



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 21/08 (2020.02); B01J 23/20 (2020.02); B01J 35/1047 (2020.02); B01J 37/0201 (2020.02); B01J 37/036 (2020.02); B01J 37/10 (2020.02); C07C 1/20 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018105073, 05.07.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.07.2016

Дата регистрации:
27.05.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.07.2015 FR 1556664

(43) Дата публикации заявки: 14.08.2019 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 27.05.2020 Бюл. № 15

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 13.02.2018

(86) Заявка РСТ:
EP 2016/065821 (05.07.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/009105 (19.01.2017)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

КАДРАН Николя (FR),
ШОМОННО Александра (FR),
ЛАМБЕР Арнольд (FR)

(73) Патентообладатель(и):

ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ (FR),
КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ
ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН (FR)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: V. Cimpanu et al. Selective oxidation
of a pyrimidine thioether using supported
tantalum catalysts. Journal of Catalysis, 2005, vol.
235, pp. 184-194. Corson B.B. et al. Butadiene
from ethyl alcohol. Industrial and Engineering
Chemistry, vol.42, No.2, pp.359-373. RU 2514425
C1, 27.04.2014. US 2436125 A1, 17.02.1948.
Сушкевич В.Л. Синтез (см. прод.)

(54) МЕЗОПОРИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ СМЕШАННОГО ОКСИДА, СОДЕРЖАЩИЙ КРЕМНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к мезопористым катализаторам для получения бутадиена из этанола. Предложен мезопористый катализатор на основе смешанного оксида, содержащего кремний и по меньшей мере один металл М, выбранный из тантала, ниобия и их смесей, в котором массовое содержание металла М составляет от 0,1 и 20% от массы смешанного

оксида, и кремний и металл М связаны ковалентной связью. Предложен также способ получения указанного катализатора и его применение для получения 1,3-бутадиена из этанола. Технический результат – снижение стоимости катализатора при сохранении его эффективности. 3 н. и 10 з.п. ф-лы, 4 табл., 9 пр., 1 ил.

(56) (продолжение):

бутадиена-1,3 из этанола на металлосодержащих оксидных катализаторах. Автореферат на соискание ученой степени кандидата хим. наук, Москва, 10.10.2013.

R U 2 7 2 2 1 5 8 C 2

R U 2 7 2 2 1 5 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 37/03 (2006.01)*B01J 37/08* (2006.01)*B01J 21/08* (2006.01)*B01J 23/20* (2006.01)*C07C 1/20* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 21/08 (2020.02); *B01J 23/20* (2020.02); *B01J 35/1047* (2020.02); *B01J 37/0201* (2020.02); *B01J 37/036* (2020.02); *B01J 37/10* (2020.02); *C07C 1/20* (2020.02)

(21)(22) Application: **2018105073, 05.07.2016**

(24) Effective date for property rights:
05.07.2016

Registration date:
27.05.2020

Priority:

(30) Convention priority:
13.07.2015 FR 1556664

(43) Application published: **14.08.2019 Bull. № 23**(45) Date of publication: **27.05.2020 Bull. № 15**(85) Commencement of national phase: **13.02.2018**

(86) PCT application:
EP 2016/065821 (05.07.2016)

(87) PCT publication:
WO 2017/009105 (19.01.2017)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**CADRAN Nicolas (FR),
CHAUMONNOT Alexandra (FR),
LAMBERT Arnold (FR)**

(73) Proprietor(s):

**IFP Energies nouvelles (FR),
COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN (FR)**

(54) **MESOPOROUS CATALYST BASED ON MIXED OXIDE CONTAINING SILICON**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to mesoporous catalysts for producing butadiene from ethanol. Disclosed is a mesoporous catalyst based on a mixed oxide containing silicon and at least one metal M selected from tantalum, niobium and mixtures thereof, in which the weight content of metal M ranges from 0.1 and 20 % of the weight of the mixed oxide, and

silicon and metal M are bonded by a covalent bond. Disclosed also is a method of producing said catalyst and use thereof for producing 1,3-butadiene from ethanol.

EFFECT: technical result is reduction of catalyst cost while maintaining its efficiency.

13 cl, 4 tbl, 9 ex, 1 dwg

Уровень техники

Бутадиен широко применяется в химической промышленности, в частности, в качестве реагента для получения полимеров. В настоящее время бутадиен почти полностью получают на установках парового крекинга, где он является ценным побочным продуктом. Колебания цены на нефть и все возрастающая потребность в этом промежуточном химическом продукте делают цены на бутадиен весьма нестабильными, что побуждает к диверсификации источников поставок. Так, специалистам хорошо известно, что 1,3-бутадиен можно получить из этанола. Было разработано два крупномасштабных промышленных способа: "способ S.K." и "карбидный способ". В способе S.K. 1,3-бутадиен получают из этанола в одну стадию, тогда как при карбидном способе 1,3-бутадиен получают в две стадии: сначала этанол превращают в ацетальдегид, а затем смесь этанол-ацетальдегид превращают в 1,3-бутадиен. Принципиальное отличие между катализаторами, задействованными в этих способах, состоит в том, что один (способ SK) способен дегидрировать этанол до ацетальдегида, производя одновременно бутадиен из образованной смеси, а другой неспособен и поэтому требует первой стадии дегидрирования на особом катализаторе. Химическими элементами, из которых образован катализатор, наиболее эффективными для этого способа получения бутадиена, являются магний, тантал, цирконий, гафний, обеспечивающие селективность по бутадиену от 50% до 69%, а ниобий (иначе колумбий) считается менее привлекательным элементом, имея селективность ниже 40% (B.B. Corson, H.E. Jones, C.E. Welling, J.A. Hinckley, E.E. Stahly; Ind. Eng. Chem., 1950, 42(2), pp 359-373).

Каким бы ни был способ (одно- или двухстадийным), итоговый баланс основной реакции записывается следующим образом:



В этом итоговом балансе скрыты многие химические реакции, в том числе реакция дегидрирования, позволяющая образовать ацетальдегид (I), реакция альдолизации/кратонизации ацетальдегида с образованием кратонового альдегида (II), реакция Меервейна-Пондорфа-Верлея (MPV) между этанолом и кратоновым альдегидом (III) и, наконец, стадия дегидратации кратонилового спирта до бутадиена (IV).

