

661
949

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

661.882:66.097

На правах рукописи

ЯКУБОВСКАЯ Светлана Владимировна

УДК 661.882:66.097.13

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ГИДРОФОСФАТОВ ТИТАНА

05.17.01 — технология неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1990

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени политехническом институте.

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор ПЕЧКОВСКИЙ В.В.

Научный консультант: кандидат технических наук,
доцент ТИТОВ В.П.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор ШИРОКОВ Ю.Г.,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
САМУСКЕВИЧ В.В.

Ведущее предприятие - Отделение сорбции института
общей и неорганической химии
АН УССР.

Защита диссертации состоится "22" мая 1990 г.
в _____ час. на заседании специализированного совета
К 056.01.03 по присуждению ученой степени кандидата наук в
Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова (220630, г.Минск, ул. Свердлова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан "20" апреля 1990 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

Е.Д.

ДЗЮБА Е.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время все возрастающее применение приобретают фосфатные материалы. Многообразие физико-химических свойств, возможность их целенаправленного модифицирования способствовали разработке научно-обоснованных технологий целого ряда ортофосфатов многовалентных металлов как катализаторов, связующих, пигментов, стабилизаторов. Что касается кристаллических гидрофосфатов титана, то их потенциальные возможности не реализованы на практике. Это объясняется тем, что до настоящего времени не разработаны научные основы синтеза моно- и дигидрата гидрофосфатов титана с заданными свойствами. Перспективность использования гидрофосфатов титана в различных отраслях промышленности при наличии сырьевой базы, представленной побочными продуктами переработки титансодержащих концентратов, выдвигает задачу детального исследования условий синтеза, особенностей строения и свойств этих соединений. Поэтому проведение данных исследований является актуальным и позволит разработать технологию гидрофосфатов титана с заданными свойствами, обеспечивающими в том числе возможность их применения в качестве катализаторов для реакций кислотно-основного типа.

Работа выполнялась в соответствии с республиканской комплексной программой фундаментальных исследований в области естественных наук "Развитие научных основ синтеза высокоактивных адсорбентов и катализаторов и изучение механизма их действия", которая входит в план совместных работ Академии наук БССР и Минвуза БССР на 1986-1990 гг. согласно постановлению Президиума АН БССР от 29 мая 1986 г. № 74.

Цель работы. Исследование условий получения моно- и дигидрата гидрофосфатов титана, их строения, свойств и разработка на этой основе технологии указанных соединений с заданными свойствами (удельная поверхность, каталитическая активность).

Научная новизна работы. Показано, что первичным продуктом взаимодействия гидратированного диоксида титана и двойного сульфата титанила и аммония с фосфорной кислотой в широком интервале температур и концентраций кислоты является $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-TiP}$). На основании кинетических исследований установлены основные закономерности влияния технологии

ческих параметров на протекание реакции. Впервые показано, что $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\gamma\text{-TiP}$) образуется в результате фазового превращения $\alpha\text{-TiP}$ при нагревании в маточном растворе с начальной концентрацией H_3PO_4 15 М. Определены области существования индивидуальных моно- и дигидрата гидрофосфатов титана. Установлена взаимосвязь между условиями получения и величиной удельной поверхности гидрофосфатов титана. Предложено отнесение наблюдаемых в колебательных спектрах гидрофосфатов титана полос поглощения. На основании анализа колебательных спектров сделано заключение о состоянии протонсодержащих групп и молекул гидратной воды. Установлены последовательность и механизм термических превращений гидрофосфатов титана на воздухе. При этом выявлена новая модификация безводного аналога $\gamma\text{-TiP}$. Определены термодинамические характеристики процесса дегидратации $\gamma\text{-TiP}$ в равновесных условиях. Показано, что носителями кислотных свойств гидрофосфатов титана являются (P)-ОН группы, выполняющие роль протонодонорных центров. Установлено, что высокая селективность гидрофосфатов титана в реакции дегидратации циклогексанола обусловлена оптимальным сочетанием типа и силы кислотных центров поверхности. Найдена зависимость между изменением каталитической активности гидрофосфатов титана с повышением температуры обработки и протонной проводимостью, измеренной в условиях, приближенных к условиям реакции. Установлен характер изменения состава, структуры и свойств катализаторов под воздействием реакционной среды. На основании полученных в работе данных высказано суждение о природе каталитического действия гидрофосфатов титана.

Практическая ценность работы. Разработаны способы получения кристаллических моно- и дигидрата гидрофосфатов титана с определенной величиной удельной поверхности, которые прошли опытно-промышленные испытания и рекомендованы к внедрению. На основании результатов испытаний разработана принципиальная технологическая схема промышленного производства данных соединений.

