



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 49/04 (2006.01)
C07C 49/08 (2006.01)
C07C 49/10 (2006.01)
C07C 45/27 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 23/16 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005136518/04, 08.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.11.2005

(45) Опубликовано: 27.02.2007 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1584200 A1, 30.11.1994. RU 22327133
C2, 20.04.2004. RU 1098209 A1, 27.08.1999. EP
0457387 A3, 03.05.1991.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева,
5, Институт катализа им. Г.К. Борескова,
патентный отдел, Т.Д. Юдиной

(72) Автор(ы):

Пай Зинаида Петровна (RU),
Пармон Валентин Николаевич (RU),
Бердникова Полина Вениаминовна (RU),
Роор Ольга Николаевна (RU),
Шангина Августа Борисовна (RU),
Селиванова Наталья Вячеславовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии
наук (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕТОНОВ И КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области основного органического синтеза, а именно к способу получения кетонов, например диметилкетона (ДМК, CH_3COCH_3), метилэтилкетона (МЭК, $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$) прямым каталитическим окислением соответствующих алкенов, например пропилена, н-бутенов, а также к катализаторам для его осуществления. Описан способ получения кетонов окислением алкенов в присутствии металлокомплексных катализаторов, содержащих органическую компоненту, в котором в качестве

окислителя используют оксид азота (I). В процессе используют катализатор на основе пероксополиоксометаллатных комплексов тетраакис(оксодипероксометаллат)-фосфата(3-) в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами, с общей формулой $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{MeO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, где Me-Mo, W, V; Q_3 - четвертичный аммониевый катион, содержащий алкильные цепочки C_4 - C_8 или N-гексадецилпиридиний. Технический результат - повышение селективности процесса. 2 н. и 8 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 294 322** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

C07C 49/04 (2006.01)
C07C 49/08 (2006.01)
C07C 49/10 (2006.01)
C07C 45/27 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 23/16 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2005136518/04, 08.11.2005**

(24) Effective date for property rights: **08.11.2005**

(45) Date of publication: **27.02.2007 Bull. 6**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akad. Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Paj Zinaida Petrovna (RU),
Parmon Valentin Nikolaevich (RU),
Berdnikova Polina Veniaminovna (RU),
Roor Ol'ga Nikolaevna (RU),
Shangina Avgusta Borisovna (RU),
Selivanova Natal'ja Vjacheslavovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut kataliza im. G.K. Boreskova
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF KETONES AND CATALYST FOR REALIZATION OF THIS METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: main organic synthesis.

SUBSTANCE: proposed method is used for production of ketones, for example dimethyl ketone (CH_3COCH_3), methyl ethyl ketone ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$) by direct catalytic oxidation of respective alkenes, for example propylene, n-butenes, as well as catalysts for realization of this method. Oxidation of alkenes is performed in the presence of metallocomplex catalysts containing organic component where nitrogen oxide

(I) is used as oxidant. Used for process is catalyst on base of peroxopolyoxo metallate complexes of terakis (oxo diperoxo metallate)-phosphate (3-) together with quaternary ammonium cationes having formula $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{MeO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, where Me-Mo, W,V; Q_3 is quaternary ammonium catione containing alkyl chains $\text{C}_4\text{-C}_8$ or N-hexadecyl pyridinium.

EFFECT: enhanced selectivity of process.

10 cl, 14 ex

RU 2 2 9 4 3 2 2 C 1

RU 2 2 9 4 3 2 2 C 1

Изобретение относится к области основного органического синтеза, а именно к способу получения кетонов, например диметилкетона (ДМК, CH_3COCH_3), метилэтилкетона (МЭК, $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$) прямым каталитическим окислением соответствующих алкенов, например пропилена, н-бутенов, а также к катализаторам для его осуществления.