I: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$

II: $2\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHCH-CHO} + \text{H}_2\text{O}$

III: $\text{CH}_3\text{CHCH-CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHCH-CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO}$

IV: $\text{CH}_3\text{CHCH-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Это многообразие химических реакций является причиной образования многочисленных побочных продуктов, если не придерживаться в точном порядке указанной выше последовательности стадий, в том числе, протекания вторичных реакций дегидратации и конденсации. Кроме того, могут протекать и другие реакции (такие как изомеризация, циклизация, реакция Дильса-Альдера и т.д.), еще больше увеличивая число побочных продуктов. Здесь следует отметить, что в зависимости от природы катализатора, применяющегося для превращения этанола (или смеси этанол-ацетальдегид) в 1,3-бутадиен, распределение между указанными побочными продуктами может сильно меняться. Так, добавление кислотного компонента приведет к усилению образования продуктов дегидратации (например, этилена или простого диэтилового эфира), тогда как добавление щелочного компонента будет способствовать образованию многочисленных продуктов конденсации (например, гексенов или гексадиенов).

Следовательно, независимо от типа способа (одно- или двухстадийный), селективность превращения этанола (или смеси этанол-ацетальдегид) в 1,3-бутадиен является

умеренной. Однако, учитывая довольно высокую цену на исходное сырье, экономические исследования способа показывают, что эффективность превращения сырья является важным фактором для обеспечения жизнеспособности способа. Поэтому прикладывалось много усилий в целях максимального повышения селективности.

- 5 В частности, при разработке способа получения бутадиена из смеси этанол/ацетальдегид (двухстадийный способ) лучшим катализатором оказался оксид тантала, осажденный на аморфный оксид кремния (Ind. Eng. Chem. 41 (1949), 1012-1017). Селективность по бутADIYену составила 69% при начальной конверсии сырья 34%. Было также показано, что использование этого же катализатора на промышленной установке
- 10 карбидного способа приводило к образованию следующих основных примесей (побочных продуктов): диэтиловый эфир (23 мас.% примесей), этилен (11 мас.% примесей), гексены, гексадиены (11 мас.% примесей) и др. (W.J. Toussaint, J.T. Dunn, D.R. Jackson Industrial and Engineering Chemistry Vol. 39, No. 2, 120-125, 1947). Несмотря на присутствие побочных продуктов, их образование ограничено довольно слабыми
- 15 кислотно-щелочными свойствами элемента тантал. Этот элемент позволяет также очень эффективно катализировать реакции II, III и IV. Одним-единственным его недостатком является цена.

- Действительно, согласно отчету Jonathan Burla, Ross Fehnel, Philip Louie и Peter Terpeluk из университета Пенсильвании под названием "Двухстадийное получение 1,3-буталиена
- 20 из этанола" (2012), цена на оксид кремния составляет около 0,96 долларов за фунт, а на тантал около 162 долларов за фунт. Для сведения, текущие цены на ниобий и цирконий составляют около 20 и 1 долларов за фунт, то есть цены на ниобий и тантал отличаются на порядок величины, а на цирконий и тантал на два порядка величины.

- Были проведены различные исследования, чтобы оптимизировать эффективность
- 25 тантала и/или заменить этот элемент. Например, заявка WO 2014/061917 направлена на улучшение катализатора на основе тантала за счет использования кремнекислой подложки, характеризующейся мезопорами с однородными размером и морфологией, распределенными в материале периодическим образом (так называемый мезоструктурированный оксид кремния). Патент US 2421361 (W.J. Toussaint, J.T. Dunn,
- 30 Carbide and Carbon Chemical Corporation, 1947) описывает способ получения бутадиена, который включает реакцию ациклического моноолефинового альдегида (кротоновый альдегид или ацетальдегид) и моногидроксилированного спирта (этанол) на катализаторе из группы оксида циркония, оксида тантала, оксида ниобия и комбинаций
- 35 этих оксидов с оксидом кремния. Однако, согласно приведенным примерам, оксид тантала, используемый в одиночку, остается лучшим катализатором для превращения конкретной смеси этанол/ацетальдегид. Согласно Ind. Eng. Chem., 1950, 42(2), p 359-373, лучшими комбинациями для превращения смеси этанол/ацетальдегид являются: Ta-Cu, Ta-Zr, Zr-Nb, Zr-Ti и Zr-Th, осажденные на кремнекислую подложку (патенты US2374433, US2436125, US2438464, US2357855, US2447181). В последнее время большинство
- 40 исследований было направлено на полную замену тантала каталитическими композициями, в том числе за счет использования элементов цирконий или магний:
- в заявке WO 2014/199349 (BASF) используется комбинация Zr, Zn, Cu,
 - в заявке WO 2014/180778 (Synthos) испрашивается защита на комбинацию Zr, Zn, La,
 - 45 - в заявке WO 2014/049158 (Lanxess) используется смешанный оксид Mg-Si, легированный такими элементами, как Ti, V, Mo, Mn, Cu, Ni, Zn или Cr,
 - в заявке WO 2013/125389 (Daicel) испрашивается защита на использование смешанного оксида Mg-Si, легированного металлом из групп 4-13 периодической

системы,

- в заявке WO 2012/015340 (Unisit) используется комбинация элементарного металла из группы 11 и оксида металла, выбранного из магния, титана, циркония, тантала и ниобия.

5 Сущность изобретения

Изобретение относится к мезопористому катализатору на основе смешанного оксида, содержащему кремний и по меньшей мере один металл М, выбранный из группы, состоящей из элементов групп 4 и 5 периодической системы элементов, и их смесей, причем массовое содержание металла М составляет от 0,1% до 20% от массы смешанного оксида, и указанный смешанный оксид получен в результате соединения атомов кислорода с по меньшей мере элементом кремний и элементом М.

Изобретение относится также к применению этого катализатора для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего по меньшей мере этанол, при температуре от 300°C до 400°C, давлении от 0,15 до 0,5 МПа, объемной скорости от 0,5 до 5 ч⁻¹.

15 Преимущества изобретения

Настоящее изобретение описывает способ получения бутадиена в единственном реакторе или в каскаде реакторов, использующих катализатор, содержащий, а предпочтительно состоящий из аморфного мезопористого смешанного оксида, содержащего элемент кремний, по меньшей мере один металл М, выбранный из группы, состоящей из элементов групп 4 и 5 периодической таблицы, то есть периодической системы элементов, и их смесей, и, факультативно, по меньшей мере один металл М', выбранный из группы, состоящей из элементов групп 11 и 12 периодической таблицы, и их смесей, предпочтительно связующее и, предпочтительно, вспомогательную органическую добавку. Одним из преимуществ настоящего изобретения, использующего указанный катализатор, является лучшее сохранение каталитических характеристик в продолжении срока службы катализатора, то есть от одного каталитического цикла к другому. В другом аспекте изобретение относится к увеличению числа возможных регенераций и, таким образом, в повышению срока службы катализатора.

