



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1308556** **A1**

(51) 4. С 01 В 25/45

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3898292/23-26

(22) 06.03.85

(46) 07.05.87. Бюл. № 17

(72) В.П.Титов, Л.В.Кульбицкая,
П.В.Беловская, И.П.Добровольский,
В.А.Тюстин и С.Н.Лукшина

(53) 546.185.48.82 (088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР
№ 1111988, кл. С 01 В 25/45, 1983.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНОГО ФОСФАТА ТИТАНА И МАГНИЯ

(57) Изобретение относится к технологии получения катализаторов, в частности двойной фосфорной соли титана и магния состава $0,5 \text{ MgO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot x$

$x \text{ H}_2\text{O}$. Цель изобретения - повышение удельной поверхности катализатора и ускорение процесса его получения. Способ осуществляют взаимодействием солянокислого раствора тетраоксида титана с однозамещенным фосфатом магния при молярном соотношении $\text{Ti}^{4+} : \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, равном 1:(7 - 10), при нагревании до 30-70°C в присутствии 30-45 об.% этилового или пропилового спирта. Выделенный фильтрацией продукт промывают, сушат и прокаливают при 400-500°C. Удельная поверхность полученного катализатора достигает 200 м²/г, время синтеза 3-4 ч. 1 з.п. ф-лы.

(19) **SU** (11) **1308556** **A1**

Изобретение относится к технологии получения катализаторов, носителей катализаторов, наполнителей, в частности двойной фосфорной соли титана и магния состава $0,5\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot x \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Цель изобретения - повышение удельной поверхности двойного фосфата титана и магния и ускорение процесса его получения.

Способ осуществляют при взаимодействии солянокислого раствора тетраоксида титана с однозамещенным фосфатом магния при молярном соотношении $\text{Ti}^{4+} : \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, равном 1:(7-10), при нагревании 30-70° и в присутствии алканолов (этилового или пропилового спирта) в количестве 30-45 об.%. Выделенный фильтрацией целевой продукт промывают, сушат и прокаливают при 400-500°С. Согласно химического анализа состав полученного продукта $0,5\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Его удельную поверхность измеряют известным путем. Активность полученного катализатора определяют в реакции дегидратации циклогексанола в циклогексен.

Пример 1. К 200 мл (0,96 г Ti^{4+}) солянокислого (0,1 М НСl) 0,1 М раствора тетраоксида титана добавляют 41 г однозамещенного фосфата магния в виде твердой соли. Молярное соотношение $\text{Ti}^{4+} : (\text{MgH}_2\text{PO}_4)_2$ составляет 1:7 ($\text{Ti}^{4+} : \text{PO}_4^{3-} = 1:14$). Смесь перемешивают до полного растворения фосфата магния, затем вводят 60 мл этилового спирта (30 об.%) и нагревают до 70°С. Полученную суспензию перемешивают в течение 3 ч. Осадок фильтруют, отжимают под прессом, высушивают на воздухе и прокаливают при 400°С.

Выход двойного фосфата 6,9 г, удельная поверхность получаемого фосфата 185 м²/г.

Пример 2. К 200 мл (0,96 г Ti^{4+}) солянокислого (0,1 М НСl) 0,1 М раствора тетраоксида титана прибавляют 52 г однозамещенного фосфата магния в виде твердой соли ($\text{Ti}^{4+} : \text{PO}_4^{3-} = 1:18$). Соотношение $\text{Ti}^{4+} : \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 1:9$. Смесь перемешивают до полного растворения фосфата и вводят 80 мл (40 об.%) этилового спирта с последующим перемешиванием суспензии при нагревании до 70°С. Время осаждения 4 ч. Дальнейшие операции аналогичны примеру 1.

Выход двойного фосфата 6,6 г, удельная поверхность получаемого фосфата 200 м²/г.

Пример 3. Способ осуществляют по примеру 1, только в раствор тетраоксида титана вводят 58 г однозамещенного фосфата магния (соотношение $\text{Ti}^{4+} : \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 1:10$), затем добавляют 90 мл (45 об.%) этилового спирта.

Суспензию перемешивают при 70°С. Вреся синтеза 4 ч. Выход целевого продукта 6,6 г, удельная поверхность катализатора 195 м²/г.

Пример 4. Проводят по примеру 3, только в качестве органического реагента используют пропиловый спирт в количестве 40 об.%(80 мл). Время осаждения 4 ч. Выход двойного фосфата титана и магния 6,5 г, удельная поверхность получаемого фосфата 185 м²/г.

Проведение процесса осаждения в присутствии спиртов способствует ускорению образования двойных фосфатов благодаря высаливающему эффекту. Он обусловлен тем, что полярные молекулы спирта блокируют избыточные фосфат-ионы ион-дипольным взаимодействием, в результате чего растворимость двойного фосфата падает. При этом во всем объеме исходного раствора происходит образование осадка однородного фазового состава. Высокая однородность и дисперсность гранулометрического состава объясняется также поверхностно-активными свойствами спирта, который препятствует агрегированию осажденных частиц.

При введении в реакционную смесь менее 30 об.%(спирта) ухудшаются качественные показатели продукта и увеличивается время синтеза. Увеличение количества спирта в смеси > 45 об.%(спирта) нецелесообразно, поскольку не влияет на качество и скорость синтеза двойного фосфата. Замена спирта на карбонат аммония в реакционной смеси приводит к образованию фосфата титана непостоянного состава. При отношении $\text{Ti}^{4+} : \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, не соответствующем указанному, также наблюдается снижение выхода и качества целевого продукта.

Интервал допустимых температур проведения синтеза составляет 30-70°С. При температурах ниже 30°С процесс протекает медленно (более 20 ч), при температурах более 70°С наблюдается гидролиз растворенного титана с образованием диоксида титана.

Предлагаемый способ позволяет увеличить скорость осаждения катализатора в 10-15 раз (по известному способу требуется ~ 48 ч, а по предлагаемому 3-4 ч), увеличить однородность конечного продукта и его удельную поверхность до 200 м²/г (по известному способу удельная поверхность катализатора составляет 95 м²/г).

Конверсия циклогексанола в циклогексен при использовании двойного фосфата титана и магния в качестве катализатора составляет 96% (удельная поверхность катализатора 200 м²/г). При использовании в этой реакции катализатора, имеющего поверхность 95 м²/г (по известному способу) степень конверсии циклогексанола снижается до 51%.

Преимуществом предлагаемого способа является также полное устранение в синтезе расхода дефицитной ортофосфорной кислоты.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения двойного фосфата титана и магния путем взаимодействия солянокислого раствора тетрагидроксида титана с солью магния при нагревании, осаждения продукта в присутствии химического реагента с последующим выделением, сушкой и прокаливанием целевого продукта, отличающийся тем, что, с целью повышения его удельной поверхности и ускорения процесса, в качестве соли магния используют однозамещенный фосфат магния при соотношении $Ti^{4+} : Mg(H_2PO_4)_2 = 1 : (7-10)$, а осаждение ведут в присутствии 30-75 об.% этилового или пропилового спирта.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что взаимодействие солянокислого раствора тетрагидроксида титана с однозамещенным фосфатом магния осуществляют при 30-70°C.

Составитель В. Вилинская
 Редактор М. Бланар Техред В. Кадар Корректор Л. Патай

Заказ 1767/18 Тираж 456 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

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