



(19) **SU**⁽¹¹⁾ **1 031 045**⁽¹³⁾ **A1**

(51) МПК⁶ **B 01 J 37/00, 23/44**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ
СССР

(21), (22) Заявка: 3236610/04, 15.01.1981

(46) Дата публикации: 20.03.1995

(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N
421226, кл. В 01J 11/52, 1972. Авторское
свидетельство СССР N 700973, кл. В 01J
23/44, 1977. Авторское свидетельство СССР N
446994, кл. В 01J 11/52, 1972.

(71) Заявитель:
Институт катализа СО АН СССР

(72) Изобретатель: Матвеев К.И.,
Максимов Г.М.

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ C₆-
C₁₀ В КЕТОНЫ

S U 1 0 3 1 0 4 5 A 1

S U 1 0 3 1 0 4 5 A 1



(19) **SU**⁽¹¹⁾ **1 031 045**⁽¹³⁾ **A1**

(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 37/00, 23/44**

STATE COMMITTEE
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 3236610/04, 15.01.1981

(46) Date of publication: 20.03.1995

(71) Applicant:
Institut kataliza SO AN SSSR

(72) Inventor: **Matveev K.I.,
Maksimov G.M.**

(54) METHOD OF PREPARING CATALYZER FOR LIQUID-PHASE OXIDIZING OF OLEFIN C₆- C₁₀ IN KETONE

S U 1 0 3 1 0 4 5 A 1

S U 1 0 3 1 0 4 5 A 1

Изобретение относится к способам приготовления катализаторов для окисления высших олефинов в кетоны.

Известен способ приготовления катализатора для жидкофазного окисления олефинов путем смешения водного раствора соли палладия, фосфорномолибденванадиевой гетерополиокислоты, содержащей 1-8 атомов ванадия, с концентрацией 0,001-2 моль/л и подкисления серной кислотой до pH 1,1.

Недостатком известного способа является получение катализатора с недостаточно высокой активностью.

Известен также способ приготовления катализатора для жидкофазного окисления олефинов в карбонильные соединения путем растворения сульфата палладия в растворе гетерополиокислоты $H_3PMo_6V_5O_{37}$, полученной растворением фосфорноокислого натрия, пятиокси ванадия и бикарбоната натрия в воде с последующим кипячением, фильтрованием и подкислением серной кислотой до pH 1,4.

Недостатком известного способа приготовления катализатора является его многостадийность.

Ближайшим решением поставленной задачи является способ приготовления катализатора для жидкофазного окисления олефинов C_6-C_{10} в кетоны путем растворения сульфата палладия в водном растворе фосфорномолибденванадиевой гетерополиокислоты (ГПК- n , где n - число атомов ванадия в молекуле, равное 1-8), полученной смешением соответствующих солей, окислов или кислот с восстановлением смеси гидразином и последующим окислением окислителем.

К недостаткам известного способа приготовления следует отнести его многостадийность, а также получение катализатора с недостаточно высокой активностью вследствие малой растворимости олефинов и кетонов в воде.

Целью изобретения является упрощение способа приготовления и получение катализатора с повышенной активностью.

Указанная цель достигается описываемым способом приготовления катализатора для жидкофазного окисления олефинов C_6-C_{10} в кетоны, заключающимся в растворении сульфата палладия в растворе гетерополиокислоты в качестве которой используют водно-метанольный раствор натриевой соли фосфорномолибденванадиевой гетерополиокислоты, имеющей 1-4 атома ванадия, с содержанием метанола 50-90 об. %, полученной смешением водных растворов фосфорномолибденовой гетерополиокислоты, ванадата натрия и фосфорной кислоты.

Сущность способа заключается в следующем. Натриевые соли ГПК готовят замещением атомов молибдена в фосфорномолибденовой гетерополиокислоте (ГПК-0) на ванадий путем растворения последней в водном растворе матаванадата натрия и H_3PO_4 . Образование соли происходит быстро и количественно, причем промежуточного восстановления ванадия гидразином не требуется. Сульфат палладия вводят в виде концентрированного раствора в 9M H_2SO_4 до концентрации 0,0005-0,005 M, при этом одновременно происходит

подкисление катализатора до pH 1,0-1,4.

Катализатор, полученный растворением в водном метаноле натриевой соли ГПК и сульфата палладия, используют в процессе окисления высших олефинов в кетоны при 50-90°C и $P_{O_2} = 1-5$ атм, причем его активность в 4-40 раз выше, чем у известного, но без добавок спирта, селективность сохраняется на уровне 95-98% при несущественном снижении скорости образования кетонов с удлинением углеродной цепи.

Настоящий способ позволяет также исключить стадии восстановления и окисления ванадия, что значительно упрощает способ.

Пример 1. В стеклянный стакан на 500 мл загружают 400 мл дистиллированной воды и 54 г (0,342 моль) $NaVO_3 \cdot 2H_2O$, нагревают при перемешивании до полного растворения ванадата. Затем добавляют 2,79 г (0,0385 моль) H_3PO_4 (в расчете на 100%-ную) и мелкими порциями 125 г (0,057 моль) $H_7PMo_{12}O_{42} \cdot 20H_2O$. Полученный темно-красный раствор кипятят при перемешивании 1 ч, при этом он упаривается. После охлаждения объем раствора доводят до 226 мл. Получают 0,333 M раствор ГПК-4 состава $Na_4H_3PMo_3V_4O_{40}$.

26,6 мл концентрированного раствора ГПК-4 смешивают с 50 мл метанола, добавляют 0,43 мл 0,233 M раствора $PdSO_4$ в 9 M H_2SO_4 и доводят объем смеси водой до 100 мл. Получают катализатор состава: 0,08 M ГПК-4, 0,001 M $PdSO_4$, 12,4 M CH_3OH в воде, пригодный для окисления олефинов C_6-C_8 .