5 ДМК и МЭК являются крупнотоннажными продуктами промышленности органического синтеза. Вследствие исключительно высокой растворяющей способности ДМК и МЭК находят широкое промышленное применение [The Chemical Economics Handbook - New
10 York: SRI International (СЕН), 1996]. Они являются основой различных красок и клеев, используются в качестве растворителей в производстве полиуретановых лаков, служащих для покрытия магнитных лент аудио- и видеокассет и различного инструментария, применяются при создании пленочных покрытий таблеток и капсул медпрепаратов, как экстрагенты в основном производстве лекарств. МЭК - один из лучших депарафинизаторов топлив и смазочных масел, обеспечивающий их морозостойкость, используется в
15 производстве пенопластов, искусственных кож, полихлорвинила, эпоксидных и глифталевых смол. В качестве сырья МЭК используется при получении метилизопропилкетона, 2,3-бутандиона; оксима метилэтилкетона, предотвращающего образование пленок при хранении красок; для получения этилакриловой и изомерных метилкетоновых кислот, антиоксидантов резин, для пластификации производных нитроцеллюлозы, используемых в
20 производстве бездымных порохов и др. Основные области применения ДМК как реагента - это синтез метилметакрилата, метилизобутилкетона, метакриловой кислоты, ацетата целлюлозы, метилизобутилкарбинола и прочие.

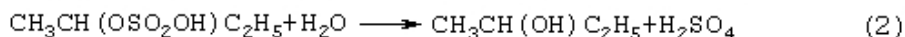
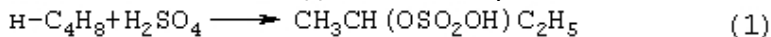
ДМК в мире производят тремя основными синтетическими методами. Кумольный способ, заключающийся в проведении процесса в две стадии: получение гидроперекиси кумола и расщепление ее на фенол и ДМК [FR 2050175; US 3803243, US 3839461; GB 1359047; JP
25 50-1258]. По этой технологии кумол окисляют кислородом воздуха до гидроперекиси кумола в присутствии карбоната и стеарата натрия. При этом на данной стадии образуются побочные продукты диметилбензиловый спирт и ацетофенон. Окисление протекает по свободно-радикальному механизму и ингибируется непредельными соединениями. Оксидат концентрируют до содержания гидроперекиси 80%, а затем
30 подвергают расщеплению в присутствии кислого катализатора. Последующие усовершенствования кумольного метода сводятся к применению новых катализаторов, например состоящих из полифталоцианина меди и гетероциклического амина (пиридина, хинолина, триазина, пиазина), либо проведение реакции получения гидроперекиси кумола последовательно в нескольких реакторах при температуре от 80 до 120°C. При этом
35 содержание гидроперекиси в первом реакторе низкое до 2%; во втором до 18-20%, в третьем 26%, а в четвертом его повышают до 31%.

Двухстадийный процесс получения ДМК из пропилена через изопропиловый спирт разработан совместно двумя фирмами Великобритании и Германии [Hydrocarbon Process.,
40 v.54, №11, 1975, P.103]. На первой стадии пропилен и пары воды перегревают до 180°C и затем пропускают в реакторе гидратации над катализатором под давлением 35 атм. Вторая стадия процесса заключается в дегидрировании полученного изопропанола. Ее проводят при 450-550°C в многотрубчатом реакторе. Ацетоновую фракцию отгоняют в колонне, которую затем ректифицируют в чистый продукт. Полученный ДМК содержит около 0,1% воды.

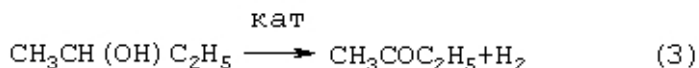
45 К числу промышленно важных реакций относится каталитическое окисление пропилена в ДМК с использованием гомогенного катализатора на основе хлоридов палладия (II) и меди(II) Вакер-процесс. Этот катализатор, работающий в сравнительно мягких условиях (температура 120°C, давление этилена 5 атм), обладает высокой активностью и селективностью. Однако практическое использование ($\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$)-системы осложняется
50 рядом существенных недостатков, которые будут подробно освещены на примере получения МЭК (см. реакции 8, 9).

В промышленном масштабе МЭК получают несколькими способами. Основным способом является трехстадийная (1)-(3) переработка бутиленовой фракции - побочного

продукта производства дивинила на заводах синтетического каучука. Преимущество способа заключается в дешевизне сырья.



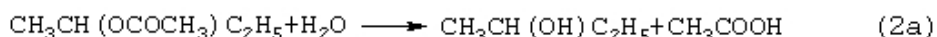
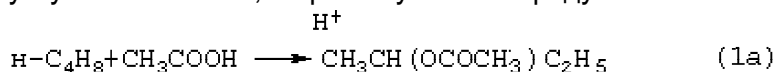
5



Стадии (1) и (2) - жидкофазные, а стадия (3) может быть как в жидкофазном, так и в гетерогенно-каталитическом варианте. Недостатками этого способа являются:

10 большое количество вредных отходов в виде загрязненной кислыми гудронами серной кислоты; высокая коррозионная активность среды на стадиях (1) и (2); высокая энергоемкость стадии (3); сложность процесса выделения МЭК из реакционной смеси, содержащей многочисленные примеси.

