



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1111684 A

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

a(51) C 07 C 27/06; C 07 C 1/04;
C 07 C 11/02; C 07 C 47/06;
C 07 C 31/08; C 07 C 53/08

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21) 2937846/23-04
(22) 20.06.80
(31) P 2924962.5
(32) 21.06.79
(33) ФРГ
(46) 30.08.84. Бюл. № 32
(72) Фридрих Вундер, Ханс-Юрген Арпе,
Эрнст Инго Лойпольд, Ханс-Йоахим
Шмидт и Хорст Хахенберг (ФРГ)
(71) Хехст АГ (ФРГ)
(53) 547.292.07(088.8)
(56) 1. Заявка ФРГ № 2507647,
кл. C 07 C 1/04, опублик. 1976.
2. Bhasin et al.-J.of Catalysis
1978, 54, 120.
3. Патент ФРГ № 2503233,
кл. C 07 C 53/08, опублик. 1978
(прототип).
(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСИ
УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, УКСУСНОГО АЛЬДЕГИ-
ДА, ЭТАНОЛА И C₂ - C₄ ОЛЕФИНОВ при

молярном соотношении кислородосодер-
жащих соединений и олефинов, равном
(1-2,5):1, из синтез-газа путем
взаимодействия окиси углерода и во-
дорода в газовой фазе при 150-350°C,
давлении 1-300 атм в присутствии ро-
диевого катализатора, отли-
ч а ю щ и й с я тем, что, с целью
повышения содержания олефинов, в ка-
честве родиевого катализатора исполь-
зуют катализатор, содержащий 0,1-
15 мас.% родия, 0,1-5,0 мас.% соеди-
нений щелочного металла, выбранных
из группы ацетатов натрия, лития
или калия, хлоридов натрия или цезия,
нитритов натрия или рубидия, осталь-
ное - кремниевую кислоту в качестве
носителя.

2. Способ по п. 1, отли-
ч а ю щ и й с я тем, что в качестве щелоч-
ного металла используют натрий.

(19) SU (11) 1111684 A

Изобретение относится к способу получения кислородосодержащих соединений C_2 и низкомолекулярных олефинов из синтез-газа, в частности смеси уксусной кислоты, ацетальдегида, этанола, этилена и пропилена, которые могут найти применение в химической промышленности.

Известен способ получения смеси указанных соединений из синтез-газа, т.е. смеси окиси углерода и водорода, при котором используют катализаторы, содержащие в основном марганец. При этом получают смеси, содержащие наряду с кислородосодержащими соединениями олефины с преимущественно 2-4 атомами углерода в молекуле [1]. Однако при проведении реакции значительная часть окиси углерода окисляется до двуокиси углерода, кроме того, содержание кислородосодержащих соединений в образующейся смеси очень незначительно [1].

Известен также способ получения смеси кислородосодержащих соединений и олефинов при взаимодействии синтез-газа с катализатором, содержащим 2,5 вес.% родия, при $300^\circ C$ и давлении 70 атм, причем лишь 3,4% из всей вступившей в реакцию окиси углерода переходит в насыщенные и ненасыщенные углеводороды с двумя или более атомами углерода, 43,1% - в кислородосодержащие C_2 -соединения и 52% в метан [2].

Благодаря использованию катализаторов, которые наряду с родием содержат также промоторы (магний или марганец), можно получать с повышенной селективностью такие кислородосодержащие соединения, как уксусную кислоту, уксусный альдегид и этанол.

Большое значение имеет получение низкомолекулярных олефинов - технически важных исходных продуктов тяжелого химического синтеза. Это важно в тех случаях, когда при увеличении выхода олефинов одновременно снижается выход метана, являющегося побочным продуктом.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности является способ получения кислородосодержащих соединений из синтез-газа при $150-450^\circ C$, давление 1,05-700 ат и мольном соотношении $H_2:CO$, равном 20:1-1:20, в газовой фазе в присут-

вии катализатора, содержащего 2,5-5% родия, преимущественно на носителе [3].

Однако проведение процесса по этому способу приводит к образованию невысокого содержания олефинов.

