



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 584 200** ⁽¹³⁾ **A1**

(51) МПК⁵ **B 01 J 23/44, 27/19, 27/198, 37/00, C 07 C 49/10**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ
СССР

(21), (22) Заявка: 4293188/04, 03.08.1987

(46) Дата публикации: 30.11.1994

(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N 822417, кл. В 01J 23/44, 1979. Авторское свидетельство СССР N 700973, кл. b 01J 23/44, 1977.

(71) Заявитель:

Институт катализа СО АН СССР,
Омский завод синтетического каучука,
Специальное конструкторско-технологическое
бюро катализаторов

(72) Изобретатель: Одяков В.Ф.,

Матвеев К.И., Моторный Ю.А., Фишер
Г.Я., Каратаева Н.И., Сидоренков
Г.Г., Боронина Н.П., Атаманчук О.В.

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ n-БУТИЛЕНА В МЕТИЛЭТИЛКЕТОН И СПОСОБ ЕГО
ПРИГОТОВЛЕНИЯ

(57)

Изобретение касается каталитической химии, в частности способа приготовления катализатора для окисления n-бутиленов в метилэтилкетон. Цель - повышение активности катализатора в кислородной реакции и снижение осадкообразования. Процесс ведут введением соли палладия и производного пиридина в водный раствор молибдованадофосфорной гетерополиокислоты. В качестве последней используют ее кислую соль состава $Me_aH_{3+n-a}PMo_{12-n}V_{n-4}O_o$, где Me - щелочной или щелочноземельный металл; $n = 2-7$; $0,6 n \cong a < n$, полученную взаимодействием декаванадата металла с метаванадатом того же металла, молибденовым ангидридом и

фосфорным ангидридом или фосфорной кислотой при их молярном соотношении $[(n-a)/4]:[(5-3n)/2]:[12-n]:[0,5 \text{ или } 1]$ или декаванадата металла с молибденовым ангидридом и фосфорным ангидридом или фосфорной кислотой при их молярном соотношении $0,1n:(12-n):(0,5 \text{ или } 1)$ при кипячении. Исходные компоненты берут в соотношении, обеспечивающем получение катализатора, содержащего, моль/л: соль палладия $10^{-4}-1,5 \cdot 10^{-2}$, производное пиридина $10^{-4}-4,5 \cdot 10^{-2}$, кислую соль молибдованадофосфорной гетерополиокислоты 0,05-0,3, воду до 1 л. Использование нового катализатора позволяет повысить скорость кислородной реакции в 2 раза. 2 с.п. ф-лы, 2 табл.

SU 1 5 8 4 2 0 0 A 1

SU 1 5 8 4 2 0 0 A 1



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 584 200** ⁽¹³⁾ **A1**

(51) Int. Cl.⁵ **B 01 J 23/44, 27/19, 27/198, 37/00, C 07 C 49/10**

STATE COMMITTEE
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4293188/04, 03.08.1987

(46) Date of publication: 30.11.1994

(71) Applicant:
Institut kataliza SO AN SSSR,
Omskij zavod sinteticheskogo kauchuka,
Spetsial'noe
konstruktorsko-tehnologicheskoe bjuro
katalizatorov

(72) Inventor: Odjakov V.F.,
Matveev K.I., Motornyj Ju.A., Fisher
G.Ja., Karataeva N.I., Sidorenkov
G.G., Boronina N.P., Atamanchuk O.V.

(54) **CATALYST FOR OXIDATION OF N-BUTYLENE TO METHYLETHYLKETONE AND A METHOD OF ITS PREPARING**

(57) Abstract:

FIELD: catalytic chemistry. SUBSTANCE: process is carried out by addition of palladium salt and pyridine derivative to the aqueous solution of molybdovanadophosphoric heteropoly acid. The source of latter is an acid salt of composition given in description. Initial components are taken at the ratio providing

catalyst preparing containing, mole/l: palladium salt 10^{-4} - $1,5 \cdot 10^{-2}$, pyridine derivative 10^{-4} - $4,5 \cdot 10^{-2}$, acid salt of molybdovanadophosphoric acid 0.05-0.3, and water - up to 1 l. Use of a new catalyst ensures to increase the rate of oxygen reaction by 2-fold. EFFECT: enhanced activity of catalyst in oxygen reaction, decreased sediment formation. 3 cl, 2 tbl

