



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1397075 A 1

(5D) 4 В 01 J 27/18, С 07 С 1/24

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4142017/23-04

(22) 31.10.86

(46) 23.05.88. Бюл. № 19

(71) Гродненское производственное объединение "Азот" им. С.О.Притыцкого, Белорусский политехнический институт и Институт физико-органической химии АН БССР

(72) В.П.Титов, С.В.Якубовская, Р.И.Бельская, Г.К.Березовик, С.С.Березуцкий, Э.Г.Иоселиани, В.Н.Ницкая и В.Н.Светлова

(53) 66.097.3 (088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР № 535957, кл. В 01 J 23/74, 1975.

Frianeza T.N., Cleazfield A. Каталитическое изучение дегидратации циклогексанола кристаллическим фосфатом титана и смесью фосфатов Ti и Zr. - J. Catalysis, 1984, v. 85, p.398-404.

Авторское свидетельство СССР № 973153, кл. В 01 J 27/18, 1981.

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ДЕГИДРАТАЦИИ
ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ

(57) Изобретение касается каталитической химии, в частности получения катализатора (КТ) для дегидратации циклогексанола. Процесс ведут кипячением аммонийтитансульфата (отхода переработки лопаритовых концентратов) с 85%-ной фосфорной кислотой с получением соединения формулы $\gamma = \text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Перед использованием КТ активируют в токе воздуха при 450°C в течение 4 ч. Новый КТ сохраняет стабильную активность и позволяет работать при более высоких объемных скоростях (3 ч⁻¹ вместо 1 ч⁻¹ в известном случае) и имеет 100% селективность при сроке службы до 15 ч. 1 табл.

(19) SU (11) 1397075 A 1

Изобретение относится к катализаторам для дегидратации вторичных спиртов, в частности для дегидратации циклогексанола.

Целью изобретения является улучшение стабильной активности и селективности катализатора дегидратации вторичных спиртов за счет применения δ -формы кристаллического дигидрата двузамещенного фосфата титана.

Пример 1. δ -Ti(HPO₄)₂·2H₂O получают методом кипячения в колбе с обратным холодильником 5 г аммонийтитансульфата (отход переработки лопаритовых концентратов) с 200 мл 85%-ной фосфорной кислоты в течение 50 ч. Полученный продукт фильтруют, промывают дистиллированной водой до pH 6 и сушат на воздухе. По данным химического и рентгенофазового анализов продукт соответствует δ -Ti(HPO₄)₂·2H₂O. Выход продукта 3,7 г.

Найдено, %: TiO₂ 28,78; P₂O₅ 51,70; H₂O 19,52.

Ti(HPO₄)₂·2H₂O

Вычислено, %: TiO₂ 28,99; P₂O₅ 51,45; H₂O 19,57.

Перед использованием δ -Ti(HPO₄)₂·2H₂O активируют в токе воздуха при 450°C в течение 4 ч.

Реакцию дегидратации циклогексанола проводят в реакторе проточного типа в интервале температур 150-180°C с объемной скоростью подачи циклогексанола 1-3 ч⁻¹. Объем катализатора 2 см³, размер гранул, полученных путем прессования порошка в таблетки с последующим измельчением, 0,2-0,3 см.

Каталитические свойства δ -Ti(HPO₄)₂·2H₂O, термообработанного при 450°C в течение 4 ч в реакции дегидратации циклогексанола, представлены в таблице.

Как видно из представленной таблицы, предлагаемый катализатор по сравнению с известными сохраняет стабильную активность, о чем свидетельствует работа при более высоких объемных скоростях (3 ч⁻¹ вместо 1 ч⁻¹ в известных решениях) и 100% селективность при сроке службы до 15 ч.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Применение δ -формы кристаллического дигидрата двузамещенного фосфата титана в качестве катализатора для дегидратации вторичных спиртов.

Катализатор	Условия проведения каталитической реакции			Выход циклогексана, %	Селективность по циклогексену, %
	Продолжительность, ч	Температура, °C	Объемная скорость, ч ⁻¹		
δ -Ti(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O	1	150	1,0	97,8	100
"	2	150	1,0	98,4	100
"	3	150	1,0	98,8	100
"	1	170	1,0	100	100
"	4	170	1,0	100	100
"	6	170	1,0	100	100
"	10	170	1,0	100	100
"	15	170	1,0	100	100
"	1	150	2,0	93,2	100
"	2	150	2,0	94,0	100

Продолжение таблицы

Катализатор	Условия проведения каталитической реакции			Выход циклогексена, %	Селективность по циклогексену, %
	Продолжительность, ч	Температура, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹		
—	3	150	2,0	94,4	100
—	1	170	2,0	100	100
—	4	170	2,0	100	100
—	6	170	2,0	100	100
—	10	170	2,0	100	100
—	15	170	2,0	100	100
—	1	150	3,0	55,1	100
—	2	150	3,0	59,7	100
—	3	150	3,0	61,2	100
—	1	170	3,0	73,6	100
—	2	170	3,0	77,8	100
—	3	170	3,0	81,3	100
—	1	180	3,0	100	100
—	5	180	3,0	100	100
—	15	180	3,0	100	100
$\text{Fe}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	1	240	1,0	86,3	97,8
—	2	240	1,0	84,6	88,5
—	3	240	1,0	81,9	93,7
$\text{Fe}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (с регенерацией в течение 6 ч при 400°С)	10	180	1,0	100	100
	11	180	1,0	100	100
	12	180	1,0	100	100
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	170	1,0	100	100
—	2	170	1,0	100	100
—	3	170	1,0	92,3	94,5
—	4	170	1,0	73,4	84,4
—	5	170	1,0	51,9	79,2