



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4287604/23-04

(22) 21.07.87

(46) 07.02.89. Бюл. № 5

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

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

(53) 66.097.3(088.8)

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

Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Госхимиздат, 1963, с. 116, 184.

Титов В.П., Бельская Р.И. и др. Влияние термообработки на каталитические свойства кристаллического α - $Ti(PO_4)_2 \cdot H_2O$. - Журнал прикладной химии, 1987, № 4, с. 861.

Авторское свидетельство СССР № 1397075, кл. В 01 J 27/18, 1987.

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ДЕГИДРАТАЦИИ
ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ

(57) Изобретение относится к каталитической химии, в частности к катализатору для дегидратации вторичных спиртов. С целью увеличения стабильности и механической прочности катализатор имеет следующее соотношение компонентов, мас. %: кристаллический фосфат титана α - $Ti(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 93-97, диоксид марганца 3-7. Активность и селективность катализатора сохраняются без изменения в течение 30 ч непрерывного использования (против 15 г у известного катализатора). Механическая прочность таблеток катализатора возрастает от 28,3 (для известного катализатора) до 53,7 кг/см² (для данного катализатора). 1 табл.

1
Изобретение относится к катализаторам для дегидратации спиртов и может быть использовано в производстве циклогексена.

Цель изобретения - увеличение стабильности и механической прочности за счет содержания новой добавки.

Пример 1. α - $Ti(PO_4)_2 \cdot H_2O$ получают при взаимодействии гидратированного диоксида титана (ГДТ) или

2
аммонийтитанилсульфата (отход производства лопаритовых концентратов) с 85%-ной фосфорной кислотой в гидротермальных условиях при 100-130°C в течение 10-30 ч. Исходное молярное соотношение $TiO_2 : P_2O_5 = 1:3-10$. Полученный продукт фильтруют и промывают дистиллированной водой до pH 5-6. Затем во влажную пасту вводят 3%-ную суспензию MnO_2 в коли-

честве, соответствующем содержанию 3 мас.% MnO_2 в катализаторе, высушенном при $100^\circ C$. Смесь тщательно гомогенизируют при перемешивании и сушат при $100^\circ C$. После этого катализатор термообработывают на воздухе при $300-500^\circ C$ в течение 3-5 ч. Размер гранул катализатора, полученных путем прессования порошка в таблетки с последующим измельчением 0,2-0,3 см.

Реакцию дегидратации циклогексанола проводят в реакторе проточного типа в интервале температур $150-250^\circ C$ с объемной скоростью подачи циклогексанола $1-3 \text{ ч}^{-1}$ при загрузке катализатора 2 см^3 .

Все составы катализаторов готовят подобным образом.

Каталитические свойства и механическая прочность известного и предлагаемого катализаторов, термообработанных при $450^\circ C$ в течение 4 ч, в реакции дегидратации циклогексанола приведены в таблице.

Как видно из приведенных результатов, предлагаемый катализатор превосходит по стабильности работы известный, так его активность и селективность сохраняются без изменений в течение 30 ч непрерывного использования, тогда как уменьшение актив-

ности известного катализатора происходит после 15 ч работы.

Механическая прочность таблеток предлагаемого катализатора возрастает от $28,3 \text{ кг/см}^2$ для известного катализатора до $53,7 \text{ кг/см}^2$ для предлагаемого. Кроме того, при работе известного катализатора наблюдается накопление в реакторе мелкой фракции катализатора. Так, после 5 ч работы доля частиц с размером менее 0,1 см 8%, после 8 ч 12,5%, 10 ч 19%, 15 ч 27%. После 10 ч работы происходит унос частиц катализатора потоком реагента. При работе предлагаемого катализатора доля частиц с размером менее 0,1 см после 30 ч работы составляет только 3%.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Катализатор для дегидратации вторичных спиртов на основе кристаллического фосфата титана $\alpha-Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$, отличающийся тем, что, с целью увеличения стабильности и механической прочности, он дополнительно содержит диоксид марганца при следующем соотношении компонентов, мас. %:

$\alpha-Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$	93-97
Диоксид марганца	3-7

Катализатор, мас. %		Условия проведения каталитической реакции			Конверсия циклогексанола, %	Селективность по циклогексену, %	P_0 , кг/см^2
$\alpha-Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$	MnO_2	Продолжительность, ч	Температура, $^\circ C$	Объемная скорость, ч^{-1}			

Известный катализатор

100	-	1	170	2,0	100	100	28,3
100	-	10	170	2,0	100	100	
100	-	15	170	2,0	100	100	
100	-	17	170	2,0	86,3	95,4	
100	-	20	170	2,0	63,9	91,5	19,4

Продолжение таблицы

Катализатор, мас. %		Условия проведения каталитической реакции			Конверсия циклогексанола, %	Селективность по циклогексену, %	P ₀ , кг/см ²
α -Ti(HPO ₄) ₂ × H ₂ O	MnO ₂	Продолжительность, ч	Температура, °C	Объемная скорость ч ⁻¹			

Предлагаемый катализатор

97	3	1	150	1,0	97,8	100	
97	3	1	170	1,0	100	100	49,2
97	3	1	170	2,0	100	100	
97	3	5	170	2,0	100	100	
97	3	10	170	2,0	100	100	
97	3	15	170	2,0	100	100	
97	3	20	170	2,0	100	100	
97	3	25	170	2,0	100	100	
97	3	30	170	2,0	100	100	
97	3	32	170	2,0	89,8	97,3	48,4
97	3	35	170	2,0	67,1	94,3	
97	3	1	170	3,0	91,1	99,1	
97	3	1	190	3,0	100	100	
97	3	1	250	3,0	100	100	
95	5	1	170	2,0	100	100	53,6
95	5	10	170	2,0	100	100	
95	5	30	170	2,0	100	100	
95	5	35	170	2,0	68,3	94,8	52,9
93	7	1	170	2,0	100	100	53,7
93	7	30	170	2,0	100	100	
93	7	35	170	2,0	69,2	95,3	52,8
90	10	1	170	2,0	100	100	53,8
90	10	30	170	2,0	100	100	

Катализатор, мас. %		Условия проведения каталитической реакции			Конверсия циклогексанола, %	Селективность по циклогексену, %	P_0 , кг/см ²
α -Ti(HPO ₄) ₂ · xH ₂ O	MnO ₂	Продолжительность, ч	Температура, °C	Объемная скорость, ч ⁻¹			
	10	35	170	2,0	68,8	95,1	52,9
	2	1	170	2,0	100	100	35,1
	2	15	170	2,0	100	100	
	2	20	170	2,0	100	100	
	2	25	170	2,0	69,3	94,9	26,6

Составитель Т. Белослюдова

Редактор С. Патрушева

Техред Л. Олийник

Корректор В. Гирняк

Заказ 7480/10

Тираж 487

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4