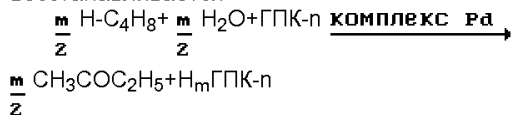
SU 1 5 8 4 2 0 0 A 1

SU 1 5 8 4 2 0 0 A 1

Изобретение относится к катализаторам для жидкостного окисления *n*-бутилена в метилэтилкетон (МЭК).

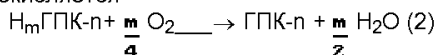
Цель изобретения - повышение активности катализатора в кислородной реакции и снижение осадкообразования за счет содержания в качестве молибдованадофосфорной гетерополиокислоты и ее кислой соли указанного состава при определенном содержании компонентов, а также за счет определенного способа приготовления.

Процесс жидкофазного окисления *n*-бутиленов в метилэтилкетон (МЭК) проводят двухстадийно. На I стадии при контактировании катализатора на основе молибдованадофосфорных гетерополиокислот (ГПК) с бутиленом осуществляют "бутиленовую реакцию", при этом катализатор восстанавливается



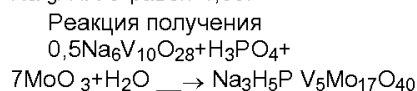
(1)

На II стадии при контактировании катализатора с воздухом осуществляют "кислородную реакцию", при этом катализатор реокисляется



Пример 1. Синтез катализаторов, содержащих кислотную соль $\text{Na}_3\text{Z}_5\text{PV}_5\text{Mo}_7\text{O}_{40}$ ($\text{Na}_3\text{ГПА-5}$) и не содержащих ионов SO_4^{2-} .

Для получения 250 мл 0,2 М раствора $\text{Na}_3\text{H}_5\text{PV}_5\text{Mo}_7\text{O}_{40}$ ($\text{Na}_3\text{ГПА-5}$) в 250 мл воды при нагревании до 50°C растворяют 34,6 г $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (0,025 моль). К этому раствору добавляют 10,0 мл 39,25%-ной (5,0 М) H_3PO_4 (0,05 моль, что соответствует 4,9 г 100%-ной H_3PO_4) и затем 50,4 г MoO_3 (0,35 моль). Полученную суспензию при постоянном объеме и перемешивании кипятят в течение 3,5 ч. За тем полученный раствор охлаждают, фильтруют и фильтрат упаривают до 250 мл. pH полученного 0,2 М раствора $\text{Na}_3\text{ГПА-5}$ равен 1,05.



Полученный 0,2 М раствора $\text{Na}_3\text{ГПА-5}$ делят на несколько частей, в каждой из которых растворяют рассчитанные количества PdCl_2 и дипиколиновой кислоты (ДПК). В 50 мл раствора $\text{Na}_3\text{ГПА-5}$ при кипячении в течение 15 мин растворяют 0,0177 г хлористого палладия (10^{-4} моль) и 0,0167 г дипиколиновой кислоты $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{COOH})_2$ (10^{-4} моль). Так получают образец 1а. В других 50 мл полученного раствора тем же способом растворяют 0,0266 г PdCl_2 ($1,5 \times 10^{-4}$ моль) и 0,0251 г ДПК ($1,5 \times 10^{-4}$ моль), получая образец 1б. Для получения образца 1в 0,5 мл образца 1а разбавляют до 50 мл раствором $\text{Na}_3\text{ГПА-5}$, не содержащим PdCl_2 и ДПК.

Составы этих образцов, моль/л: 1а - $[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-2}$; 1б - $[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$; 1в -

$[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-4}$.