25 Раскрытие изобретения

Изобретение относится к катализатору, содержащему, а предпочтительно состоящему из мезопористого смешанного оксида, предпочтительно аморфного, содержащего кремний, по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из элементов групп 4 и 5 периодической системы элементов, и их смесей, и, факультативно, по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из элементов групп 11 и 12 периодической системы, и их смесей, а также, предпочтительно, связующее; изобретение относится также к его применению в качестве катализатора для получения бутадиена из сырья, содержащего по меньшей мере этанол, а также к способу получения катализатора.

Под смешанным оксидом понимается твердое вещество, полученное в результате соединения атомов кислорода с по меньшей мере двумя другими элементами, причем эти элементы связаны ковалентной связью. Указанный смешанный оксид содержит по меньшей мере элемент кремний как первый элемент, присоединенный к кислороду. Указанный смешанный оксид содержит также по меньшей мере один металл М, выбранный из группы, состоящей из элементов групп 4 и 5 периодической системы элементов, и их смесей. Присутствие кремния и металла М определяет смешанные оксиды, называемые далее в описании настоящего изобретения двойными, например, оксиды Ta-Si, Nb-Si, Zr-Si и т.д. Можно также комбинировать по меньшей мере два металла М, какие определены выше, чтобы получить смешанные оксиды с тремя

элементами (трехкомпонентные), четырьмя элементами и т.д. Предпочтительно, указанный металл М выбран из группы, состоящей из тантала, ниобия, циркония и их смесей. Еще более предпочтительно, указанный металл М выбран из группы, состоящей из тантала и ниобия, используемых по отдельности или в смеси.

5 Указанный смешанный оксид факультативно может также содержать металл М' в дополнение к кремнию и металлу М. Указанный металл М' выбран из группы, состоящей из элементов групп 11 и 12 периодической системы элементов, и их смесей. Присутствие кремния, металла М и факультативного металла М' определяет смешанные оксиды, называемые далее в описании настоящего изобретения "тройными", например, оксиды
10 Ta-Si-Ag, Nb-Si-Zn и т.д. Можно также комбинировать по меньшей мере два металла М', какие определены выше, чтобы получить четырехкомпонентные смешанные оксиды, и т.д. Предпочтительно, указанный металл М' выбран из группы, состоящей из серебра, меди, цинка и их смесей.

Указанный смешанный оксид содержит по меньшей мере один металл М, причем
15 массовое содержание указанного металла М составляет от 0,1% до 20%, предпочтительно от 0,3% до 10%, предпочтительнее от 0,5% до 5% и очень предпочтительно от 0,5% до 2% от массы смешанного оксида.

Указанный смешанный оксид предпочтительно содержит металл М', причем массовое содержание металла М', когда он присутствует, составляет от 0,1% до 20%,
20 предпочтительно от 0,3% до 10%, предпочтительнее от 0,5% до 5% и очень предпочтительно от 0,5% до 2% от массы смешанного оксида.

Под выражением "смешанный оксид содержит элемент А, причем массовое содержание элемента А составляет, или лежит в интервале, от х% до у% от массы смешанного оксида", понимается, что указанный смешанный оксид содержит от х до
25 у весовых частей указанного элемента А на 100 весовых частей указанного смешанного оксида.

Указанный смешанный оксид является мезопористым, то есть он характеризуется наличием пор, размер которых варьируется от 2 до 50 нм, в соответствии с классификацией ИЮПАК (Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, W.R.A.; Moscou, L.; Pierotti, J.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Pure Appl. Chem., 57, 603, 1985). Помимо наличия
30 мезопористости, указанный смешанный оксид может быть мезоструктурированным (то есть иметь мезопоры одинакового размера, распределенные периодическим образом в матрице) или же иметь иерархическую систему пор (присутствие микропор и/или макропор в дополнение к мезопорам). Предпочтительно, указанный смешанный оксид
35 является мезопористым с неупорядоченными порами и не содержит микропор. Особенно предпочтительные результаты получаются при применении смешанного оксида, имеющего удельную поверхность по меньшей мере 250 м²/г, предпочтительно по меньшей мере 400 м²/г и еще более предпочтительно по меньшей мере 600 м²/г.
40 Аналогично, объем пор указанного смешанного оксида предпочтительно составляет по меньшей мере 1 мл/г, более предпочтительно по меньшей мере 1,3 мл/г. Кроме того, средний диаметр пор (или размер пор) указанного смешанного оксида предпочтительно больше или равен 4 нм, предпочтительно составляет от 4,5 до 17 нм и еще более предпочтительно от 4,5 до 10 нм.

45 Катализатор согласно изобретению может с успехом содержать по меньшей мере один пористый оксидный материал, выполняющий функцию связующего, чтобы придать катализатору физические свойства, соответствующие процессу (механическая прочность, стойкость к истиранию и т.д.).

Указанный пористый оксидный материал предпочтительно выбран из группы,

состоящей из оксида кремния, оксида магния, глины, оксида титана, оксида лантана, оксида церия, фосфатов бора и смесей по меньшей мере двух вышеуказанных оксидов. Можно также использовать титанаты, например, титанаты цинка, никеля, кобальта. Также можно использовать глины, простые, синтезированные или природные, типа диоктаэдрического филосиликата 2:1 или триоктаэдрического филосиликата 3:1, такие, как каолинит, антигорит, хризотил, монтмориллонит, бейделлит, вермикулит, тальк, гекторит, сапонит, лапонит. При необходимости эти глины могут быть расслоенными. Для выполнения роли связующего подходят также различные смеси, содержащие по меньшей мере два из указанных выше соединений.

Очень предпочтительно использовать кремнекислородное связующее. Например, без ограничений, указанное кремнекислородное связующее может находиться в виде порошков или коллоидных растворов.

Предпочтительно, указанный катализатор содержит от 5 до 60 мас.%, предпочтительно от 10 до 30 мас.% кремнекислородного связующего, причем массовые проценты выражены относительно полной массы указанного катализатора.