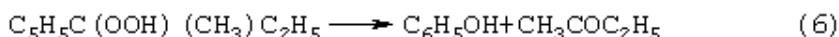
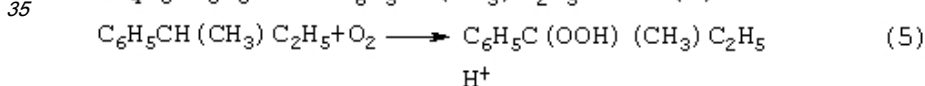
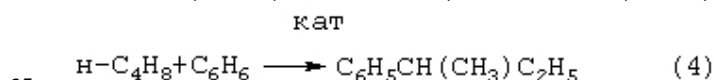
15 Одной из модификаций данного способа является процесс, в котором H_2SO_4 заменена уксусной кислотой, а промежуточным продуктом является втор-бутилацетат:



20 В качестве катализатора стадий (2a) и (3a) используют сульфокатионит, который имеет малый срок службы по причине блокировки поверхности образующимися смолами. Загрязненный сульфокатионит является не утилизируемым отходом производства, что серьезно ухудшает экологические и экономические показатели процесса в целом.

25 Многочисленные патенты свидетельствуют о том, что для создания эффективного процесса получения МЭК из н-бутенов проводились исследования в фирмах различных стран. Наибольший интерес из них представляют два новых способа: трехстадийный, включающий реакции (4)-(6) [US 5304684, 1994]; процесс прямого окисления н-бутенов по реакции (7) [Jira R., Freiesleben W. // in: Organometallic Reactions / Ed.: E.I.Becker, M.Tsutsui. Vol.3 - New York et al.: Wiley Intersci., 1972 - P.1-190] и

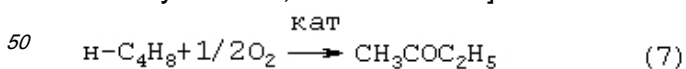
30 целый ряд процессов с использованием полиоксометаллатов, так называемых гетерополиоксидов или их солей [SU 700973; В 01 J 23/44; 1994; SU 822417; В 01 J 23/44, 1994; WO 91/13852, 19.09.1991; SU 1669109, В 01 J 23/44, 1994; SU 1584200, В 01 J 23/44, 1994; SU 1669109, В 01 J 23/44, 1995; JP 07-149685, 1995].



40 Трехстадийный способ [US 5304684, 1994] основан на реакциях (4)-(6), подобных используемым в современном промышленном способе получения фенола и ацетона через гидроперекись кумола. Однако стадии получения (5) и разложения (6) гидроперекиси втор-бутилбензола протекают с существенно меньшей избирательностью, чем получение и разложение гидроперекиси кумола. Наряду с МЭК и фенолом, в процессе образуются альдегиды, непредельные кетоны, карбоновые кислоты, их эфиры и смолы. Побочные

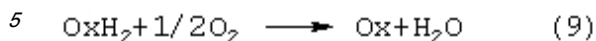
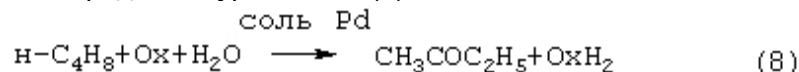
45 продукты удаляют щелочью, что делает процесс экологически неблагоприятным.

Одностадийный способ получения МЭК аналогичен Ваккер-процессу [Jira R., Freiesleben W. // in: Organometallic Reactions / Ed.: E.I.Becker, M.Tsutsui. Vol.3 - New York et al.: Wiley Intersci., 1972 - P.1-190]:



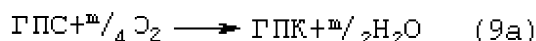
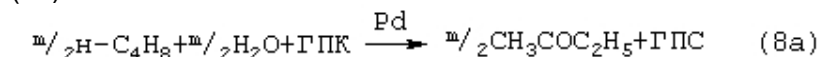
Гомогенную каталитическую реакцию (7) можно проводить в одном реакторе, подавая в него стехиометрическую смесь $n\text{-C}_4\text{H}_8/\text{O}_2=2/1$, либо проводить в две стадии: 1) взаимодействие н-бутилена с раствором промежуточного обратимо действующего