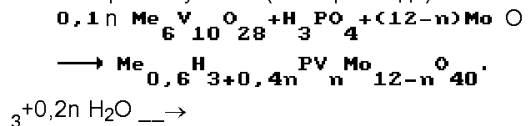
Для получения образца катализатора 1 г 50 мл образца 1а упаривают на электроплитке до 33 мл. Для получения образца катализатора 1 д 50 мл исходного 0,2 М раствора $\text{Na}_3\text{ГПА-5}$ разбавляют водой вдвое (до 100 мл или до $[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,1$ М) и в половинном количестве полученного раствора (т.е. в 50 мл) растворяют 0,0177 г PdCl_2 (10^{-4} моль) и 0,0157 г ДПК (10^{-4} моль). Разбавлением образца 1 д 0,1 М раствором $\text{Na}_3\text{ГПА-5}$, не содержащим PdCl_2 и ДПК, в соотношении 1 : 9 получают образец 1е. При разбавлении водой 0,2М раствора $\text{Na}_3\text{ГПА-5}$ вчетверо (до $[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,05$ моль/л) с теми же навесками PdCl_2 и ДПК получают образцы катализаторов 1ж и 1з. Составы этих образцов, моль/л: 1г - $[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,3$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$; 1д - $[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,1$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-2}$; 1е - $[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,1$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-3}$; 1ж - $[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,05$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-2}$; 1з - $[\text{Na}_3\text{ГПА-5}] = 0,05$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-3}$.

Пример 2. Синтез катализаторов, содержащих кислые соли общего состава $\text{Na}_{0,6n}\text{H}_{3+0,4n}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$ (без ионов SO_4^{2-}).

Для получения 125 мл 0,2М раствора $\text{Na}_{1,8}\text{H}_{4,2}\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}$ ($\text{Na}_{1,8}\text{ГПА-3}$) к 100 мл нагретого до 60°C раствора, содержащего 10,38 г $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (0,0075 моль), добавляют 5,0 мл 5,0 М H_2PO_4 (0,025 моль) и 32,4 г MoO_3 (0,225 моль). После 5,5-часового кипячения суспензии с перемешиванием полученный раствор охлаждают, фильтруют и фильтрат разбавляют до 125 мл. $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{MoO}_3 = 0,3 : 1 : 9$.

Для получения 0,2М раствора $\text{Na}_{2,4}\text{H}_{4,6}\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}$ используют те же вещества, взятые в молярном соотношении $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{MoO}_3 = 0,4 : 1 : 8$ (кипячение суспензии длится 4,5 ч).

Реакция получения (в общем виде):



Образцы катализаторов 2а, 2б и 2в готовят из 0,2М раствора $\text{Na}_{1,8}\text{ГПА-3}$ и сухих образцов PdCl_2 и ДПК, как образцы 1а, 1б и 1в. Составы этих образцов, моль/л: 2а - $[\text{Na}_{1,8}\text{ГПА-3}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-2}$; 2б - $[\text{Na}_{1,8}\text{ГПА-3}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$; 2в - $[\text{Na}_{1,8}\text{ГПА-3}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-4}$.

Образец катализатора 2и готовят из PdCl_2 , ДПК и 0,2М раствора $\text{Na}_{2,4}\text{ГПА-4}$, как образец 1а, его состав, моль/л: $[\text{Na}_{2,4}\text{ГПА-4}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-2}$.

Пример 3. Синтез катализаторов, содержащих кислые соли общего состава $\text{NaH}_{3+n-a}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$ ($0,6 \cong a < n$).

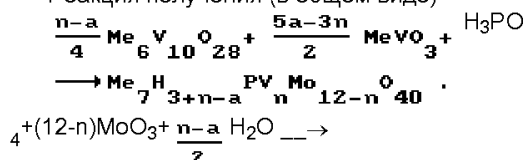
В качестве исходных веществ для таких синтезов используют $\text{NaVO}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ (метаванадат натрия), $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (декаванадат натрия), H_3PO_4 и MoO_3 .