Вышеуказанные структурные параметры определены аналитическим методом, называемым волюмометрией с использованием азота, который соответствует физической адсорбции молекул азота в порах материала при постепенном повышении давления при постоянной температуре. Под удельной поверхностью понимается удельная

поверхность по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$ в $\text{м}^2/\text{г}$), определенная по адсорбции азота согласно стандарту ASTM D 3663-78, основанному на методе Брунауэра-Эммета-Теллера, описанном в журнале "The Journal of American Society", 1938, 60, 309. Распределение пор по размерам, характерное для популяции мезопор, определено по модели Баррета-Джойнера-Халенды (BJH). Изотерма адсорбции-десорбции, полученная по модели BJH, описана E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda в журнале "The Journal of American Society", 1951, 73, 373. Объем пор V определен как величина, соответствующая объему, рассчитанному из изотермы адсорбции-десорбции азота при парциальном давлении P/P_{max}^0 . Далее в описании диаметр мезопор ϕ смешанного оксида согласно изобретению определяется по формуле $4000V/S_{\text{БЭТ}}$.

Чтобы обеспечить каталитическую эффективность катализатора согласно изобретению, необходимо как можно лучше контролировать структурные свойства указанного смешанного оксида (чтобы обеспечить хорошую диффузию реагентов и продуктов реакции), а также реакционную способность поверхности (природа, мощность и число активных центров), регулируя одновременно химический состав и степень однородности указанного смешанного оксида (предпочтительное образование связей М-О-Si, где М=металл, О=кислород и Si=кремний). Таким образом, указанный катализатор можно получить любыми способами, известными специалисту, позволяющими контролировать вышеуказанное. В частности, для получения этих твердых материалов можно применять "традиционные" способы неорганического синтеза (осаждение/гелеобразование, исходя из солей) или "современные" способы металлоорганического синтеза (осаждение/гелеобразование, исходя из алкоксидов), эти способы можно упрощенно назвать способами золь-гель. Способы золь-гель основаны на химических реакциях гидролиза (или же комплексообразования) и конденсации молекулярных предшественников (солей или алкоксидов), реализуемых чаще всего в водной или водно-органической среде при атмосферном давлении и температуре окружающей среды. Можно также использовать способы золь-гель в комбинации с применением особых способов синтеза, таких как распылительная сушка

(называемая также атомизацией), покрытие погружением и т.д. Эти методики синтеза позволяют лучше, в сравнении с другими обычными способами, контролировать чистоту, химический состав, однородность и структуру мезопористых оксидов.

Предпочтительным способом получения, подходящим для синтеза катализатора согласно изобретению, является современный металлоорганический способ золь-гель путем осаждения/гелеобразования, включающий по меньшей мере следующие этапы:

(a) растворение по меньшей мере одного алкоксидного предшественника формулы $\text{Si}(\text{OR})_{4-a}\text{R}'_a$, где $\text{R}=\text{H}$, метил, этил, и R' означает алкильную цепь или алкильную цепь, функционализированную элементом Si, в водной, органической или водно-органической среде (предпочтительно водно-спиртовой), возможно в присутствии кислоты или основания, чтобы получить раствор, возможно коллоидный,

(b) добавление к раствору, полученному на этапе (a), по меньшей мере одного предшественника металла M, в виде чистого вещества или растворенного в подходящей среде, совместимой с указанным раствором, полученным на этапе (a). Этап (b) можно повторить столько раз, сколько требуется, в частности, при раздельном добавлении разных элементов M (системы с тремя, четырьмя и т.д. компонентами),

(c) осаждение смешанного оксида на основе Si и по меньшей мере металла M путем добавления кислоты, основания или путем применения особой температуры реакции,

(d) фильтрация с последующей возможной промывкой или выпаривание суспензии, полученной на этапе (c),

(e) по меньшей мере одна термическая обработка, предпочтительно гидротермическая, смешанного оксида, полученного на этапе (d) (сушка и/или обжиг, и/или обработка паром и т.д.), чтобы получить катализатор, применяющийся согласно изобретению. Предпочтительно, смешанный оксид, полученный в результате этапа d), сушат, а затем обжигают. Стадию сушки можно реализовать в сушильной печи в диапазоне температур от 20°C до 200°C, предпочтительно от 50°C до 150°C и предпочтительнее от 100°C до 130°C в течение периода времени менее 72 ч, предпочтительно менее 24 ч. Стадию обжига можно осуществить на воздухе в печи в диапазоне температур от 300°C до 800°C, предпочтительно от $T=450^\circ\text{C}$ до $T=700^\circ\text{C}$, еще более предпочтительно от $T=540^\circ\text{C}$ до $T=700^\circ\text{C}$ в течение периода времени менее 24 ч, предпочтительно менее 12 ч.

Под "совместимой" понимается, что указанная среда не расслаивается и не выпадает в осадок при контакте с раствором, полученном на этапе (a), в условиях этапа (b).

Предшественниками элемента Si и по меньшей мере металла M, используемыми на этапе (a), могут быть любые соединения, содержащие элемент Si или M, которые могут выделять этот элемент в раствор в химически активной форме. Так, предшественником по меньшей мере указанного металл M с успехом может быть неорганическая соль указанного металла M формулы MZn , ($n=3$ или 4), где Z означает галоген, группу NO_3 , сульфатную или перхлоратную группу. Предшественники по меньшей мере указанного металла M могут быть также алкоксидными предшественниками формулы $\text{M}(\text{OR})_n$, где R=этил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил и т.д., или хелатными предшественниками как $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$, с $n=3$ или 4.

Подходящими предшественниками по меньшей мере указанного металла M могут быть также оксиды или гидроксиды указанного металла M. Что касается кремнеземного предшественника, он может быть получен из любого источника оксида кремния и предпочтительно представляет собой натрийсиликатный предшественник формулы Na_2SiO_3 , хлорированный предшественник формулы SiCl_4 , алкоксидный предшественник

формулы $\text{Si}(\text{OR})_4$, где $\text{R}=\text{H}$, метил, этил, или хлоралкоксидный предшественник формулы $\text{Si}(\text{OR})_{4-a}\text{Cl}_a$, где $\text{R}=\text{H}$, метил, этил, и a составляет от 0 до 4. Кремнекислый предшественник предпочтительно может быть также алкоксидным предшественником формулы $\text{Si}(\text{OR})_{4-a}\text{R}'_a$, где $\text{R}=\text{H}$, метил, этил, и R' означает алкильную цепь или функционализированную алкильную цепь, например, функционализированную тиольной группой, аминогруппой, β -дикетоном, серной кислотой, и a составляет от 0 до 4. Предпочтительным кремнекислым предшественником является тетраэтилортосиликат (TEOS).

