



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1047832 A

3(5) С 01 В 25/26

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3389026/23-26

(22) 15.12.81

(46) 15.10.83. Бюл. № 38

(72) В. П. Титов, В. В. Печковский;
А. В. Павлов, В. П. Плотников,
В. И. Устинский, В. Я. Степанов,
Ю. М. Иванов, А. Д. Бражник,
М. К. Берг и В. И. Сушко

(53) 661.635.5(088,8)

(56) 1. Патент Великобритании
№ 1106131, кл. С 1 А, 1968.

2. Авторское свидетельство СССР
по заявке № 3354383/23-26,
кл. С 01 В 25/26, 09.11.81.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОС-
ФАТА ТИТАНА, включающий взаимодей-
ствие двойной соли сульфата титанила
и аммония с фосфорной кислотой, отде-
ление продукта, промывку и сушку его,
отличающийся тем, что, с
целью повышения каталитической актив-
ности продукта при использовании его
в процессах дегидратации спиртов, двой-
ную соль сульфата титанила и аммония
предварительно сушат при 30-80°C в
течение 2-3 ч.

(19) SU (11) 1047832 A

Изобретение относится к технологии получения фосфата титана, который может быть использован в каталитических процессах, преимущественно при дегидратации циклогексанола в циклогексен.

Известен способ получения фосфата титана путем введения двуокиси титана и сульфата аммония в концентрированную серную кислоту с последующим медленным нагревом смеси до 200°C и последующим добавлением в полученный раствор фосфорной кислоты. Осадок отфильтровывают и сушат до получения кристаллического продукта [1].

Недостатком способа является низкая каталитическая активность целевого продукта.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения фосфата титана, включающий операции: растворение двойной соли сульфата титана и аммония, введение в него фосфорной кислоты, отделение полученного осадка, обработку его фосфорной кислотой, формовку и сушку [2].

Недостатком способа является низкая каталитическая активность целевого продукта при дегидратации циклогексанола в циклогексен. Выход циклогексанола при объемной скорости $1,2 \text{ ч}^{-1}$ составляет 55%.

Целью изобретения является повышение каталитической активности фосфата титана в процессах дегидратации спиртов.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения фосфата титана, включающему взаимодействие двойной соли сульфата титана и аммония с фосфорной кислотой, отделение продукта, промывку и сушку его, двойную соль сульфата титанила и аммония предварительно сушат при $30-80^{\circ}\text{C}$ в течение 2-3 ч.

При использовании двойной соли сульфата титанила и аммония, высушенной выше и ниже оптимальных условий, получаемый продукт имеет низкую каталитическую активность.

В таблице показано влияние условий сушки двойной соли сульфата титанила и аммония на размер частиц синтезируемого продукта и его каталитическую активность в реакции дегидратации циклогексанола в циклогексен при объемной скорости подачи спирта $1,2 \text{ ч}^{-1}$.

Как следует из таблицы, повышение каталитической активности продукта имеет место только в заявленном режиме.

Пример 1 (по прототипу).

К 100 мл раствора двойного сульфата титанила и аммония, содержащего 4 г двуокиси титана, вводят 0,23 г 85%-ной фосфорной кислоты (5 мас.%). После перемешивания в течение 5 мин суспензию фильтруют и полученный осадок обрабатывает 0,47 г 85%-ной фосфорной кислоты (10 мас.%), затем формируют гранулы и прокалывают их при 600°C . Выход фосфата титана 4,32 г, что составляет 96%. При использовании получаемого продукта в качестве катализатора в модельной реакции дегидратации циклогексанола в циклогексен при объемной скорости $1,2 \text{ ч}^{-1}$ реакция протекает на 55%.

Пример 2. В 1,0 л 25%-ной фосфорной кислоты вводят 1 кг твердой двойной соли сульфата титанила и аммония (в пересчете на двуокись титана 243 г). Двойную соль перед введением в раствор фосфорной кислоты предварительно высушивают при 30°C в течение 2 ч и методом просева отбирают фракцию частиц размером 0,09-0,11 мм. Выход двойной соли после просева составляет 99,4%. После взаимодействия соли с фосфорной кислотой полученный продукт отфильтровывают и промывают водой. Степень связывания фосфорной кислоты 96%. Выход фосфата титана 488 г, что составляет 95,9%. Скорость фильтрации 2500 л/м ч. Размер частиц синтезируемого продукта 0,09-0,1 мм. Использование получаемого продукта в качестве катализатора в модельной реакции дегидратации циклогексанола в циклогексен при объемной скорости $1,2 \text{ ч}^{-1}$ дает возможность достичь 100%-го выхода циклогексена.