Для получения 100 мл 0,2М раствора $\text{Na}_4\text{H}_4\text{PV}_5\text{Mo}_7\text{O}_{40}$ ($\text{Na}_4\text{ГПА-5}$) 7,72 г $\text{NaVO}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ (0,05 моль) растворяют при нагревании до кипения в 100 мл воды, полученный раствор охлаждают до 70°C, вводят в него 6,92 г $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (0,005 моль), 4,0 мл 39,25%-ной (5,0 М) H_3PO_4 (0,02 моль) и 20,16 г MoO_3 (0,14 моль) и при постоянном перемешивании вновь нагревают до кипения. После 3-часового перемешивания полученный темно-красный раствор охлаждают, фильтруют и фильтрат доводят до объема 100 мл. Молярное отношение $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} : \text{NaVO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{MoO}_3$ составляет 0,2 : 2,5 : 1 : 7, pH раствора 1,25.

Из тех же соединений, взятых в молярном соотношении $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} : \text{NaVO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{MoO}_3 = 0,125 : 0,75 : 1 : 10$, после 5,5-часового перемешивания при 100 °C получают 100 мл 0,2М раствора $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{3,5}\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ ($\text{Na}_{1,5}\text{ГПА-2}$).

Из тех же соединений, взятых в молярном соотношении $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} : \text{NaVO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{MoO}_3 = 0,575 : 1,25 : 1 : 5$, после 3-часового перемешивания при 100 °C получают 100 мл 0,2М раствора $\text{Na}_{4,7}\text{H}_{5,3}\text{PV}_7\text{Mo}_5\text{O}_{40}$ ($\text{Na}_{4,7}\text{ГПА-7}$).

Реакция получения (в общем виде)



Для получения образцов катализаторов 3а и 3в используют PdCl_2 , ДПК и 0,2М $\text{Na}_{1,5}\text{ГПА-2}$ (катализаторы 3а получают, как 1а, 3в - как 1в). Для получения образцов 3и, 3к, 3л используют PdCl_2 , ДПК и 0,2М раствор $\text{Na}_{4,7}\text{ГПА-7}$.

Образец 3и получают, как образцы 1а, 2а, 2и и 3а. Образец 3к получают 100-кратным разбавлением образца 3и 0,2М раствором $\text{Na}_{4,7}\text{ГПА-7}$, не содержащим PdCl_2 и ДПК; образец 3л получают 10-кратным разбавлением образца 3и тем же раствором.

Составы полученных образцов, моль/л: 3а - $[\text{Na}_{1,5}\text{ГПА-2}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-2}$; 3в - $[\text{Na}_{1,5}\text{ГПА-2}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-4}$; 3и - $[\text{Na}_{4,7}\text{ГПА-7}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-2}$; 3к - $[\text{Na}_{4,7}\text{ГПА-7}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-4}$; 3л - $[\text{Na}_{4,7}\text{ГПА-7}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-3}$.

Пример 4. Синтез катализаторов, содержащих кислые соли общего состава $\text{K}_{0,6n}\text{H}_{3+0,4n}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$ и $\text{Li}_{0,6n}\text{H}_{3+0,4n}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$.

Для получения 100 мл 0,2М раствора $\text{K}_3\text{H}_5\text{PV}_5\text{Mo}_7\text{O}_{40}$ ($\text{K}_3\text{ГПА-5}$) в 150 мл воды, предварительно нагретой до 35°C, растворяют 13,36 г $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,01 моль), после чего к полученному раствору добавляют 4,0 мл 5,0 М H_3PO_4 (0,02 моль) и 20,2 г MoO_3 (0,14 моль). Полученную взвесь в течение 2 ч перемешивают сначала при 50 °C, затем 3 ч при кипячении. После этого полученный раствор упаривают до 80 мл,

охлаждают и фильтруют, фильтрат разбавляют до 100 мл.

Из тех же соединений, взятых в молярном соотношении $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{MoO}_3 = 0,2 : 1 : 10$, после 2-часового перемешивания при 50°C и 5-часового кипячения получают 100 мл 0,2М раствора $\text{K}_{1,2}\text{H}_{3,6}\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ ($\text{K}_{1,2}\text{ГПА-2}$).