Предпочтительно, указанный металл M не вводится пропиткой. Очень предпочтительно, указанный металл M вводят только на этапе b) способа получения катализатора по изобретению.

Катализатор согласно изобретению можно использовать в виде порошка или, предпочтительно, его можно формовать на этапе f) с получением шариков, таблеток, гранул, экструдатов (цельные или полые цилиндры, многодольчатые цилиндры с 2, 3, 4 или 5 дольками, например, скрученные цилиндры), колец и т.д., причем эти операции формования реализуют классическими способами, известными специалисту. Предпочтительно, указанный катализатор согласно изобретению после этапа формования f) имеет вид экструдатов с размерами от 1 до 10 мм. Однако не исключается, что указанные полученные материалы будут затем вводиться, например, в оборудование, позволяющее скруглить их поверхность, такое как гранулятор, или в любое другое оборудование, позволяющее их сферонизацию.

На этапе f) формования катализатор согласно изобретению факультативно может содержать и, таким образом, смешиваться с по меньшей мере одним пористым оксидным материалом, выполняющим функцию связующего, чтобы придать катализатору физические свойства, соответствующие процессу (механическая прочность, стойкость к истиранию и т.д.).

Указанный пористый оксидный материал предпочтительно выбран из группы, состоящей из оксида кремния, оксида магния, глины, оксида титана, оксида лантана, оксида церия, фосфатов бора и смесей по меньшей мере двух вышеуказанных оксидов. Можно также использовать титанаты, например, титанаты цинка, никеля, кобальта. Также можно использовать глины, простые, синтезированные или природные, типа диоктаэдрического филосиликата 2:1 или триоктаэдрического филосиликата 3:1, такие, как каолинит, антигорит, хризотил, монтмориллонит, бейделлит, вермикулит, тальк, гекторит, сапонит, лапонит. При необходимости эти глины могут быть расслоенными. Для выполнения роли связующего подходят также различные смеси, содержащие по меньшей мере два из указанных выше соединений.

Очень предпочтительно использовать кремнекислое связующее. Например, но без ограничений, указанное кремнекислое связующее может находиться в виде порошков или коллоидных растворов.

Предпочтительно, указанный катализатор содержит от 5 до 60 мас.%, предпочтительно от 10 до 30 мас.% кремнекислого связующего, причем массовые проценты выражены в расчете на полную массу указанного катализатора.

Факультативно, в ходе указанного этапа f) формования добавляют также по меньшей мере одну органическую вспомогательную добавку. Присутствие указанной органической добавки облегчает формование путем экструзии. Указанную органическую вспомогательную добавку предпочтительно выбирают из метилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы

и поливинилового спирта. Доля указанной органической добавки предпочтительно составляет от 0 до 20 мас.%, предпочтительно от 0 до 10 мас.%, предпочтительно от 0 до 7 мас.%, от полной массы указанного формованного материала.

В этом особом случае формования катализатора по изобретению после этапа е) термической обработки способа получения, указанный этап термической обработки можно возобновить после формования.

Возможное добавление по меньшей мере одного металла М', выбранного из группы, состоящей из элементов групп 11 и 12 периодической системы, и их смесей, можно осуществить любым способом, известным специалисту, на любой этапе синтеза и/или формования указанного катализатора по изобретению. Кроме того, при использовании по меньшей мере двух разных металлов М и, факультативно, М' (трехкомпонентные, четырехкомпонентные и т.д. оксиды) их можно ввести на любом этапе синтеза и/или формования указанного смешанного оксида, используемого в качестве катализатора согласно изобретению, причем любым способом, известным специалисту.

Другим объектом изобретения является применение катализатора согласно изобретению для превращения сырья, содержащего по меньшей мере этанол, в бутадиев, благодаря чему достигаются значительные преимущества в характеристиках, в частности, повышенная стабильность. Типичными условиями для этой реакции (условия, при которых наблюдается наилучшая производительность и наилучшая селективность) являются температура от 300°C до 400°C, предпочтительно от 320°C до 380°C, давление от 0,15 до 0,5 МПа, предпочтительно от 0,15 до 0,3 МПа, объемная скорость от 0,5 до 5 ч⁻¹, предпочтительно от 1 до 4 ч⁻¹, и, в случае двухстадийного способа, когда указанное сырье содержит этанол и ацетальдегид, массовое отношение этанола к ацетальдегиду от 1 до 30, предпочтительно от 2 до 10. Объемная скорость определена как отношение массового расхода сырья к массе катализатора.

Изобретение проиллюстрировано следующими примерами.

Примеры

Пример 1 (сравнительный): Получение катализатора А на основе 2%Ta/SiO₂ (2 мас.% Ta от массы оксида кремния) путем сухой пропитки соответствующим предшественником тантала поверхности коммерческого оксида кремния Davisil 636

2,68 г этоксида тантала (Ta(OCH₂CH₃)₅) растворяют в 96 мл этанола. Этот раствор быстро добавляют по каплям к 60 г оксида кремния Davisil 636 (S_{ВЕТ}≈500 м²/г, V_p≈0,9 мл/г и φ≈7 нм, гранулометрический состав: 200-500 микрон) и перемешивают, до обнаружения смачиваемости поверхности последнего (сухая пропитка). Затем твердую фазу на 3 часа помещают в атмосферу, насыщенную этанолом, сушат при 100°C в течение 24 часов. Катализатор А получают обжигом твердой фазы на воздухе при 550°C в течение 4 часов.

Пример 2 (согласно изобретению): Получение катализатора В "смешанный оксид Ta-Si", содержащего 2 мас.% металлического Ta от массы оксида кремния, современным способом металлоорганического синтеза золь-гель

К раствору, содержащему 55 мл тетраэтилортосиликата (TEOS, Si(OCH₂CH₃)₄) и 150 мл этанола, добавляют 12,5 мл раствора азотной кислоты концентрацией 68 об.% при температуре окружающей среды. Все это оставляют перемешиваться на 30 мин. Затем по каплям добавляют 0,66 г этоксида тантала (Ta(OCH₂CH₃)₅) в условиях, инертных относительно исходной смеси. Затем добавляют 50 мл раствора аммония концентрацией 14 об.%. Система мутнеет, и образуется гель. Затем добавляют 19 мл этанола, чтобы

позволить дополнительное перемешивание в течение 3 часов. Конечный гель фильтруют, промывают этанолом, затем сушат при 100°C в течение 24 часов. Катализатор В получают обжигом твердой фазы на воздухе при 550°C в течение 4 часов. Полученный катализатор В характеризуется следующими структурными параметрами: $S_{\text{ВЕТ}}=710$

$\text{м}^2/\text{г}$, $V_p=1,42$ мл/г и $\varphi=11,7$ нм.