Цель изобретения - повышение содержания олефинов.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения смеси уксусной кислоты, уксусного альдегида и C_2 - C_4 -олефинов при мольном соотношении кислородосодержащих соединений и олефинов, равном (1-2,5):1, из синтез-газа путем взаимодействия окиси углерода и водорода в газовой фазе при $150-350^\circ C$, давлении 1-300 атм в присутствии родиевого катализатора, в качестве родиевого катализатора используют катализатор содержащий 0,1-15 мас.% родия и 0,1-5,0 мас.% соединений щелочного металла, выбранных из группы ацетатов натрия, лития или калия, хлоридов натрия или цезия, нитратов натрия или рубидия, остальное - кремниевую кислоту в качестве носителя.

Преимущественно в качестве щелочного металла используют натрий.

В результате проведения процесса образуются олефины, главным образом, этилен, пропилен и небольшие количества бутенов, и кислородосодержащие продукты - уксусная кислота, уксусный альдегид и этанол.

Присутствие в катализаторах ионов щелочных металлов в небольших количествах способствует образованию олефинов, приводит к уменьшению степени конверсии синтез-газа в метан и, кроме того, значительно повышает общую активность катализаторов. Селективность процесса составляет 70-90% в расчете на прореагировавшую окись углерода. Остаток окиси углерода превращается в алканы, включая метан, двуокись углерода, и в незначительной степени кислородосодержащие соединения с тремя или более атомами углерода.

Мольное соотношение кислородосодержащих C_2 -соединений и олефинов составляет (1-2,5):1, причем под мольным соотношением имеется в виду отношение суммы молей кислородосодержащих C_2 -соединений, т.е. уксусной кислоты, уксусного альдегида и этанола, к сумме молей олефинов с 2-4 атомами C.

Проведение процесса по данному способу позволяет получать смесь кислородосодержащих C_2 соединений и олефинов при молярном соотношении, равном (1-2,5):1.

Пример. Серия А. (применение носителей, содержащих различные количества натрия).

В каждом случае по 52 г (120 мл) приведенных в табл. 1 носителей на основе кремневой кислоты пропитывают раствором 1,08 г гексагидрата хлористого магния в 66 мл воды при комнатной температуре и затем высушивают в течение 2 ч при $80^\circ C$ и в течение 2 ч при $150^\circ C$. Далее проводят процесс спекания в течение 30 мин при $800^\circ C$. Спеченный носитель пропитывают раствором 4,0 г хлорида родия (III) $\cdot x H_2O$ (37,4 мас.% Rh) в 66 г воды при комнатной температуре и высушивают описанным образом. Затем катализаторы помещают в стеклянный сосуд и восстанавливают, пропуская через них в течение 3 ч водород со скоростью 30 мл/ч при $225-275^\circ C$ и нормальном давлении.

Полученные катализаторы содержат 2,7 мас.% Rh и 0,24 мас.% Mg.

100 мл катализатора помещают в реакционную трубку из нержавеющей стали длиной 810 мм и внутренним диаметром 16 мм, снабженную термометрической трубкой с внешним диаметром 6 мм. Нужную температуру поддерживают с помощью водяной бани.

Через катализатор пропускают газовую смесь окиси углерода и водорода в объемном соотношении 1:1 при давлении 20 атм и температурой внутри реактора $275^\circ C$, со скоростью 70 мл/ч. Реакционную смесь охлаждают и сбрасывают давление неконденсирующихся компонентов. Газообразные компоненты и сконденсировавшиеся продукты реакции анализируют с помощью газовой хроматографии. Полученные результаты приведены в табл. 1. Условия проведения реакции: давление 20 бар, температура $275^\circ C$; исходный газ $CO:H_2=1$, скорость 70 мл/ч; объем катализатора 0,1 л, состав 2,7% Rh, 0,24% Mg на SiO_2 ; $AsOH$ -уксусная кислота, AsH -уксусный альдегид, $EtOH$ -этанол.