Для получения растворов $\text{Li}_3\text{H}_5\text{PV}_5\text{Mo}_7\text{O}_{40}$ ($\text{Li}_3\text{ГПА-5}$) и $\text{Li}_{1,8}\text{H}_{4,2}\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}$

($\text{Li}_{1,8}\text{ГПА-3}$) из соли $\text{Li}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 17$) предварительно готовят концентрированный водный раствор, в котором концентрация ванадия (по данным анализа) составляет 3,80 г-экв/л (т.е. 0,38 моль $\text{Li}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ /л). Далее, используя молярные соотношения $\text{Li}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{MoO}_3 = 0,5 : 1 : 7$ и $0,3 : 1 : 9$ при условиях, описанных выше (в примере 1), получают по 125 мл 0,2М растворов $\text{Li}_3\text{ГПА-5}$ и $\text{Li}_{1,8}\text{ГПА-3}$.

Для получения образца катализатора 5а используют 50 мл 0,2М раствора $\text{K}_3\text{ГПА-5}$, 0,0177 г PdCl_2 и 0,0167 г ДПК (как для образца 1а); для получения образца катализатора 4б используют 50 мл 0,2М раствора $\text{Li}_3\text{ГПА-5}$, 0,0266 г PdCl_2 и 0,0251 г ДПК (как для образца 1б). Составы полученных образцов, моль/л: 4а - $[\text{K}_3\text{ГПА-5}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 10^{-2}$; 4б - $[\text{Li}_3\text{ГПА-5}] = 0,2$; $[\text{Pd} \cdot \text{ДПК}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$.

Пример 5. Синтез катализаторов, содержащих кислые соли общего состава $\text{Mg}_{0,3n}\text{H}_{3+0,4n}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$ и $\text{Ca}_{0,3n}\text{H}_{3+0,4n}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$.

Для получения 100 мл 2М раствора $\text{Mg}_{1,5}\text{H}_5\text{PV}_5\text{Mo}_7\text{O}_{40}$ ($\text{Mg}_{1,5}\text{ГПА-5}$) в 90 мл воды при 70°C растворяют 13,36 г $\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (0,01 моль). К полученному раствору добавляют 4 мл 5М H_3PO_4 (0,01 моль) и 20,2 г MoO_3 (0,14 моль). Полученную взвесь перемешивают при 100 °C в течение 4 ч при приблизительно постоянном объеме, после чего образовавшийся раствор охлаждают, отфильтровывают и фильтрат разбавляют водой до 100 мл.

Из тех же компонентов, взятых в молярном соотношении $\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{MoO}_3 = 0,3 : 1 : 9$ (как в примере 2), получают 0,2М раствор $\text{Mg}_{0,9}\text{H}_{4,2}\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_4$ ($\text{Mg}_{0,9}\text{ГПА-3}$).

Для получения 100 мл 0,2М раствора $\text{Ca}_{0,9}\text{H}_{4,2}\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_4$ ($\text{Ca}_{0,9}\text{ГПА-3}$) 8,30 г $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (0,006 моль) растворяют при перемешивании и нагревают до 60°C в 250 мл воды. К полученному раствору добавляют 0,02 моль H_3PO_4 и 25,92 г (0,18 моль) MoO_3 . Образовавшуюся взвесь перемешивают при 100°C в режиме упаривания в течение 5,5 ч. Полученный при этом раствор объемом 65 мл охлаждают, фильтруют и фильтрат разбавляют до 100 мл.

Образцы катализатора 5а и 5б получают, как образцы 1а и 1б, но с использованием 0,2М раствора $\text{Mg}_{1,5}\text{ГПА-5}$ и тех же количеств PdCl_2 и ДПК, что и при получении образцов 1а и 1б. Для получения образца 5м используют 50 мл 0,2М раствора $\text{Mg}_{0,9}\text{ГПА-3}$, 0,0177 г PdCl_2 (10^{-4} моль) и 0,0752 г ДПК

(4,5 · 10⁻⁴ моль).

Для получения образца катализатора 5и используют 50 мл 0,2М раствора Ca_{0,9}ГПА-3, 10⁻⁴ моль PdCl₂ и 10⁻⁴ моль ДПК (как и для образцов 1а и 5а).