окислителя Oх в присутствии соли палладия по уравнению (8); 2) регенерация Oх кислородом по уравнению (9):

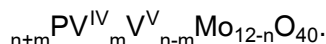


Первоначально в качестве Oх использовали хлорную медь CuCl₂ [Jira R., Freiesleben W., см. выше], восстановленная форма которой - ион CuCl⁻ - легко окисляется кислородом. Однако синтез МЭК по реакции (9) в присутствии хлоридной системы (PdCl₂+CuCl₂) сопровождался образованием большого количества побочных хлорбутанонов (до 25%). В отсутствие Cl⁻-ионов или при их недостатке Cu(II) вообще не способна служить обратимым окислителем. Скорость окисления н-бутиленов значительно ниже скорости окисления этилена и пропилена. Скорость получения продуктов, выраженная через производительность катализатора для ацетальдегида, составляет 400 г·л⁻¹·ч⁻¹, ацетона 130 г·л⁻¹·ч⁻¹, а для метилэтилкетона 30 г·л⁻¹·ч⁻¹. Существенным недостатком ваккеровской системы является также то, что вследствие наличия хлор-ионов наблюдается сильная коррозия аппаратуры из сплава, содержащего железо. Поэтому для окисления н-бутиленов такой процесс в промышленности не был внедрен.

В изобретениях [SU 700973, В 01 J 23/44, 1994; SU 822417, В 01 J 23/44, 1994] и более поздних [SU 1669109, В 01 J 23/44, 1994; RU 2230612, В 01 J 23/44, 2004] для системы (Pd+Oх) было предложено использовать в качестве обратимого окислителя Mo-V-фосфорные гетерополиокислоты (ГПК), имеющие общую формулу H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O₄₀. С их участием бутиленовая реакция описывалась уравнением (8а), а кислородная - уравнением (9а):



где ГПС - восстановленная форма гетерополиокислоты с общей формулой H₃₊



В этом способе каталитическая система (Pd²⁺+ГПК) не содержала Cl⁻-ионов и потому обеспечивала полное отсутствие хлорорганических соединений в продуктах реакции. Избирательность системы достигала 95-98%, а активность в бутиленовой реакции (8а) в 100 раз превышала активность хлоридной системы (PdCl₂+CuCl₂). Процесс можно организовать в одностадийном, так и в двухстадийном вариантах. Однако в последнем случае происходило глубокое восстановление молекул ГПК. Поэтому катализатор (Pd+ГПК), как показали пилотные испытания, нельзя было признать вполне устойчивым ни в отношении палладия, ни в отношении ГПК. Низкая стабильность такого катализатора оказалась его главным недостатком.

За последние 30 лет было предпринято много попыток стабилизировать палладий в катализаторе (Pd+ГПК), однако все они по разным причинам оказались неприемлемыми для технологии. Простейший способ удержать Pd²⁺ в растворе введением малых концентраций Cl⁻-ионов, соответствующих атомным отношениям Cl⁻/Pd=5÷50, был предложен в патенте фирмы Catalytica Inc. (США) [WO 91/13852, 19.09.1991]. Однако даже при таких концентрациях хлор из раствора катализатора быстро переходил в продукты реакции с образованием хлорорганических соединений. Требовалось непрерывное добавление соляной кислоты в раствор, а продукты очищать от хлорорганических соединений. Поэтому "малохлоридный катализатор" (PdCl₂+ГПК) также не нашел промышленного применения.

Использование палладия в виде комплексов с пиридинкарбоновыми кислотами (α-пиколиновой или дипиколиновой) повышает его стабильность [SU 1584200, В 01 J 23/44, 1994; SU 1669109, В 01 J 23/44, 1995]. Однако при этом в 10 и более раз снижается активность катализатора в реакции (7а) за счет чрезмерной стабилизации

палладия, а следовательно, падает производительность процесса в целом. Поэтому такой способ оказался нетехнологичным.