Серия В. (использование носителей, легированных различными солями щелочных металлов). Приведенные

в табл. 2 количества соли щелочного металла (что соответствует 8,16 ммоль безводного соединения) растворяют каждый раз в 66 г воды. Каждый из полученных растворов пропитывают 52 г (120 мл) кремневой кислоты в качестве носителя в соответствии с сравнительным примером 1 серии А. После пропитки носители высушивают в течение 2 ч при $80^\circ C$, затем в течение 2 ч при $150^\circ C$ и наконец спекают в течение 30 мин при $800^\circ C$. Затем каждый из носителей пропитывают раствором 1,08 г шестиводного хлористого магния в 66 г воды, после чего их высушивают и проводят процесс спекания описанным образом. Обработанные таким образом носители пропитывают раствором 4,0 г хлористого родия (III) $\cdot x H_2O$ (37,4 мас.% Rh) в 66 г воды, высушивают в течение 2 ч при $150^\circ C$ и восстанавливают в стеклянном сосуде, пропуская через него в течение 3 ч водород со скоростью 30 мл/ч при $225-275^\circ C$ и нормальном давлении. Полученные катализаторы содержат 2,7 мас.% Rh и 0,24 мас.% Mg.

Испытание полученных катализаторов проводят в описанном в серии А реакторе и в тех же условиях. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Серия С. (установка с циркуляцией газа).

Установка состоит из обогреваемого трубчатого реактора с трубкой из коррозионностойкой стали длиной 1 м и внутренним диаметром 24,4 мм, с коаксиально расположенной в ней гильзой термометра с внешним диаметром 12 мм, соединенного последовательно с реактором конденсатора, сборника конденсата и компрессора для возврата части непрореагировавшего газа (газа циркуляции в реакторе). В каждом из опытов в реактор загружают по 250 мл указанного катализатора. После продувки установки азотом в нее подают исходный синтез-газ состава, об. %: 49 CO , 49 H_2 , 1 CO_2 , 1 O_2 (газ содержит также незначительные количества других компонентов) под давлением 100 бар и нагревают реактор до $275^\circ C$. В процессе нагревания и далее в ходе всего опыта к газу циркуляции через всасывающую линию компрессора ежечасно добавляют

1000 нл/ч синтез-газа указанного состава и полученную смесь пропускают над катализатором. Количество возвращаемого в реактор газа циркуляции составляет 5000 л/ч. Выходящую из реактора газовую смесь охлаждают в охлаждаемом рассолом конденсаторе до 5°C и сконденсировавшиеся продукты улавливают в сборнике. Несконденсировавшийся газ циркуляции после смешения с свежим синтез-газом с помощью компрессора снова возвращают в реактор. Для поддержания в системе давления и для отделения олефинов и побочных продуктов часть газа циркуляции отводят через запорный вентиль. По описанному способу осуществляют процессы в соответствии с сравнительным примером 3 и 11-13. Полученные результаты представлены в табл. 3. В примере 3 в качестве катализатора применяют 250 мл катализатора, описанного в сравнительном примере 4. В примере 2 применяют 250 мл того же катализатора, что и в примере 4. В примере 12 применяют 250 мл того же катализатора, что и в примере 5.

В примере 13 применяют 250 мл катализатора, приготовленного следующим образом.

120 г описанного в сравнительном примере 1 носителя на основе кремневой кислоты с содержанием Na 0,04 мас.% пропитывают раствором 2,49 г шестиводного хлористого магния и 1,55 г ацетата натрия в 152 г воды и высушивают в течение 2 ч при 80°C, 2 ч при 120°C и 2 ч при 150°C. Носитель затем пропитывают раствором 9,24 г хлористого родия (III) (37,4 мас.% Rh) в 152 г воды и снова высушивают описанным способом. Затем катализатор помещают в стеклянный сосуд и восстанавливают, пропуская через него в течение 3 ч водород со скоростью 50 нл/ч при 225-275°C и нормальном давлении. Полученный в результате катализатор содержит, мас. %: 2,7 Rh, 0,24 Mg, 0,37 Na и 1,9 Cl. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Условия проведения реакции: установка с циркуляцией газа, давление 100 бар, температура 275°C, исходный газ CO:H₂=1, скорость 1000 нл/ч; объем катализатора 0,25 л, состав катализатора, %: 2,7 Rh, 0,24 Mg на SiO₂; AcQH - уксусная кислота,

AcH - уксусный альдегид, EtOH - этанол.