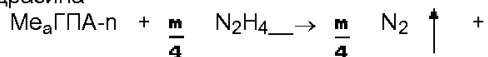
Состав образцов катализатора, моль/л: 5а - [Mg_{1,5}ГПА-5] = 0,2; [Pd · ДПК] = 10⁻²; 5б - [Mg_{1,5}ГПА-5] = 0,2; [Pd · ДПК] = 1,5 · 10⁻²; 5м - [Mg_{0,9}ГПА-3] = 0,2; [Pd · ДПК] = 10⁻²; ДПК_{своб} = 3,5 · 10⁻²; 5и - [Ca_{0,9}ГПА-3] = 0,2; [Pd · ДПК] = 10⁻².

Пример 6. Сопоставляют скорости окисления н-бутилена в метилэтилкетон по реакции (1) W₆ для образцов катализаторов, полученных в примерах 1-5. Избирательность процесса 95-98%; побочные продукты - уксусная кислота, ацетальдегид, ацетон.

Результаты испытаний образцов катализаторов в бутиленовой реакции (1) представлены в табл. 1. Скорость бутиленовой реакции слабо зависит от m - степени восстановления Me_aГПА-п, поэтому в этой таблице приведены средние скорости реакции для некоторого интервала m [как правило, от m = 0 до m = (1,1±0,1)].

Из табл. 1 следует, что скорость бутиленовой реакции (1) сильно зависит от концентраций PdCl₂ и ДПК; на нее заметно влияет величина n, входящая в брутто-формулу Me_{0,6n}H_{3+0,4n}PV_nMo_{12-n}O₄₀ (а для катализаторов примера 4 - также величина a, входящая в брутто-формулу Me_aH_{3+n-a}PV_nMo_{12-n}O₄₀). Наличие NaHSO₄ и Na₂SO₄ в составе катализатора на скорость бутиленовой реакции практически не влияет.

Пример 7. Сопоставляют скорости окисления кислородом восстановленных форм Me_aГПА-п по реакции (2) W_к для образцов катализаторов, полученных в примерах 1-5. Эти образцы катализатора перед проведением кислородной реакции (2) восстанавливают рассчитанным количеством гидразина



Me_aH_mГПА-п,

$$\text{где } Me_aH_mГПА-п = Me_aH_{3+n+m-a}PV_nMo_{12-n}O_{40} \times V$$

$\frac{v}{n-m}$ Mo_{12-n}O₄₀ - восстановленная форма

Me_aГПА-п (Me_aH_{3+n-a}PV_nMo_{12-n}O₄₀).

Восстановление Me_aГПА-п гидразином принципиально не отличается от восстановления Me_aГПА-п н-бутиленом (в присутствии Pd · ДПК), но оно удобно тем, что продукт реакции - N₂ - удаляется из раствора самопроизвольно.

Результаты испытаний образцов катализаторов в кислородной реакции (2) представлены в табл. 2. Скорость кислородной реакции W_к быстро падает с понижением m, поэтому в табл. 2 приведены мгновенные скорости реакции для некоторых заданных m. Практически из-за уменьшения W_к с уменьшением m полнота реокисления Me_aH_mГПА-п в Me_aГПА-п никогда не достигается: после проведения кислородной реакции (2) остаточная

величина $\frac{v}{m}$ составляет 0,3-0,6.

Из табл. 2 следует, что скорость кислородной реакции, кроме m, сильно зависит от исходной концентрации Me_aГПА-п, а для одинаковых n - от величины a. Существенно, что образцы 1а, 4а, 4б, 5а, не содержащие балластных компонентов, при одинаковых m окисляются вдвое быстрее, чем образец, содержащий NaHSO₄ и Na₂SO₄. Существенно также, что окисление образца сравнения с NaHSO₄ и Na₂SO₄ останавливается при $\frac{v}{m} = 0,42$, а образца 1 (без сульфатов) - при $\frac{v}{m} = 0,33$,

т.е. образец 1а окисляется полнее образца сравнения.

Тормозящее влияние балластных компонентов (NaHSO₄) качественно наблюдается и для Na_{1,8}ГПА-3.

