



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 555 941** ⁽¹³⁾ **A1**

(51) МПК⁶ **B 01 J 37/03, 23/64**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ
СССР

(21), (22) Заявка: 4422234/04, 11.05.1988

(46) Дата публикации: 27.01.1995

(56) Ссылки: **Металлические катализаторы.** -
Алма-Ата, 1982, с.173-184. J.Turkovich.
**Palladium: Preparation and Catalytic
Properties of particles of Uniform Size.**
Science, 1970, v.169, 3946(873).

(71) Заявитель:

Институт органического катализа и
электрохимии АН КазССР,
Институт катализа СО АН СССР

(72) Изобретатель: **Максимов Г.М.,
Закарина Н.А., Матвеев К.И., Токтабаева
Н.Ф., Закумбаева Г.Д., Камбарова Т.Д.**

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ БУТИНДИОЛА-1,4 В
БУТАНДИОЛ-1,4

(57)

Изобретение относится к каталитической химии, в частности к приготовлению катализатора для гидрирования бутиндиола-1,4 в бутандиол-1,4. С целью приготовления катализатора с повышенными активностью и селективностью к раствору тетрахлоропалладоата калия добавляют кристаллогидраты натриевой соли вольфрамовой кислоты и калиевой соли гексаниобиевой кислоты ф-лы

$K_7HNb_6O_{19} \cdot 12H_2O$ при массовом их соотношении, равном 2, и атомном отношении вольфрама и ниобия к палладию, равном 1 - 2, с последующим нагреванием смеси до кипения, охлаждением и обработкой восстановителем - водородом, образованием золя палладия и суспендированием в нем α -оксида алюминия, отделением полученного осадка и его сушкой. Новый катализатор имеет активность до 9,7 моль/с г Pd и селективность 98% (по бутандиолу-1,4).

S U 1 5 5 5 9 4 1 A 1

S U 1 5 5 5 9 4 1 A 1



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 555 941** ⁽¹³⁾ **A1**

(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 37/03, 23/64**

STATE COMMITTEE
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4422234/04, 11.05.1988

(46) Date of publication: 27.01.1995

(71) Applicant:

Institut organicheskogo kataliza i
ehlektrokhimii AN KazSSR,
Institut kataliza SO AN SSSR

(72) Inventor:

Maksimov G.M.,
Zakarina N.A., Matveev K.I., Toktabaeva
N.F., Zakumbaeva G.D., Kambarova T.D.

(54) **PROCESS FOR PREPARING CATALYST FOR HYDROGENATION OR BUTINDIOL-1**

(57) Abstract:

4 TO BURANEDIOL-1.4. FIELD: catalytic chemistry. SUBSTANCE: to a solution of potassium tetrachloropalladoate are added crystallohydrates of a sodium salt of tungstic acid and a potassium salt of hexaniobic acid of the formula: $K_7HNb_6O_{19} \cdot 12H_2O$ in a 2 weight ration and at a tungsten and niobium to palladium

atomic ration of 1-2 followed by heating the mixture to the boiling point, cooling and treating it with a reducing agent such as hydrogen, forming a palladium sol and suspending α - aluminium oxide therein, separating the resulting precipitate and drying the latter. The new catalyst has an activity of not greater than 9.7 mole/s*g Pd and a butenediol-1.4 selectivity of 98%. EFFECT: improved activity and selectivity.

S U
1 5 5 5 9 4 1
A 1

A 1
1 5 5 5 9 4 1
S U

Изобретение относится к способам приготовления палладиевых катализаторов для гидрирования и может быть использовано для приготовления катализаторов, применяемых в селективном гидрировании бутиндиолов в бутандиолы.

Цель изобретения - приготовление катализатора с повышенной активностью и селективностью за счет использования новой массы реагентов при определенном их соотношении и дополнительных операций.

Пример 1. 0,296 г K_2PdCl_4 растворяют в 50 мл воды. Затем растворяют в 20 мл воды 0,211 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и 0,0725 г $K_7HNNb_8O_{19} \cdot 12H_2O$ каждый в отдельности. Растворы $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и $K_7HNNb_8O_{19} \cdot 12H_2O$ смешивают, к смеси прибавляют раствор K_2PdCl_4 . Смесь нагревают до кипения, затем охлаждают и разбавляют водой до 200 мл. Далее в полученный раствор пропускают водород при 20-30°C до полного почернения раствора. Образуется коллоидный раствор металлического Pd с концентрацией $C_{Pd} = 4,8 \cdot 10^{-3}$ М. В полученный раствор добавляют 10 г $\gamma-Al_2O_3$ и перемешивают в течение 2 ч. Затем осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Содержание Pd в катализаторе составляет 1%. Атомное соотношение (W + Nb) : Pd = 1.

0,02 г 1% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ загружают в каталитическую утку, добавляют 25 мл воды и насыщают водородом при температуре 20°C и давления 30 атм при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Затем в утку вносят 0,96 г бутиндиола-1,4 и гидрируют. Реакция заканчивается через 96 мин. Конверсия бутиндиола-1,4 равна 100%, селективность по бутандиолу 96,8%. Активность катализатора составляет 9,7 ммоль/с·г Pd.

Пример 2. 0,296 г K_2PdCl_4 растворяют в 50 мл воды. Растворы 0,422 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в 20 мл воды и 0,145 $K_7HNNb_8O_{19} \cdot 12H_2O$ в 20 мл воды смешивают, затем добавляют раствор K_2PdCl_4 . Смесь нагревают до кипения, затем охлаждают и разбавляют водой до 200 мл. В полученный раствор пропускают водород при 20-30°C до полного почернения раствора. Образуется коллоидный раствор металлического Pd с концентрацией $C_{Pd} = 4,8 \cdot 10^{-3}$ М. В полученный раствор добавляют 10 г $\gamma-Al_2O_3$ и перемешивают в течение 2 ч. Затем осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Содержание Pd в катализаторе составляет 1%. Атомное соотношение (W + Nb)/Pd = 2.