В изобретении [JP 07-149685, 1995] катализаторы (Pd+ГПК) использовались в смешанных растворителях, содержащих менее 50% воды. В качестве таковых
 5 использовались диоксан, этанол, тетрагидрофуран, γ -бутиролактон или сульфолан. Реакцию (7) проводили одностадийно: растворенный α -бутен при 80°C и давлении O₂ 9 кг/см² окислялся в МЭК. Устойчивость палладия обеспечивалась тем, что реакции (8а) и (9а) протекали одновременно (в одном реакторе). Однако конверсия α -бутена в МЭК была
 10 невелика: 21% за час в водном диоксане и 14% - в водном этаноле. Идея использования неводных растворителей для реакции (7) оказалась неперспективной, поскольку эта реакция протекает через стадии (8а) и (9а), в которых вода является сокатализатором реакции (7), и понижение ее содержания резко снижает скорость реакции.

Эта же причина позволяет понять малую активность в реакции (7) гетерогенизированных катализаторов (Pd+ГПК), нанесенных на твердый носитель [Stobbe-Kreemers A.W., van der
 15 Zon M., Makkee M., Scholten J.J.F. // J. Molec. Cat.; Stobbe-Kreemers A.W., Makkee M., Scholten J.J.F. // Appl. Catal.]. При применении таких катализаторов использовалась не жидкая вода, которая необходима, а водяной пар, который мог давать воду, только конденсируясь в порах носителя. Поэтому реакции (8) в гетерогенном
 20 варианте протекала очень медленно.

Прототипом предлагаемого способа и катализатора получения кетонов (ДМК, МЭК) является способ [SU 1584200, В 01 J 23/44, 1994], в котором в качестве катализатора используют водный раствора соли палладия 10^{-4} - $1,5 \cdot 10^{-2}$ М, производного пиридина 10^{-4} - $4,5 \cdot 10^{-2}$ М и водного раствора оксометаллата - кислой соли
 25 фосформолибдованадатной гетерополиоксидной кислоты (ГПК) 0,05-0,3 М с общей формулой Me_aH_{3+n} _{n-a}РМо_{12-n}В_{n-4}О₄₀, где Me - щелочной или щелочноземельный металл; n=2-7; 0 ≤ 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 или 1] или декаванадат металла с
 30 молибденовым ангидридом и фосфорным ангидридом или фосфорной кислотой при их мольном соотношении 0,1n/(12-n)/(0,5 или 1) при кипячении. Реакцию окисления проводят путем взаимодействия катализатора с н-бутиленом при температурах 50-70°C, а после отделения кетона окисляют восстановленную форму катализатора кислородом или воздухом при температурах 130-160°C (двухстадийный вариант).

Основными существенными недостатками способа являются нестабильность палладия в растворе - выпадение металлического палладия в бутиленовом реакторе (на стадии 8а) с неполным возвращением его в раствор в воздушном реакторе (на стадии 9а); еще более
 35 серьезным недостатком является нестабильность молекул ГПК, обусловленная потерей ими части ванадия, выпадающего в виде коричневого осадка V₃O₇·2H₂O, являющегося трудноутилизуемым отходом производства.
 40

Изобретение решает задачу увеличения эффективности способа получения кетонов.

Задача решается способом получения кетонов окислением алкенов в присутствии металлокомплексных катализаторов, содержащих органическую компоненту, в качестве окислителя используют оксид азота (I). Реакцию окисления проводят в жидкой фазе,
 45 жидкая фаза может содержать не более 10% воды.

Реакцию окисления алкенов проводят в одном реакторе, подавая смесь реагентов, состоящую из алкенов, оксида азота (I) и легких алканов.

Реакцию окисления алкенов осуществляют в среде жидкого углеводорода, в качестве которого можно использовать ароматические углеводороды.

50 Реакцию окисления алкенов проводят при температуре 20÷150°C и общем давлении газовой смеси 1÷3,5 атм.

Используют катализатор на основе пероксополиоксометаллатных комплексов - тетракис(оксодипероксометаллат)-фосфата(3-) в сочетании с четвертичными аммониевыми

катионами, с общей формулой $Q_3\{PO_4[MeO(O_2)_2]_4\}$, где Me - Mo, W, V; Q_3 - четвертичный аммониевый катион, содержащий алкильные цепочки C_4 - C_8 или N-гексадецилпиридиний.

Концентрация каталитического комплекса составляет $1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-4}$ М.

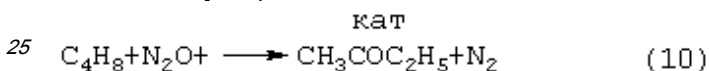
Задача решается также составом катализатора получения метилэтилкетона окислением бутенов оксидом азота (I) в среде жидких углеводородов, который является пероксополиоксометаллатным комплексом - тетраакс(оксодипероксометаллат)-фосфата(3-) в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами, с общей формулой $Q_3\{PO_4[MeO(O_2)_2]_4\}$, где Me - Mo, W, V; Q_3 - четвертичный аммониевый катион, содержащий алкильные цепочки C_4 - C_8 или N-гексадецилпиридиний. Концентрация каталитического комплекса составляет $1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-4}$ М.