Таким образом, исключение балластного компонента (сульфатов) из состава катализатора окисления н-бутиленов в МЭК позволяет вдвое увеличить скорость кислородной реакции. Но чтобы получать в одну стадию растворы солей молибдованадофосфорных гетерополикислот Me_aH_{3+n-a}PV_nMo_{12-n}O₄₀ с 0,6n ≅ a < n, не содержащие балластных компонентов, потребовалось пересмотреть ассортимент исходных соединений, пригодных для получения этих солей:

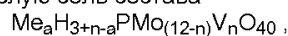
в качестве исходного соединения фосфора следует использовать фосфорную кислоту (или ее ангидрид);

в качестве исходного соединения молибдена используют трехокись молибдена MoO₃;

в качестве исходного соединения ванадия вместо нерастворимой и мало реакционноспособной пентиокси ванадия используют растворимые в воде ванадаты, причем более предпочтительными являются декаванадаты Me₆V₁₀O₂₈ · xH₂O; наряду с ними можно использовать и метаванадаты MeVO₃ · xH₂O [диванадаты (пированадаты) Me₄V₂O₇ · xH₂O и ортованадаты Me₃VO₄ · xH₂O в качестве исходных соединений непригодны, так как, используя их, можно получить лишь соли Me_aГПА-п с a >> n, которые неприменимы в составе катализаторов окисления н-бутиленов в МЭК].

Формула изобретения:

1. Катализатор для окисления н-бутилена в метилэтилкетон, включающий соль палладия, производное пиридина, молибдованадофосфорную гетерополикислоту и воду, отличающийся тем, что, с целью повышения активности катализатора в кислородной реакции и снижения осадкообразования, в качестве молибдованадофосфорной гетерополикислоты катализатор содержит ее кислую соль состава



где Me - щелочной или щелочноземельный металл;

$$n = 2 - 7;$$

$$0,6n \cong a < n,$$

при следующем соотношении компонентов, моль/л:

$$\text{Соль палладия } 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-2}$$

Производное пиридина $10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-2}$
 Кислая соль молибдованадофосфорной
 гетерополикислоты 0,05 - 0,3
 Вода До 1 л
 2. Способ приготовления катализатора
 для окисления н-бутилена в метилэтилкетон
 путем введения соли палладия и
 производного пиридина в водный раствор
 молибдованадофосфорной
 гетерополикислоты, отличающийся тем, что, с
 целью получения катализатора с повышенной
 активностью в кислородной реакции и
 снижения осадкообразования, в качестве
 молибдованадофосфорной
 гетерополикислоты используют ее кислую
 соль состава
 $Me_aH_{3+n-a}PMo_{(12-n)}V_nO_{40}$,
 где Me - щелочной или
 щелочноземельный металл;
 $n = 2 - 7$;

$0,6n \cong a < n$,
 полученную путем взаимодействия
 декаванадата металла с метаванадатом того
 же металла, молибденовым ангидридом и
 фосфорным ангидридом или фосфорной
 кислотой в молярном соотношении
 $\frac{n-a}{4} : \frac{5a-3n}{2} : (12-n) : (0,5 \text{ или } 1)$
 или декаванадата металла с
 молибденовым ангидридом и фосфорным
 ангидридом или фосфорной кислотой в
 молярном соотношении $0,1n : (12 - n) : (0,5$
 или 1) при кипячении, и исходные компоненты
 берут в соотношении, обеспечивающем
 получение катализатора состава, моль/л:
 Соль палладия $10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-2}$
 Производное пиридина $10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-2}$
 Кислая соль молибдованадофосфорной
 гетерополикислоты 0,05 - 0,3
 Вода До 1 л

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Зависимость скорости бутиленовой реакции (1) W_6 (в моль C_4H_8 $л^{-1} \cdot мин^{-1}$) на катализаторах состава $(Pd \cdot ДПК + Me_n ГПА-n)$ от концентраций $PdCl_2$ и ДПК при вариации a и n . Интервал m – от 0 до $(1,1 \pm 0,1)$ при вариации a , n и природы металла Me . Температура реакции $70^\circ C$, парциальное давление $n-C_4H_8$ 525–530 мм рт.ст.

