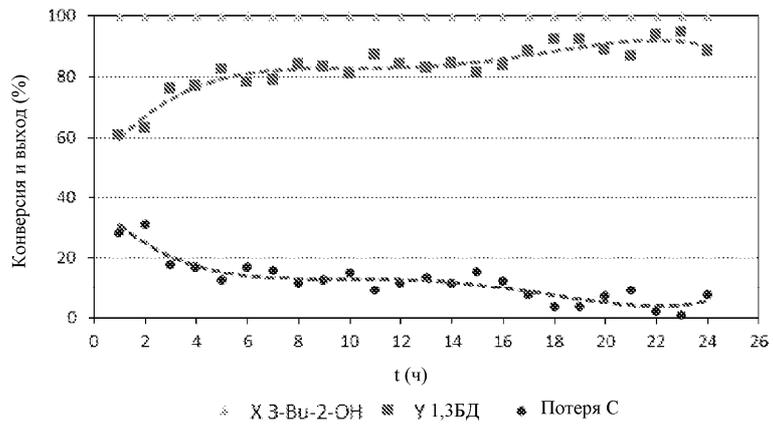
если его осуществляют непрерывно, то объемная скорость WHSV, то есть отношение количества по массе реагента, подаваемого в реактор, к величине массы катализатора в реакторе, составляет от $0,5\text{ ч}^{-1}$ до 10 ч^{-1} ; и/или время контакта (τ), рассчитанное как отношение объема катализатора, содержащего кокс, загруженного в реактор дегидратации, к объемной скорости подачи потока в условиях реакции, составляет от 0,01 с до 10 с.



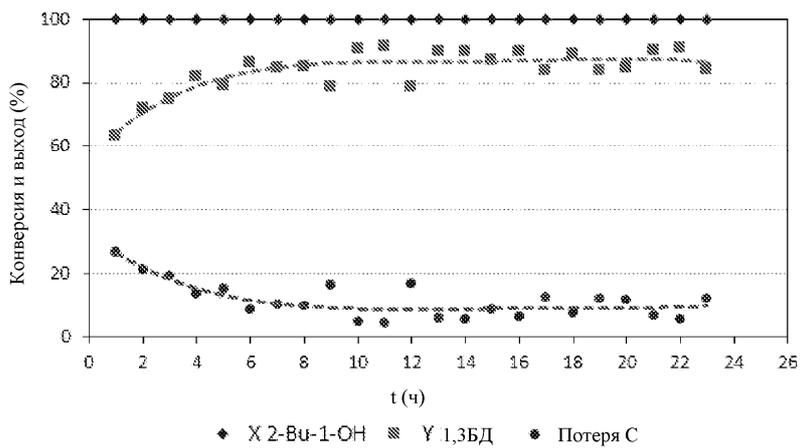
Фиг. 1



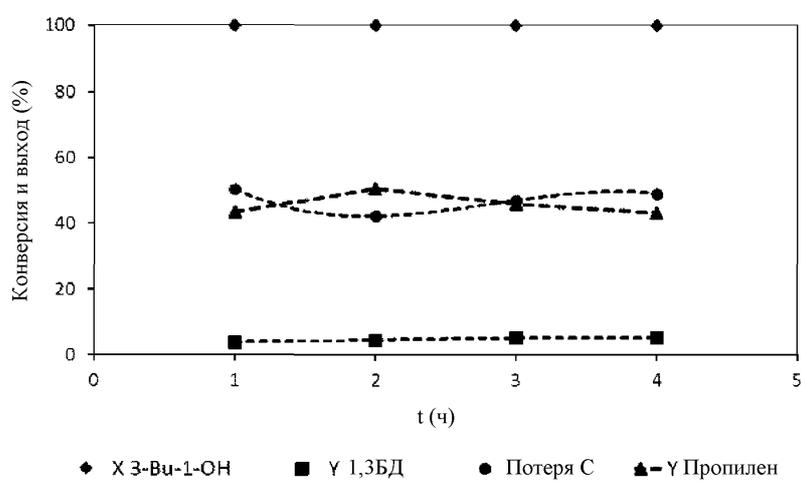
Фиг. 2



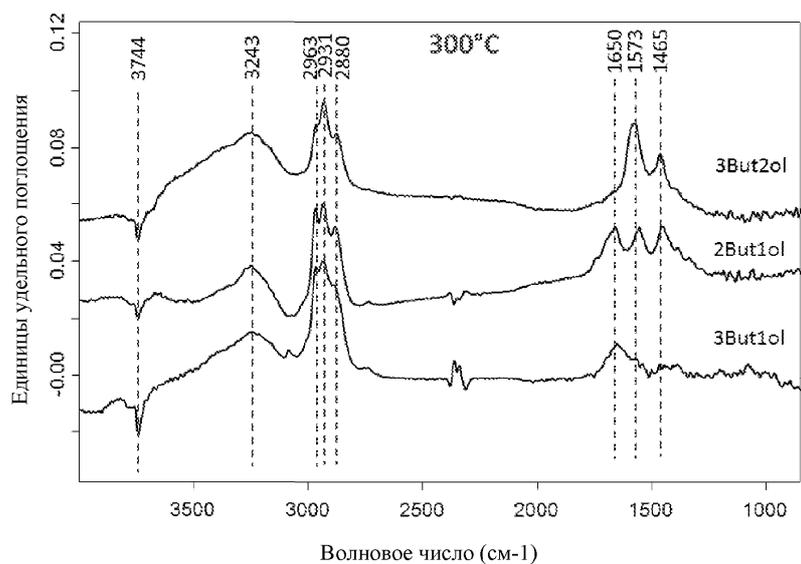
Фиг. 3



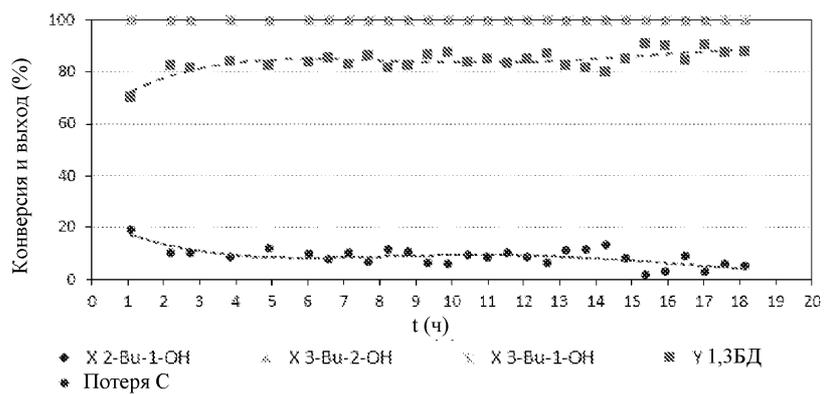
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