Пример 3. То же, что и в примере 2, но двойную соль предварительно высушивают при 50°C в течение 2,5 ч. Выход двойной соли после просева 99,4%. Степень связывания фосфорной кислоты 98%. Выход фосфата титана 492 г, что составляет 96,7%. Скорость фильтрации 2500 л/м²ч. Размер частиц синтезируемого продукта 0,09-0,1 мм. Использование получаемого продукта в качестве катализатора в модельной реакции дегидратации циклогексанола в циклогексен при объемной скорости $1,2 \text{ ч}^{-1}$ дает воз-

возможность достичь 100%-ного выхода циклогексена.

Пример 4. То же, что и пример 2, но двойную соль предварительно высушивают при 80°C в течение 3 ч. Выход двойной соли после просева 99,4%. Степень связывания фосфорной кислоты 97%. Выход фосфата титана 490 г, что составляет 96,3%. Скорость фильтрации 2500 л/м²ч. Размер частиц синтезируемого продукта 0,09-0,1 мм. Использование получаемого продукта в качестве катализатора в модельной реакции дегидратации циклогексанола в циклогексен при объемной скорости 1,2 ч⁻¹ дает

возможность достичь 100%-ного выхода циклогексена.

Реализация предложенного способа позволяет упростить технологию получения фосфата титана, уменьшить продолжительность процесса более чем в 10 раз, снизить стоимость целевого продукта и увеличить его каталитическую активность. При этом предложенный способ позволяет достичь высокой степени связывания фосфорной кислоты, высокой скорости фильтрации получаемого продукта, а также синтезировать продукт с размером частиц, близким к размеру частиц вводимой двойной соли.

Температура сушки двойной соли, °C	Время сушки, ч	Выход двойной соли, %	Размер частиц продукта, мм	Выход циклогексена при дегидратации циклогексанола, при объемной скорости 1,2 ч ⁻¹
1	2	3	4	5

По прототипу используют раствор двойной соли

			0,09-0,11	55
20	2,5	99,4	0,001-0,02	62
25	2,5	99,4	0,03-0,06	70
28	2,5	99,4	0,05-0,07	78
29	2,5	99,4	0,07-0,08	89
30	2,5	99,4	0,09-0,1	100
50	2,5	99,4	0,09-0,1	100
80	2,5	99,4	0,09-0,1	100
81	2,5	99,4	0,09-0,1	90
82	2,5	99,4	0,09-0,1	87
85	2,5	99,4	0,09-0,1	71
90	2,5	99,4	0,09-0,1	66
30	1,2	99,4	0,002-0,01	63
30	1,5	99,4	0,04-0,07	77
30	1,8	99,4	0,06-0,08	85
30	1,9	99,4	0,07-0,08	90
30	2,0	99,4	0,09-0,1	100

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
30	2,5	99,4	0,09-0,1	100
30	3,0	99,4	0,09-0,1	100
30	3,1	99,4	0,09-0,1	92
30	3,2	99,4	0,09-0,1	86
30	3,5	99,4	0,09-0,1	79
80	1,2	99,4	0,05-0,06	65
80	1,5	99,4	0,06-0,07	77
80	1,8	99,4	0,06-0,08	85
80	1,9	99,4	0,08-0,09	92
80	2,0	99,4	0,09-0,1	100
80	2,5	99,4	0,09-0,1	100
80	3,0	99,4	0,09-0,1	100
80	3,1	99,4	0,09-0,1	91
80	3,2	99,4	0,09-0,1	88
80	3,5	99,4	0,09-0,1	86
50	2,5	0,4	0,06-0,08	84
50	2,5	0,3	0,11-0,13	72

9

Составитель В. Гродзовская
 Редактор А. Гулько Техред Т. Фанга Корректор Л. Патай

Заказ 7845/22 Тираж 471 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