Гидрирование бутандиола-1,4 осуществляют в условиях примера 1. Навеска катализатора 0,04 г, количество бутиндиола-1,4 0,96 г, время гидрирования 50 мин. Конверсия бутиндиола-1,4 равна 100%. Селективность по бутандиолу-1,4 97%. Активность составляет 9,3 ммоль/с·г Pd.

Пример 3. Катализатор 1% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ готовят, как описано в примере 1. Атомное соотношение (W + Nb) : Pd = 1.

Гидрирование бутиндиола-1,4 проводят, как описано в примере 1, при 20°C и атмосферном давлении. Навеска катализатора 0,1 г, количество бутиндиола-1,4 0,192 г. Время гидрирования

130 мин. Конверсия бутиндиола-1,4 равна 100%, селективность 1,5 ммоль/с·г Pd.

Пример 4 (сравнительный).

0,296 г K_2PdCl_4 растворяют в 50 мл воды.

5 Растворы 0,105 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в 20 мл воды и 0,0362 г $K_7HNNb_8O_{19} \cdot 12H_2O$ в 20 мл воды смешивают, к смеси добавляют раствор K_2PdCl_4 . Смесь нагревают до кипения, затем охлаждают и разбавляют водой до 200 мл. В полученный раствор пропускают водород при 20-30°C до полного почернения раствора. Образуется коллоидный раствор металлического Pd с концентрацией $C_{Pd} = 4,8 \cdot 10^{-3}$ М. В полученный раствор добавляют 10 г $\gamma-Al_2O_3$ и перемешивают в течение 2 ч. Затем осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Содержание Pd в катализаторе составляет 1%. Атомное соотношение (W + Nb) : Pd = 0,5.

20 Гидрирование бутандиола-1,4 осуществляют в условиях, описанных в примере 1. Навеска катализатора 0,04 г, количество бутиндиола-1,4 0,96 г, время гидрирования 111 мин. Конверсия бутиндиола-1,4 равна 100%, селективность по бутандиолу-1,4 91,5%. Активность составляет 4,3 ммоль/с·г Pd.

Пример 5 (прототип).

1% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ - катализатор со средним диаметром кристаллов Pd 25 $\overset{\circ}{A}$ готовят

30 следующим образом. К 2 г Al_2O_3 постепенно при перемешивании добавляют 380 мл золя палладия, полученного восстановлением H_2PdCl_4 цитратом натрия с преимущественным размером кристаллов палладия 25 $\overset{\circ}{A}$ и содержанием палладия 0,02

35 г. Суспензию перемешивают до полного обесцвечивания раствора. Затем раствор отфильтровывают, отмывают до ионов Cl^- и высушивают.

40 0,04 г 1% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ загружают в каталитическую утку, добавляют 25 мл воды и насыщают водородом при температуре 20°C и давлении 30 атм при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Затем в утку вносят 0,96 г бутиндиола-1,4 и гидрируют. Реакция заканчивается через 50 мин.

45 Конверсия бутиндиола-1,4 равна 100%, селективность по бутандиолу 18,5%. Активность катализатора составляет 9,3 ммоль/с·г Pd.

Пример 6 (по прототипу).

50 1% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ - катализатор со средним диаметром кристаллов Pd 75 $\overset{\circ}{A}$ готовят

55 следующим образом. К 2 г Al_2O_3 постепенно при перемешивании добавляют 380 мл золя палладия с преимущественным размером кристаллов палладия 75 $\overset{\circ}{A}$ и содержанием

палладия 0,02 г, приготовленного по примеру 5. Суспензию перемешивают до полного обесцвечивания раствора. Затем осадок отфильтровывают, отмывают от ионов Cl^- и высушивают. 0,04 г 1% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ загружают в каталитическую утку, добавляют 25 мл H_2O и насыщают водородом при температуре 20°C и давлении 30 атм при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Затем в утку вносят 0,96 г бутиндиола-1,4 и гидрируют.

Катализатор не активен в реакции

гидрирования бутиндиола-1,4. Реакция практически не идет.

Таким образом, применение предлагаемого способа приготовления палладиевого катализатора для гидрирования бутиндиола-1,4 в бутандион-1,4 позволяет получить катализатор с повышенными активностью (до 9,7 ммоль/с·г Pd) и селективностью (98% по бутандиолу-1,4) по сравнению с известным способом (активность 9,3 ммоль/с·г Pd и селективность 18,5%).

Формула изобретения:

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ БУТИНДИОЛА-1,4 В БУТАНДИОЛ-1,4 путем обработки раствора соединения палладия восстановителем и образования золя палладия с последующим суспендированием

в нем γ - оксида алюминия, отделением полученного осадка и его сушкой, отличающийся тем, что, с целью приготовления катализатора с повышенными активностью и селективностью, перед обработкой к раствору соединения палладия, в качестве которого используют тетрахлоропалладоат калия, добавляют кристаллогидраты натриевой соли вольфрамовой кислоты и калиевой соли гексаниобиевой кислоты формулы $K_7HNb_6O_{19} \cdot 12H_2O$ при массовом их соотношении, равном 2, и атомном отношении вольфрама и ниобия к палладию, равном 1 - 2, с последующим нагреванием полученной смеси до кипения, охлаждением и обработкой восстановителем, в качестве которого используют водород.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60