Пример 3 (сравнительный): Получение катализатора С на основе 2%Nb/SiO₂ (2 мас.% Nb от массы оксида кремния) путем сухой пропитки соответствующим предшественником ниобия поверхности коммерческого оксида кремния Davisil 636

4,24 г пентагидрата оксалата аммония и ниобия растворяют в 80 мл воды. Этот раствор быстро добавляют по каплям к 50 г оксида кремния Davisil 636 ($S_{\text{ВЕТ}}\approx 500$ $\text{м}^2/\text{г}$, $V_p\approx 0,9$ мл/г и $\varphi\approx 7$ нм, гранулометрический состав: 200-500 микрон) и перемешивают до обнаружения смачиваемости поверхности последнего (сухая пропитка). Затем твердую фазу на 3 часа помещают в атмосферу, насыщенную влагой, сушат при 100°C в течение 24 часов. Катализатор С получают обжигом сухой твердой фазы на воздухе при 550°C в течение 4 часов.

Пример 4 (согласно изобретению): Получение катализатора D "смешанный оксид Nb-Si", содержащего 2 мас.% металлического Nb от массы оксида кремния, современным способом металлоорганического синтеза золь-гель

К раствору, содержащему 55 мл тетраэтилортосиликата (TEOS, Si(OCH₂CH₃)₄) и 150 мл этанола, добавляют 12,5 мл раствора азотной кислоты концентрацией 68 об.% при температуре окружающей среды. Все это оставляют перемешиваться на 30 мин. Затем по каплям добавляют 0,96 г этоксида ниобия (Nb(OCH₂CH₃)₅) в условиях, инертных относительно исходной смеси. Затем добавляют 50 мл раствора аммония концентрацией 14 об.%. Система мутнеет, и образуется гель. Затем добавляют 19 мл этанола, чтобы позволить дополнительное перемешивание в течение 3 часов. Конечный гель фильтруют, промывают этанолом, затем сушат при 100°C в течение 24 часов. Затем полученный порошок Nb-SiO₂ прокалывают на воздухе при 550°C в течение 4 часов. Полученный катализатор D характеризуется следующими структурными параметрами: $S_{\text{ВЕТ}}=790$ $\text{м}^2/\text{г}$, $V_p=1,02$ мл/г и $\varphi=6,7$ нм.

Пример 5 (сравнительный): Получение катализатора Е на основе 1%Zn/2%Ta/SiO₂ (1 мас.% Zn и 2 мас.% Ta от массы оксида кремния) путем сухой пропитки соответствующими предшественниками тантала и цинка поверхности коммерческого оксида кремния Davisil 636

2,27 г нитрата цинка гексагидрата растворяют в 80 мл воды. Этот раствор быстро добавляют по каплям к 50 г оксида кремния Davisil 636 ($S_{\text{ВЕТ}}\approx 500$ $\text{м}^2/\text{г}$, $V_p\approx 0,9$ мл/г и $\varphi\approx 7$ нм, гранулометрический состав: 200-500 микрон) и перемешивают до обнаружения смачиваемости поверхности последнего (сухая пропитка). Затем твердую фазу на 3 часа помещают в атмосферу, насыщенную влагой, сушат при 100°C в течение 24 часов. Промежуточную твердую фазу получают обжигом сухой твердой фазы во влажной атмосфере (20% воды) при 550°C в течение 4 часов.

1,34 г этоксида тантала (Ta(OCH₂CH₃)₅) растворяют в 96 мл воды. Этот раствор быстро добавляют по каплям к 30 г приготовленной выше твердой фазы и перемешивают до обнаружения смачиваемости поверхности последнего (сухая пропитка). Затем твердую фазу на 3 часа помещают в атмосферу, насыщенную этанолом, сушат при 100°C в течение 24 часов. Катализатор Е получают обжигом сухой твердой

фазы на воздухе при 550°C в течение 4 часов.

Пример 6 (согласно изобретению): Получение катализатора F "смешанный оксид Ta-Si-Zn", содержащего 1 мас.% металлического Zn и 2 мас.% металлического Ta от массы оксида кремния, путем синтеза смешанного оксида Ta-Si современным металлоорганическим способом золь-гель и сухой пропитки указанного смешанного оксида соответствующим предшественником цинка

К раствору, содержащему 55 мл тетраэтилортосиликата (TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) и 150 мл этанола, добавляют 12,5 мл раствора азотной кислоты концентрацией 68 об.% при температуре окружающей среды. Все это оставляют перемешиваться на 30 мин. Затем по каплям добавляют 0,66 г этоксида тантала ($\text{Ta}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$) в условиях, инертных относительно исходной смеси. Затем добавляют 50 мл раствора аммония концентрацией 14 об.%. Система мутнеет, и образуется гель. Затем добавляют 19 мл этанола, чтобы позволить дополнительное перемешивание в течение 3 часов. Конечный гель фильтруют, промывают этанолом, затем сушат при 100°C в течение 24 часов. Катализатор К получают обжигом сухой твердой фазы на воздухе при 550°C в течение 4 часов.

0,91 г нитрата цинка гексагидрата растворяют в 56 мл воды. Этот раствор быстро добавляют по каплям к 20 г смешанного оксида Ta-Si ($S_{\text{ВЕТ}} \approx 710 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_p \approx 1,42 \text{ мл/г}$ и $\varphi \approx 11,7 \text{ нм}$) и перемешивают до обнаружения смачиваемости поверхности последнего (сухая пропитка). Затем твердую фазу на 3 часа помещают в атмосферу, насыщенную влагой, сушат при 100°C в течение 24 часов. Катализатор F получают обжигом твердой фазы на воздухе при 550°C в течение 4 часов.