Серия D. (применение других катализаторов различного состава). Используют трубку для проведения реакции под давлением длиной 500 и внутренним диаметром 16 мм, снабженную расположенной в ней коаксиально термометрической трубкой с внешним диаметром 6 мм, подсоединенный последовательно конденсатор, сборник конденсата и регулятор давления. Температуру в реакторе в соответствии с примером 14 поддерживают с помощью масляной бани, а примерами 15-19 - солевого расплава.

В реактор загружают 50 мл катализатора, промывают его азотом и пропускают затем над катализатором указанное в табл. 3 количество синтез-газа (смесь окиси углерода и водорода в объемном соотношении 1:1) при указанных в этой табл. 3 давлении и температуре. Собирающийся в сборнике конденсат и отводимые через регулятор давления несконденсировавшиеся газы подвергают газохроматографическому анализу. Приведенные в табл. 4 результаты являются средними значениями за 5 ч работы реактора, объем катализатора 50 мл. В примерах 14-19 в приготовлении катализатора используют зернистый носитель с размером частиц 1,2-3,0 мм.

Пример 14. 26 г (60 мл используемой в качестве носителя) кремневой кислоты с содержанием натрия 0,04 мас.% пропитывают раствором 0,54 г гексагидрата хлористого магния и 0,5 бромистого калия в течение еще 2 ч при 150°C, после чего спекают в течение 30 мин при 750°C. Спеченный носитель пропитывают раствором 2,0 г хлорида родия (III) x H₂O (37,4 мас.% Rh) в 33 мл воды и высушивают описанным способом. Затем катализатор восстанавливают, пропуская через него в течение 3 ч 30 нл/ч водорода при 225-275°C и нормальном давлении. Полученный катализатор содержит 2,7 мас.% Rh, 0,23 мас.% Mg, 0,57% K, 1,1% Br и 0,8% Cl.

Пример 15. Процесс проводят по примеру 14, но вместо 0,5 г бромистого калия используют 0,1 гидроксида лития. Полученный катализатор

содержит, %: 2,7 Rh, 0,22 Mg, 0,1 Li и 1,2 Si.

Пример 16. Природный силикат магния кипятят в 50%-ной уксусной кислоте, после чего промывают водой и высушивают. После такой обработки носитель имеет следующий состав, мас. %: SiO_2 65,5, Al_2O_3 3,6, Fe_2O_3 0,5 MgO 14,0%.

30 г (60 мл) полученного носителя пропитывают раствором 0,8 г ацетата цезия в 25 мл воды и высушивают в течение 2 ч при 80°C , а затем еще 2 ч при 150°C , после чего проводят процесс спекания в течение 30 мин при 750°C . Спеченный носитель пропитывают, как в примере 14, раствором хлорида родия (III) (37,4% Rh) в 25 мл воды, высушивают и восстанавливают.

Полученный катализатор содержит, %: 2,3 Rh, 7,8 Mg, 1,7 Cs и 1,5 Si.

Пример 17. Процесс проводят таким же образом, как и в примере 16, но вместо 0,7 г ацетата цезия используют 1,0 г карбоната рубидия. Полученный катализатор содержит, %: 2,3 Rh, 7,9 Mg, 2,3 Rb и 1,2 Si.

Пример 18. 42 г (60 мл) используемой в качестве носителя окиси алюминия с удельной поверхностью $250 \text{ м}^2/\text{г}$ пропитывают раствором 0,25 г метасиликата натрия (содержание воды 0,1%) и 0,54 г гексагидрата хлористого магния в 29 мл воды и затем высушивают и спекают. Спеченный носитель пропитывают, как в примере 14, раствором 2,0 г хлорида родия (III) (37,4 мас. % Rh) в 29 мл воды, высушивают и восстанавливают. Полученный катализатор содержит, %: 1,7 Rh, 0,14 Mg, 0,25 Na и 1,1 Si.