Катализатор синтезируют аналогично известным методикам [Venturello C., Alneri E., Ricci M. // J. Org. Chem. 1983. Vol.48. P.3831; Venturello C., Ricci M. // J. Org. Chem. 1986. Vol.51. №9. P.1599; Ishii Y., Yamawaki K., Ura T., Yamada H., Yoshida T., Ogawa M. // J. Org. Chem. 1988. Vol.53. №15. P.3587; Noyori R., Aoki M., and Sato K. // Chem. Commun. 2003. №16. P.1977; Пай З.П., Толстиков А.Г., Бердникова П.В., Кустова Г.Н., Хлебникова Т.Б., Селиванова Н.В., Шангина А.Б., Костровский В.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. №8].

Основными отличиями предлагаемого процесса получения кетонов являются:

а) использование в качестве окислителя оксида азота (I), который позволяет повысить селективность процесса;

б) осуществление процесса в одном реакторе в соответствии, например, с реакцией (10) позволяет сократить капитальные затраты на создание производства, соответствующего кетона;



в) проведение реакции в жидкой фазе - жидких углеводородах, содержащих не более 10% воды, это позволяет повысить растворимость газов и, в частности, оксида азота (I);

г) проведение процесса в относительно мягких условиях при 20-150°C и общем давлении газовой смеси 1-3,5 атм, а использование алкенов, содержащих легкие алканы, позволяет сделать процесс безопасным;

д) использование в качестве катализаторов пероксополиоксометаллатов с органической компонентой и общей формулой $Q_3\{PO_4[MeO(O_2)_2]_4\}$, где Me - Mo, W, V; Q_3 - четвертичный аммониевый катион, содержащий алкильные группы C_4 - C_8 или N-гексадецилпиридиний, например: $n-Bu_4N^+$, $C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})^+$, $CH_3N(n-C_8H_{17})_3^+$ и т.п. Пероксополиоксометаллатные комплексы обладают большей активностью в различных реакциях окисления органических субстратов, чем катализаторы на основе оксометаллатов процесса-прототипа, где система (Pd+ГПК) стабилизирована фталоцианиновыми лигандами (Pc).

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В реактор типа "каталитическая утка" на 220 мл, закрепленный на качалке, помещают 50 мл раствора, содержащего 0,542 г (0,240 ммоль) катализатора, имеющего состав: $[CH_3(n-C_8H_{17})_3N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$. Реактор термостатируют при 50°C, удаляют воздух с помощью вакуумного насоса и заполняют смесью газа состава, об. %: N_2O - 50,0, α - C_4H_8 - 48,15, сумма цис- и транс- β - C_4H_8 - 0,7, н-бутан - 1,1, тяжелые примеси $\approx 0,05$. Соединяют реактор с бюреткой, заполненной газом, имеющим состав: α - C_4H_8 - 96,3, сумма цис- и транс- β - C_4H_8 - 1,4, н-бутан - 2,2, тяжелые примеси - 0,1, и при интенсивном встряхивании реактора проводят окисление C_4H_8 по реакции (10). За 8 мин раствор, содержащий катализатор, окисляет 68 мл бутилена. Выход метилэтилкетона, установленный на основании хроматографического анализа реакционной смеси, равен 74,0%.

Пример 2. По примеру 1, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют $[C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$. За 6 мин окисляют 76 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона составляет 73%.

Пример 3. По примеру 1, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, за 15 мин окисляют 102 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона 72%.

Пример 4. По примеру 1, отличающийся тем, что добавляют 0,271 ммоль катализатора, за 10 мин окисляют 90 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона 67,8%.

5 Пример 5. По примеру 1, отличающийся тем, что добавляют 0,048 ммоль катализатора. За 20 мин окисляют 87 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона 69,7%.

Пример 6. По примеру 1, отличающийся тем, что температура реакции составляет 70°C . За 20 мин окисляют 152 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона 47,8%.

10 Пример 7. По примеру 1, отличающийся тем, что температура реакции составляет 90°C . За 20 мин окисляют 184 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона 52%.