Определение терминов

pph ($\text{г/г}_{\text{кат}}/\text{ч}$):

$$\text{pph} = \frac{\text{массовый расход сырья} \left(\frac{\text{г}}{\text{ч}} \right)}{\text{масса катализатора} (\text{г}_{\text{кат}})}$$

Конверсия (мас.%):

$$\text{конверсия} = 100 * \left(1 - \frac{\text{выходящий массовый поток этанола} + \text{выходящий массовый поток ацетальдегида}}{\text{входящий массовый поток этанола} + \text{входящий массовый поток ацетальдегида}} \right)$$

Производительность ($\text{г}_\text{с}/\text{г}_\text{М}/\text{ч}$)

$$\text{производительность} = \frac{\text{массовый поток углерода, относящегося к бутадиеву} \left(\frac{\text{г}_\text{с}}{\text{ч}} \right)}{\text{масса катализатора} (\text{г}_\text{М})}$$

Селективность (%С):

$$\text{селективность} = \frac{\text{массовый поток углерода, относящегося к бутадиеву} \left(\frac{\text{г}_\text{с}}{\text{ч}} \right)}{\text{массовый поток углерода, относящегося к конвертированному сырью}}$$

Описание установки для каталитического испытания

Реактор, использующийся в следующих примерах, образован из трубки из нержавеющей стали длиной 20 см и диаметром 10 мм. В реактор сначала загружают карборунд, затем катализатор, разбавленный карборундом, и наконец, снова карборунд. Карборунд является инертным по отношению к сырью и не влияет на результаты катализа; он позволяет поместить катализатор в изотермическую зону реактора и снизить риски возникновения проблем с тепло- и массопереносом. Температуру реактора контролируют посредством трубчатой печи с тремя зонами нагрева. Жидкое сырье (смесь этанола и ацетальдегида в отношении R) нагнетают двухпоршневым насосом для ВЭЖХ. Жидкий поток испаряют в отопляемых линиях посредством линейного

парообогревателя (stream tracer) перед вводом в реактор и гомогенизируют, проводя через статический смеситель. Продукты, образованные в ходе реакции, удерживают в паровой фазе для газохроматографического анализа онлайн (капиллярные колонки PONA и Carboxen 1010), чтобы можно было максимально точно идентифицировать сотни образованных продуктов. Катализатор активируют *in situ* в потоке азота при температуре испытания. Конкретные рабочие условия описываются в следующих примерах.

Протокол каталитического испытания

Для всех катализаторов, полученных в соответствии с нижеследующими примерами, условия испытания были следующими:

Испытание на конверсию спиртового сырья проводили при давлении 0,15 МПа и начальной температуре 340°C. Расход сырья (и, следовательно, *rph*) подбирали для каждого катализатора так, чтобы получить сначала (при 340°C) желаемый уровень конверсии. Температуру постепенно повышали, чтобы компенсировать дезактивацию катализатора и сохранить стабильный уровень производительности по бутadiену. Испытание останавливали в момент, когда температура испытания превысит 375°C.

В конце каждого эксперимента катализатор регенерировали путем прокалывания на воздухе. Условия регенерации выбирали так, чтобы они как можно точнее имитировали условия регенерации в промышленности. Условия для стадии регенерации детально описаны в таблице 1, регенерацию осуществляли в соответствии со схемой, представленной на фигуре 1, которая схематически показывает циркуляцию потоков на разных стадиях. После первого периода в потоке азота, позволяющего удалить остатки летучих соединений, присутствующих в реакторе и на катализаторе, в установку вводят воздух, чтобы инициировать регенерацию катализатора. Этот воздух является разбавленным вследствие частичной рециркуляции выходящего газа (число рециклов =5), состоящего из смеси N_2 , CO_2 и H_2O , а также непрореагировавшего кислорода. На этой стадии (периоды 1-4) температуру постепенно повышают, чтобы сжечь кокс, контролируя экзотермический эффект реакции. Наконец, оставшийся кокс полностью сжигают после последнего этапа в потоке чистого воздуха (период 5). Затем установку инертизируют в потоке N_2 , чтобы можно было начать следующее испытание.

Фигура 1 схематически показывает режим циркуляции потоков на стадии регенерации.

Таблица 1. Рабочие условия на стадии регенерации катализаторов

Период	Начальная т-ра	Конечная т-ра	Скорость повышения т-ры	Расход возвращаемого газа Q1 (л/ч/Г _{кат})	Расход азота Q2 (л/ч/Г _{кат})	Расход воздуха Q3 (л/ч/Г _{кат})	Период постоянной т-ры	Процесс
1	200°C	350°C	20°C/ч	1,4	0	0,6	5ч	прокалка кокса
2	350°C	480°C	20°C/ч	1,4	0	0,6	5ч	
3	480°C	540°C	20°C/ч	1,4	0	0,6	10ч	
4	540°C	590°C	20°C/ч	1,4	0	0,6	10ч	
5	580°C	590°C	-	0	0	2	10ч	прокалка кокса
6	580°C	230°C	100°C/ч	1,4	0,6	0	2ч	инертизация

Все испытания на катализ/регенерацию повторяли 20 раз, чтобы можно было экстраполировать срок службы катализатора. В следующих примерах он соответствует числу циклов, которые может выдержать катализатор, прежде чем его производительность не достигнет критического уровня, принятого равным половине от исходного уровня производительности, то есть уровня свежеприготовленного катализатора.

Пример 7: Сравнение каталитических систем "катализатор на основе смешанного

оксида Ta-Si" и "пропитанный катализатор Ta/Si"

В этом примере устанавливали отношение этанол/ацетальдегид в сырье 2,5 (моль/моль), температуру начала испытания 340°C и давление 0,15 бар. Для каждого катализатора расход сырья подбирали так, чтобы получить конверсию 45%. Сохранение

производительности по бутадиену в цикле обеспечивалось регулярным повышением температуры реактора. Снижение производительности между каждым циклом отражает скорость старения катализатора.

Пример	Катализатор	Производительность в 1 цикле (г/Г _{Ta} /ч)	Производительность после 20 циклов (г/Г _{Ta} /ч)	Снижение производительности после 20 циклов	Экстраполированное число циклов до достижения минимальной производительности
1-Сравн.	A-2%Ta/SiO ₂	37	22	41%	21
2	B-2%Ta-SiO ₂	31	26	16%	65

Пример 8: Сравнение каталитических систем "катализатор на основе смешанного оксида Nb-Si" и "пропитанный катализатор Nb/Si"

В этом примере устанавливали отношение этанол/ацетальдегид в сырье 2,5 (моль/моль), температуру начала испытания 340°C и давление 0,15 бар. Для каждого катализатора расход сырья подбирали так, чтобы получить конверсию 30%. Сохранение

производительности по бутадиену в цикле обеспечивалось регулярным повышением температуры реактора. Снижение производительности между каждым циклом отражает скорость старения катализатора.

