



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4640263/26
(22) 24.01.89
(46) 15.11.91. Бюл. № 42
(71) Белорусский политехнический институт
(72) В.П.Титов, Л.В.Кульбицкая, Е.С.Савостеенко, Л.С.Король и И.В.Пустовит
(53) 661.635 (088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР №1353727, кл. C 01 B 25/45, опублик. 23.11.87.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНОГО ФОСФАТА ТИТАНА И МАГНИЯ

(57) Изобретение относится к способам получения двойного фосфата титана и магния, который может быть использован в качестве наполнителя, адсорбента, катализатора, например, при дегидратации циклогексанола с получением циклогексена. Целью изобре-

2

тения является увеличение удельной поверхности соли и вследствие этого увеличение ее каталитической активности. Способ заключается во взаимодействии растворов солей титана, магния и фосфорной кислоты, подаваемых непрерывно в реактор совместно с осадителем-раствором аммиака. Процесс осуществляют при температуре 60–70°C, pH равном 4–5 и продолжительностью 20–30 мин. Молярное соотношение реагентов $Ti^{4+}:Mg^{2+}:PO_4^{3-} = 1:(1,5-2,0):(3-5)$. Полученный осадок отфильтровывают от маточника, промывают и сушат. Существенными отличительными признаками является непрерывность процесса, pH среды и продолжительность взаимодействия. Образующийся продукт состава $TiMg(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ имеет удельную поверхность не менее 230 м²/г. 2 табл.

Изобретение относится к способам получения двойного фосфата титана и магния, который может быть использован в качестве наполнителя, адсорбента, катализатора, например, при дегидратации циклогексанола с получением циклогексена.

Целью изобретения является увеличение удельной поверхности соли и вследствие этого увеличение ее каталитической активности.

Пример 1. Нагретый до 60°C 0,1 М раствор соли аммонийтитанисulfата, 0,5 М раствор соли ацетата магния и 50%-ная ортофосфорная кислота непрерывно поступают в реактор, куда одновременно подают 1 М раствор аммиака. Молярное соотношение $Ti^{4+}:Mg^{2+}:PO_4^{3-} = 1:1,5:3$. Подаваемые

компоненты в реакторе постоянно перемешивают. Заданное значение pH среды в реакторе, равное 4,0, поддерживают регулированием расхода аммиака. Образующаяся пульпа по отводу самотеком поступает на фильтр со скоростью, определяемой временем пребывания осадка в реакторе в течение 20 мин. Раствор фильтруют, осадок промывают и сушат. Готовый продукт по составу отвечает формуле $TiMg(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Удельная поверхность двойного фосфата 235 м²/г.

Примеры 2–15. Осуществляют аналогично примеру 1, отличие в условиях процесса охлаждения.

В табл. 1 представлены данные, полученные по примерам 1–15, из которых вид-

№ SU (11) 1691299 A1

но, что осуществление процесса ниже 60°C не позволяет получить индивидуальный двойной фосфат из-за низкой скорости процесса. При температурах выше 70°C из-за гидролиза образуются гидроксиды титана.

Получение двойного фосфата титана и магния осуществляют при pH 4-5. При более низком pH не достигается полнота осаждения магния и в продуктах наблюдается смесь двойного фосфата и кислого фосфата титана. Повышение pH приводит к осаждению индивидуального основного фосфата магния. Присутствие в целом продукте кислых и основных фосфатов снижает их удельную поверхность.

Время взаимодействия 20-30 мин обеспечивает образование двойного фосфата с высокой удельной поверхностью. Увеличение времени взаимодействия приводит к старению осадка - взаимодействию осадка с маточным раствором, что снижает поверхность образца за счет агрегирования и укрупнения частиц. При взаимодействии менее 20 мин образуются продукты нестехиометрического состава.

При добавлении соединений магния и ортофосфорной кислоты в количествах меньших, чем рекомендуется, индивидуальный двойной фосфат не образуется. При количествах этих компонентов больше рекомендуемых требуется больший расход аммиака.

При проведении непрерывного процесса создаются условия, обеспечивающие постоянное молярного соотношения между ком-

понентами как жидкой, так и твердой фазы, что позволяет сократить время взаимодействия. При периодическом проведении процесса концентрация компонентов в растворе по мере образования осадка изменяется, что приводит к образованию продукта непостоянного состава.

Данные табл. 1 показывают, что осуществление процесса получения двойного фосфата титана и магния по предлагаемому способу в сравнении с прототипом позволяет уменьшить время взаимодействия в 100 раз и увеличить удельную поверхность продукта на 20%, что обеспечивает увеличение каталитической активности по отношению к реакции превращения циклогексанола в циклогексен. Сравнительные данные для указанного процесса приведены в табл. 2.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения двойного фосфата титана и магния путем взаимодействия водных растворов солей титана, магния и фосфорной кислоты в присутствии аммиака и ацетат-ионов при температуре 60-70°C с последующим фильтрованием, промывкой и сушкой осадка, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью увеличения удельной поверхности соли и вследствие этого увеличения ее каталитической активности, взаимодействия водных растворов осуществляют путем непрерывной подачи реагентов при соотношении $Ti^{4+}:Mg^{2+}:PO_4^{3-}$, равном 1:(1,5-2,0):(3-5), pH, равном 4-5, и средней продолжительности взаимодействия 20-30 мин.

Т а б л и ц а 1

Пример, №	Молярное соотношение $Ti^{4+}:Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ в реакторе	pH осаждения	Время пребывания осадка в реакторе, мин	Температура, °C	Молярное соотношение $Ti^{4+}:Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ в осадке	Удельная поверхность, м ² /г	Примечание
1	1:1,5:3	4	20	60	1:1:2	235	-
2	1:2:4	4	25	60	1:1:2	250	-
3	1:1,7:4	4,5	25	60	1:1:2	250	-
4	1:2:5	5	30	65	1:1:2	245	-
5	1:2:3	4	20	70	1:1:2	230	-
6	1:1,4:5	4	20	65	1:0,9:1,8	200	Примесь TiO_2
7	1:2,1:3	4,5	25	65	1:1,1:2	190	Примесь фосфата магния
8	1:2:2	5	20	65	1:0,9:1,8	190	Примесь TiO_2
9	1:2:6	4	25	65	1:1:2	210	-
10	1:2:5	3,5	25	65	1:0,9:2,1	180	Примесь кислого фосфата титана
11	1:2:3	3,5	30	65	1:1,1:2,2	190	Примесь основного фосфата магния
12	1:2:5	4	15	65	1:0,8:1,7	170	Примесь фосфата титана
13	1:2:3	5	35	65	1:1:2	150	-
14	1:2:3	5	25	55	1:0,8:1,8	120	-
15	1:2:5	4	25	75	1:0,8:1,7	185	Примесь TiO_2
16*	1:2:2	4	2880	60	1:1:2	95	-

* Способ по прототипу

Т а б л и ц а 2

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Продолжительность катализа, ч	Конверсия циклогексанола, %	Селективность по циклогексену, %
Известный	200	2	51	98
	200	5	51	98
	200	10	51	97
	200	20	48	94
	200	30	36	90
Предлагаемый	250	2	97	100
	250	5	97	100
	250	10	97	98
	250	20	97	97
	250	30	92	95
	250	40	88	94

Редактор М.Циткина Составитель М.Прокофьев
 Техред М.Моргентал Корректор Т.Палий

Заказ 3902 Тираж Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101