Пример 19. 45 г (60 мл) алюмосиликата с удельной поверхностью $100 \text{ м}^2/\text{г}$ пропитывают раствором 0,6 безводного иодистого натрия и 0,54 г гексагидрата хлористого магния в 17 мл воды и затем высушивают, спекают, спеченный носитель по примеру 14 пропитывают раствором 2,0 г хлорида родия (III) (57,4 мас. % Rh) в 17 мл воды, высушивают и восстанавливают.

Полученный катализатор содержит, %: 1,6 Rh, 0,13 Mg, 0,2 Na и 1,0 Si.

Пример 20. 52 г (100 мл) указанного в сравнительном примере 1 носителя на основе кремниевой кислоты пропитывают раствором 1,08 г гексагидрата хлористого магния и 0,5 г хлористого натрия в 66 г воды при комнатной температуре, затем сушат 2 ч при 80°C и 2 ч при 150°C . Затем в течение 30 мин производится прокаливание при 650°C . Прокаленный носитель пропитывают раствором 0,15 г хлористого родия (III) $\times \text{H}_2\text{O}$ (38,1 мас. % Rh) в 66 г воды при комнатной температуре и сушат таким же образом, как описано выше. Катализатор восстанавливают 3-часовым пропусканием в стеклянном сосуде 30 мл/ч водорода при $225\text{--}275^\circ\text{C}$ при нормальном давлении.

Полученный катализатор содержит, мас. %: 0,1 Rh, 0,24 Mg и 0,6 Na.

При названных в серии опытов А условиях реакции получают результаты, приведенные в табл. 5.

Пример 21. 52 г (100 мл) указанного в сравнительном примере 1 носителя на основе кремниевой кислоты пропитывают раствором 0,5 г гексагидрата хлористого магния и 5,7 г хлористого натрия в 66 г воды, сушат 2 ч при 80°C и 2 ч при 150°C и после этого в течение 30 мин при 650°C . Прокаленный носитель пропитывают затем раствором 26,8 г хлористого родия (III) $\times \text{H}_2\text{O}$ (38,2 мас. % Rh) в 66 г воды и сушат таким же образом, как описано выше. Катализатор восстанавливают по примеру 14. Он содержит мас. %: 15,0 Rh, 0,1 Mg и 5,0 Na.

Полученные результаты приведены в табл. 5.

Условия реакции: 20 бар, 275°C , введенный газ 70 мл/ч, $\text{CO}:\text{H}_2=1$, объем катализатора 0,1 л, AsOH - уксусная кислота, AsH - ацетальдегид, EtOH - этанол.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать смесь кислородосодержащих C_2 -соединений и $\text{C}_2\text{--C}_4$ -олефинов с повышенным содержанием олефинов, что характеризуется молярным соотношением продуктов, равным (1-2.5):1.

Таблица 1

Пример	Содержание Na в продажном носителе, %	Степень превращения CO, мол. %	Выход кислотсодержащих C ₂ -продуктов г/л.ч	Селективность от количества прореагировавшей CO по отношению к, мол. %							Молярное соотношение**
				AcOH	AcH	EtOH	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	CH ₄	

Сравнительные

1	0,04	28,0	36	15	12	3	0,6	2,2	0,2	53	13,8
2	0,07	26,1	41	19	14	2,5	2,6	10,7	0,7	38	3,5
1	0,12	28,4	47	18	16,5	3,5	4,9	17,6	0,6	25	2,2
2	0,18	29,8	57	22,5	17	4	6,3	21,0	0,7	15	2,1
3	0,25	30,8	62	24	19,2	3	7,5	25,3	1,2	8	1,85

* Этилацетат и диэтилацетат уксусного альдегида пересчитаны на уксусную кислоту, уксусный альдегид и этанол.