Пример	Катализатор	Производительность в 1 цикле (г/Г _{Nb} /ч)	Производительность после 20 циклов (г/Г _{Nb} /ч)	Снижение производительности после 20 циклов	Экстраполированное число циклов до достижения минимальной производительности
1-Ср.	C-2%Nb/SiO ₂	30	12	60%	15
2	D-2%Nb-SiO ₂	22	18	18%	70

Пример 9: Сравнение каталитических систем "смешанный оксид Ta-Si-Zn" и "пропитанный катализатор Ta/Zn/Si"

В этом примере устанавливали отношение этанол/ацетальдегид в сырье 24 (моль/моль), температуру начала испытания 350°C и давление 0,15 бар. Для каждого катализатора расход сырья подбирали так, чтобы получить конверсию 55%. Сохранение

производительности по бутадиену в цикле обеспечивалось регулярным повышением температуры реактора. Снижение производительности между каждым циклом отражает скорость старения катализатора.

Пример	Катализатор	Производительность в 1 цикле (г/Г _{Ta} /ч)	Производительность после 20 циклов (г/Г _{Ta} /ч)	Снижение производительности после 20 циклов	Экстраполированное число циклов до достижения минимальной производительности
1-Ср.	E-1%Zn/2%Ta/SiO ₂	12	8	33%	30
2	F-1%Zn-2%Ta-SiO ₂	11	10	10%	100

Отметим, что в примерах 7-9 катализатор согласно изобретению на основе смешанного оксида имеет лучшую стабильность, чем катализатор, имеющий близкий состав, но у которого активная фаза была осаждена на подложку.

(57) Формула изобретения

1. Мезопористый катализатор для получения 1,3-бутадиена из этанола на основе смешанного оксида, содержащий кремний и по меньшей мере один металл М, выбранный

из группы, состоящей из тантала, ниобия и их смесей, причем массовое содержание металла М составляет от 0,1% до 20% от массы смешанного оксида, и указанный смешанный оксид получен в результате соединения атомов кислорода с по меньшей мере элементом кремния и элементом М, причем эти элементы М и кремний связаны ковалентной связью.

2. Катализатор по п. 1, содержащий металл М', причем указанный металл М' выбран из группы, состоящей из элементов групп 11 и 12 периодической системы элементов, и их смесей, и массовое содержание металла М' составляет от 0,1% до 20% от массы смешанного оксида.

3. Катализатор по п. 2, причем указанный металл М' выбран из группы, состоящей из серебра, меди, цинка и их смесей.

4. Катализатор по одному из пп. 1-3, причем указанный смешанный оксид является мезоструктурированным.

5. Катализатор по одному из пп. 1-4, причем смешанный оксид имеет удельную поверхность по меньшей мере 250 м²/г, объем пор по меньшей мере 1 мл/г и средний диаметр пор по меньшей мере 4 нм.

6. Катализатор по одному из пп. 1-5, имеющий форму шариков, таблеток, гранул, экструдатов или колец.

7. Катализатор по п. 6, содержащий по меньшей мере один пористый оксидный материал, играющий роль связующего, причем указанный пористый оксидный материал выбран из группы, состоящей из оксида кремния, оксида магния, глины, оксида титана, оксида лантана, оксида церия, фосфатов бора, и смесей по меньшей мере двух вышеуказанных оксидов.

8. Способ получения катализатора по одному из пп. 1-7 посредством современного способа металлоорганического синтеза золь-гель путем осаждения/гелеобразования, включающим по меньшей мере следующие этапы:

(а) растворение тетраэтилортосиликата (ТЕОС) в водно-органической среде, возможно в присутствии кислоты или основания, чтобы получить раствор,

(b) добавление к раствору, полученному на этапе (а), по меньшей мере одного предшественника металла М, в виде чистого вещества или растворенного в подходящей среде, совместимой с указанным раствором, полученным на этапе (а),

(с) осаждение смешанного оксида на основе Si и по меньшей мере металла М путем добавления кислоты, основания или путем применения особой температуры реакции,

(d) фильтрация с последующей возможной промывкой или выпаривание суспензии, полученной на этапе (с),

(е) по меньшей мере одна термическая обработка смешанного оксида, полученного на этапе (d), чтобы получить указанный катализатор.

9. Способ получения катализатора по п. 8, причем указанный этап термообработки (е) представляет собой сушку с последующим обжигом, причем указанная сушка осуществляется в сушильной печи в диапазоне температур от 20°C до 200°C в течение периода времени меньше 72 ч, а указанный этап обжига проводится на воздухе в печи в диапазоне температур от 300°C до 800°C в течение периода меньше 24 ч.

10. Применение катализатора по одному из пп. 1-7 для получения 1,3-бутадиена из сырья, содержащего по меньшей мере этанол, при температуре от 300°C до 400°C, давлении от 0,15 до 0,5 МПа, объемной скорости от 0,5 до 5 ч⁻¹.

11. Применение по п. 10, причем температура составляет от 320°C до 380°C.

12. Применение по одному из пп. 10-11, причем давление составляет от 0,15 до 0,3 МПа.

13. Применение по одному из пп. 10-12, причем объемная скорость составляет от 1 до 4 ч⁻¹.

5

10

15

20

25

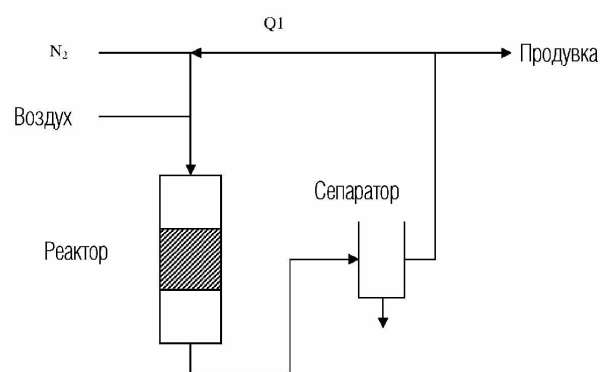
30

35

40

45

1/1



ФИГ. 1