Данным раствором (57 мл) окисляют октен-1 (0,917 мл, 5,7 ммоль) в автоклаве при перемешивании при 50°C и 5 ати O_2 . Через 15 мин в растворе найдено 2,51 ммоль октанона-2. Конверсия олефина в кетон 44% при селективности 95%.

Пример 2. В стеклянный стакан на 500 мл загружают 300 мл дистиллированной воды и 54 г (0,342 моль) $NaVO_3 \cdot 2H_2O$, нагревают при перемешивании до полного растворения ванадата. Затем добавляют 2,79 г (0,0385 моль) H_3PO_4 (в расчете на 100%-ную) и мелкими порциями 187 г (0,0854 моль) $H_7PMo_{12}O_{42} \cdot 20H_2O$. Полученный темно-красный раствор кипятят при перемешивании 1 ч, при этом он упаривается. После охлаждения объем раствора доводят до 378 мл. Получают 0,333 M раствор ГПК-3 состава $H_3Na_3PMo_9V_3O_{40}$.

33,3 мл полученного таким образом раствора смешивают с 50 мл метанола, добавляют 0,43 мл 0,233 M раствора $PdSO_4$ в 9 M H_2SO_4 и доводят объем смеси водой до 100 мл. Получают раствор 0,1 M ГПК-3 и 0,001 M $PdSO_4$, 12,4 M CH_3OH в воде.

Данные по окислению олефинов приготовленным катализатором приведены в табл.1.

Пример 3. Приготовленный, как в примере 1, концентрированный раствор ГПК-3 упаривают до влажной массы, которую затем высушивают на воздухе, получают 236 г (0,108 моль) сухой натриевой соли ГПК-3 в виде красно-оранжевых кристаллов состава $Na_3H_3PMo_9V_3O_{40} \cdot 20H_2O$.

20,8 г сухой соли ГПК-3 растворяют в 75 мл метанола с добавлением 5 мл дистиллированной воды, затем вводят 0,43 мл 0,233 М раствора PdSO₄ в 9 М H₂SO₄, объем смеси водой доводят до 100 мл. После отфильтровывания выпавшего сульфата натрия получают катализатор состава: 0,1 М ГПК-3, 0,001 М PdSO₄, 18,5 М CH₃OH в воде, пригодный для окисления высокомолекулярных олефинов. Данные по получению некоторых кетонов на этом катализаторе представлены в табл.2.

Как видно из примеров и сравнения активностей катализаторов, катализаторы, полученные настоящим способом, имеют по многим показателям (селективность, активность и др.) значительные преимущества перед известными аналогичными катализаторами окисления

высших олефинов в кетоны.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО
 ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ C₆- C₁₀ В КЕТОНЫ
 путем растворения сульфата палладия в
 растворе гетерополиокислоты, отличающийся
 тем, что, с целью упрощения способа
 приготовления и получения катализатора с
 повышенной активностью, в качестве
 раствора гетерополиокислоты используют
 водно-метанольный раствор натриевой соли
 фосфорномолибденванадиевой
 гетерополиокислоты, имеющей 1 - 4 атома
 ванадия, с содержанием метанола 50 - 90
 об.%, полученной смешением водных
 растворов фосфорномолибденовой
 гетерополиокислоты, ванадата натрия и
 фосфорной кислоты.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Количество катализатора, мл	Олефин и его количество	Т, t, / °С	P ₀₂ , ати	Время реакции, мин	Продукты окисления, ммоль	Конверсия в кетонимол, %	Селективность, мол. %
50	C ₆ H ₁₂ – 1; 1 мл (8 ммоль)	50	5	15	0,16 C ₆ H ₁₂ 0-3	63	96
29,5	C ₇ H ₁₄ – 1; 1 мл (7,17 ммоль)	50	5	30	4,88 0,055 C ₇ H ₁₄ 0-4	71,7	96
10	C ₈ H ₁₆ – 1; 0,157 мл (1 ммоль)	50	1	15	0,161 4,92 0,016 C ₇ H ₁₄ 0-3 C ₇ H ₁₄ 0-2 C ₈ H ₁₆ 0-3	56,6	96
10	C ₈ H ₁₆ – 1; 0,157 мл (1 ммоль)	50	1	60	0,55 0,016 0,027 C ₈ H ₁₆ 0-2 C ₈ H ₁₆ 0-4 C ₈ H ₁₆ 0-3	92,1	95
20	Циклогексен, 1 мл (9,9 ммоль)	50	3	15	0,878 0,694 циклогексанона	7	+

* Вывод о селективности сделать не удалось из-за методических трудностей, однако побочных продуктов не обнаружено.

Таблица 2

Количество катализатора, мл	Олефин и его количество	T, t, / °C	P ₀₂ , ати	Время реакции, мин	Продукты окисления, ммоль	Конверсия в кетоним мол. %	Селективность, мол. %
20	C ₈ H ₁₆ - 1; 0,31 мл (2 ммоль)	50	1	15	0,019 0,073	58,5	96
40	C ₈ H ₁₆ - 1; 1 мл (6,37 ммоль)	70	5	15	1,08 0,105 0,258	31	96
50	C ₈ H ₁₆ - 1; 1 мл (6,37 ммоль)	90	5	15	1,62 0,066 0,27	43,5	96
20	C ₁₀ H ₂₀ - 1; 0,9 мл (4,72 ммоль)	50	5	15	2,45 1,94	41	98
21	C ₈ H ₁₆ - 2; 0,157 мл (1 ммоль)	70	1	30	0,059 0,252	31	98