** Сумма молей AcOH, AcH, EtOH
Сумма молей C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈

Таблица 2

Пример	Добавка соединений щелочного металла (безводного)	Содержание щелочного металла, %**	Степень превращения CO, %	Выход кислотсодержащих C ₂ -соединений г/л.ч	Селективность от количества прореагировавшей CO по отношению к, мол. %							Молярное соотношение**
					AcOH	AcH	EtOH	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	CH ₄	
4	0,670 NaOAc	0,4	31,5	67,6	26,5	19	3	8	28,6	0,4	5	1,77
5	0,477 NaCl	0,4	33,2	72,5	28	18	3	10,2	23,1	0,7	6	1,88
6	0,694 NaNO ₃	0,4	29,5	46	17	12	7	9,6	21,9	0,5	12	1,47
7	0,538 LiOAc	1,15	17,0	32	21	18	4	12,5	19,8	0,7	10	1,65
8	0,800 KOAc	0,65	17,7	33	23	14	5	8,6	14,4	1,0	13	1,82
9	1,204 RbNO ₃	1,36	12,5	20,5	18	16	4	10,3	18,9	0,8	11	1,63
10	1,374 CsCl	2,04	10,4	15	18	12	3	9,5	16,9	0,6	14	1,56

** Включают 0,04% Na, содержащегося в продажном носителе; в каждом случае количество добавляемого щелочного металла составляет 8,16 ммоль.

Т а б л и ц а 3

При- мер	Содер- жание щелоч- ного метал- ла***, %	Сте- пень превра- щения СО, %	Выход кисло- родсо- держа- щих С ₂ -сое- динений за 100 ч работы г/л\ч	Селективность* от количества прореагировавшей СО по отноше- нию к, мол. %							Мольное соотношение**
				АСОН	АСН	ЕтОН	С ₂ Н ₄	С ₃ Н ₆	С ₄ Н ₈	СН ₄	
Срав- ни- тель- ный 3	0,04	21,6	380	41,2	27,6	4,8	2,3	4,4	0,4	8,7	13,7
11	0,4	39,2	452	31,5	18,3	3,7	9,6	24,1	0,8	3,8	2,05
12	0,4	33,9	428	37,4	12,3	2,1	11,5	23,6	1,0	4,1	1,86
13	0,37	34,6	410	32,6	15,5	1,5	12,2	25,1	1,1	3,2	1,68

Объем катализатора 50 мл
Т а б л и ц а 4

При мер	Условия реакции		Сте- пень превра- щения, мол. %	Выход кисло- родсо- держа- щих C ₂ -сое- дине- ний, г/л.ч	Селективность * СО по отношению к, мол. %						Мольное соот- ношение **		
	Давление, бар	Темпера- тура, °C			СО:Н ₂ -1:1	АСОН	АСН	EtOH	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆		C ₄ H ₈	CH ₄
14	1	350	10	18,0	6	17,8	8,2	3,3	7,2	16,8	1,5	35,0	1,5
15	300	150	250	1,5	14	25,3	12,8	4,8	8,0	16,6	2,5	21,0	2,1
16	20	275	70	5,0	12	3,5	8,5	21,0	8,5	21,2	1,3	18,0	1,4
17	20	275	70	4,1	11	5,2	10,1	17,7	6,2	14,0	1,8	25,0	2,2
18	20	275	70	16,6	41	15,4	8,2	6,4	10,7	18,2	2,3	19,0	1,25
19	20	275	70	8,3	31	20,2	7,3	1,1	5,9	18,3	2,4	25,3	1,5

Таблица 5

При- мер	Rh, %		Степень превраще- ния CO, мол. %	Выход кис- лород- содер- жащих C ₂ -про- дуктов г/л.ч	Селективность* от количества прореа- гировавшей CO по отношению к, мол. %						Молярное отноше- ние	
	EtOH	C ₂ H ₄			AcOH	AcH	EtOH	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈		CH ₄
	20	0,1	3,2	10,0	21,0	8,5	3,5	8,5	21,2	1,3	18,0	1,4
	21	15,0	40,6	163,4	25,3	13,8	3,8	9,0	15,6	2,5	21,0	2,1

Редактор М. Недолуженко Составитель Л. Горбачева
Техред Ж. Кастелевич Корректор М. Шароши

Заказ 6335/45 Тираж 409 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4