Состав Me_n ГПА- n^*	W_6 при концентрации палладия, моль/л			
	$1,5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
Na_3 ГПА-5**	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$		$1,1 \cdot 10^{-3}$
Na_3 ГПА-5	$8,7 \cdot 10^{-3}(16)^{***}$	$8,6 \cdot 10^{-3}(1a)$		$1,3 \cdot 10^{-3}(1b)$
$Na_{1,8}$ ГПА-3	–	$9,14 \cdot 10^{-3}(2a)$		$1,4 \cdot 10^{-3}(2b)$
$Na_{4,7}$ ГПА-7	–	$5,53 \cdot 10^{-3}(3и)$		$8,8 \cdot 10^{-4}(3к)$
$Na_{1,5}$ ГПА-2	–	$7,08 \cdot 10^{-3}(3a)$		$9,5 \cdot 10^{-4}(3в)$
$Mg_{1,5}$ ГПА-5	$8,72 \cdot 10^{-3}(5б)$	$8,3 \cdot 10^{-3}(5a)$		–
$Mg_{0,9}$ ГПА-3	–	$9,2 \cdot 10^{-3}(5м)$		–
$Ca_{0,9}$ ГПА-3	–	$9,3 \cdot 10^{-3}(5и)$		–
Na_3 ГПА-5 (0,05 M)	–	$8,3 \cdot 10^{-3}(1ж)$	$2,1 \cdot 10^{-3}(1з)$	–

SU 1584200 A1

SU 1584200 A1

Состав Me _a ГПА-п*	W ₆ при концентрации палладия, моль/л			
	1,5 · 10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
Na ₃ ГПА-5 (0,1 М)	–	8,18 · 10 ⁻³ (1ж)	2,07 · 10 ⁻³ (1е)	–
Na ₃ ГПА-5 (0,3 М)	8,15 · 10 ⁻³ (1г)	–	–	–

* В скобках приведена концентрация Me_aГПА-п в тех случаях, когда она не равна 0,2 М.

**При содержании [NaHSO₄ + Na₂SO₄] = 0,35 моль/л.

В скобках приведены номера образцов катализатора.

***При общей концентрации [ДПК] = 4,5 · 10⁻² моль/л скорость реакции падает до 6,2 · 10⁻⁵ моль C₄H₈ л⁻¹ · мин⁻¹.

Таблица 2

Зависимость скорости кислородной реакции W_к (в моль V^{IV} · л⁻¹ · мин⁻¹) на катализаторах состава (Pd · ДПК + Me_aГПА-п) от степени восстановления катализатора m, m = (V^{IV})/[Me_aГПА-п] при вариации a, n и природы металла Me. Температура реакции 70°C, парциальное давление O₂ 522–530 мм рт.ст.

Состав Me _a ГПА-п*	W ₆ при степени восстановления Me _a ГПА-п (m), равной				
	2,0	1,5	1,0	0,5	0,33
Na ₃ ГПА-5** (сравнительный)	–	0,04	0,019	0,0017	< 5 · 10 ⁻⁴
Na ₃ ГПА-5(1а)	0,10	0,067	0,040	0,0032	< 10 ⁻³
Na _{1,8} ГПА-3(2а)	–	0,046	–	–	–
Na _{2,4} ГПА-4(2и)	0,121	–	0,042	0,0035	–
Na _{4,7} ГПА-7(3л)	–	–	0,02	–	–
Na _{1,5} ГПА-2(3а)	–	–	0,01	–	–
Li ₃ ГПА-5(4б)	–	0,065	–	–	–
K ₃ ГПА-5(4а)	–	–	0,040	0,0032	–
Mg _{1,5} ГПА-5(5а)	–	–	0,043	–	–
Mg _{0,9} ГПА-3(5м)	–	0,050	0,018	–	–
Ca _{0,9} ГПА-3(5и)	–	–	0,016	–	–
Na ₃ ГПА-5 (0,05 М 2ж)	0,0033	–	0,0012	–	–
Na ₃ ГПА-5 (0,1 М 2е)	0,019	–	0,007	0,0005	–
Na ₃ ГПА-5 (0,3 М 2г)	0,303	–	0,104	0,008	–

*В скобках приведены концентрации Me_aГПА-п в тех случаях, когда она не равна 0,2 М, и номер образца катализатора.

**При содержании [NaHSO₄ + Na₂SO₄] = 0,35 моль/л.

SU 1584200 A1

SU 1584200 A1