Пример 8. По примеру 1, отличающийся тем, что состав газовой смеси для заполнения реактора был следующим, об. %: N_2O - 50,0, $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ - 46,0, сумма цис- и транс- $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$ - 0,4, н-бутан - 3,1, этан - 0,2, тяжелые примеси - 0,3, а бюретку заполняли газом
15 состава: $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ - 92,7, сумма цис- и транс- $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$ - 0,7, н-бутан - 6,0, этан - 0,5, изо-
бутан - 0,03, тяжелые примеси - 0,07. За 15 мин окисляют 54 мл C_4H_8 . Выход
метилэтилкетона 70,8%.

Пример 9. По примеру 8, отличающийся тем, что реакцию (10) проводят в
металлическом термостатированном автоклаве, соединенном с образцовым манометром.
20 В автоклав помещают раствор толуола с катализатором, автоклав вакуумируют, затем
заполняют бутиленовой фракцией состава, об. %: $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ - 88,8, сумма цис- и транс- $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$
- 0,1, н-бутан - 5,6, этан - 5,4, изо-бутан - 0,1, до 1,5 атм и оксидом азота (I) до
3,0 атм. Перемешивание раствора осуществляют с помощью магнитной мешалки. О
протекании реакции судят по падению давления во времени. За 10 мин окисляют 206
25 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона составляет 87,8%.

Пример 10. По примеру 9, отличающийся тем, что общее давление смеси газов в автоклаве - 2,0 атм. За 10 мин окисляют 78,3 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона 85,3%.

Пример 11. По примеру 9, отличающийся тем, что температура реакции составляет 70°C . За 10 мин окисляют 239,8 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона 92,7%.

30 Пример 12. По примеру 1, отличающийся тем, что для заполнения реактора используют газовую смесь, содержащую пропилен и оксид азота (I) следующего состава, об. %: N_2O - 50,0, C_3H_6 - 49,9, сумма алканов \cong 0,1, а бюретку заполняют 99,8% пропиленом. За 15 мин окисляют 125 мл C_3H_6 . Выход ацетона (ДМК) 78%.

Пример 13. По примеру 9, отличающийся тем, что для заполнения автоклава до
35 давления 1,5 атм используют 99,8% пропилен (C_3H_6). За 10 мин окисляют 180 мл C_3H_6 .
Выход ацетона (ДМК) 86,3%.

Пример 14. По примеру 3, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{VO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, за 20 мин окисляют 80 мл C_4H_8 . Выход метилэтилкетона 42%.

40 Формула изобретения

1. Способ получения кетонов окислением алкенов в присутствии металлокомплексных катализаторов, содержащих органическую компоненту, отличающийся тем, что в качестве окислителя используют оксид азота (I) и используют катализатор на основе пероксополиоксометаллатных комплексов - тетраакс(оксодипероксометаллат)-фосфата(3-)
45 в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами с общей
формулой $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{MeO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, где Me - Mo, W, V; Q_3 - четвертичный аммониевый катион, содержащий алкильные цепочки $\text{C}_4\text{-C}_8$, или N-гексадецилпиридиний.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакцию окисления проводят в жидкой фазе.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакцию окисления алкенов проводят в одном
50 реакторе, подавая смесь реагентов, состоящую из алкенов, оксида азота (I) и легких алканов.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что реакцию окисления алкенов осуществляют в среде жидкого углеводорода.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве жидкого углеводорода используют ароматический углеводород.

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что жидкая фаза может содержать не более 10% воды.

5 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакцию окисления алкенов проводят при температуре $20 \div 150^\circ\text{C}$.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакцию окисления алкенов проводят при общем давлении газовой смеси $1 \div 3,5$ атм.

10 9. Способ по п.1, отличающийся тем, что тем, что концентрация каталитического комплекса составляет $1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-4}$ М.

10. Катализатор для процесса получения кетонов окислением алкенов на основе металлокомплексов, содержащих органическую компоненту, отличающийся тем, что он является пероксополиоксометаллатным комплексом - тетракис(оксодипероксометаллат)-фосфата(3-) в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами с общей формулой
15 $Q_3\{PO_4[MeO(O_2)_2]_4\}$, где Me - Mo, W, V; Q_3 - четвертичный аммониевый катион, содержащий алкильные цепочки C_4 - C_8 , или N-гексадецилпиридиний.

20

25

30

35

40

45

50