Определены оптимальные условия синтеза, термообработки, формирования и модифицирования катализатора на основе моногидрата гидрофосфата титана с высокими прочностными и каталитическими характеристиками в реакции дегидратации циклогексанола. Разработанный способ испытан в опытно-промышленных ус-

ловиях. На основании результатов испытаний предложена принципиальная технологическая схема производства данного катализатора. В 1989 г. катализатор внедрен в процессе дегидратации циклогексанола на Гродненском ПО "Азот" (а.с. № I4562I7).

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях Белорусского политехнического института в 1983-1989 гг., на Всесоюзных конференциях по физико-химическому исследованию фосфатов (Алма-Ата, 1984 г.; Ташкент, 1987 г.), на научно-практической конференции по проблемам катализа и интенсификации каталитических процессов (Гродно, 1986 г.), на Республиканском научно-техническом совещании "Применение термического анализа для интенсификации технологических процессов и создания прогрессивных материалов" (Минск, 1988 г.), на II Всесоюзном совещании по научным основам приготовления и технологии катализаторов (Минск, 1989 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 13 работах, в том числе в 4 авторских свидетельствах на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, списка использованной литературы (181 наименование), приложения. Работа изложена на 146 с. машинописного текста, содержит 30 таблиц и 57 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы посвящен анализу работ по синтезу, строению и термическим превращениям кристаллических гидрофосфатов титана. Обоснована целесообразность и перспективность способа, основанного на взаимодействии твердых титансодержащих соединений с фосфорной кислотой при повышенных температурах, для разработки технологии гидрофосфатов титана. Рассмотрены области применения гидрофосфатов титана, в связи с этим представлен обзор работ по кислотным и каталитическим свойствам ортофосфатов многовалентных металлов в дегидратации спиртов. На основании анализа литературных данных определены цель исследования и этапы выполнения работы.

Методика эксперимента. Кристаллические гидрофосфаты титана получали взаимодействием $TiO(OH)_2$ (ГДТ) или $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (АТС) реактивной квалификации или технических с фосфорной кислотой при повышенных температурах в от-

крытой и закрытой системах. Технический двойной сульфат титанила и аммония является побочным продуктом переработки лопаритовых концентратов. Исследование строения и термических превращений гидрофосфатов титана проводили при помощи следующих методов: рентгенофазового, комплексного термического, железобательной спектроскопии. Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре ДРОН-3. Комплексный термический анализ выполняли на дериватографе типа ОД-103. ИК спектры поглощения гидрофосфатов титана и их дейтероаналогов записывали на спектрофотометре ИР-20 при комнатной температуре и охлаждении. Спектры ИР снимали на спектрофотометре SPEX. Для определения термодинамических характеристик процесса дегидратации использовали тензиметрический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром. Обработку экспериментальных данных проводили на ЭВМ "Электроника ДЗ-28". Удельную поверхность гидрофосфатов титана определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона. Кислотные свойства исследовали методами бутиламинного титрования и ИК спектроскопии адсорбированных молекул пиридина. Измерение проводимости гидрофосфатов титана проводили методом электродного импеданса в интервале частот $100-5 \cdot 10^4$ Гц с использованием моста переменного тока Е 8-2, генератора ГЗ-102 и нуль-индикатора Ф 5-82. Каталитические свойства образцов исследовали в реакции дегидратации циклогексанола. Дегидратацию спирта осуществляли в реакторе проточного типа.*

Получение кристаллических моно- и дигидрата гидрофосфатов титана при взаимодействии твердых титансодержащих соединений с фосфорной кислотой. Основными варьируемыми параметрами при исследовании систем $\text{TiO}(\text{OH})_2 [(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ служили температура и концентрация кислоты ($100-300^\circ\text{C}$; $5-15 \text{ M H}_3\text{PO}_4$). В зависимости от концентрации кислоты соотношение $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ изменялось в пределах от 1:3 до 1:10. Влияние внешнедиффузионных процессов было сведено к минимуму при помощи перемешивания.

Установлено, что массовая доля TiO_2 в жидкой фазе на начальных этапах взаимодействия ГДТ с фосфорной кислотой не превышает 0,08 %, а затем уменьшается. Это свидетельствует о

* Дегидратацию циклогексанола проводили совместно с Г.К.Безрезовик в отделе нефтехимии ИИОХ АН БССР.

незначительной растворимости ГДТ и дает основание полагать, что реакция взаимодействия реагентов является гетерогенной. По данным рентгенофазового анализа продуктов, выделенных на различных этапах реакции, первичным продуктом взаимодействия является α -ТiР с невысокой степенью упорядоченности кристаллической структуры. Кинетические кривые (рис. I), отражающие зависимость степени превращения (α) ГДТ от времени в гидротермальных условиях, характеризуются отсутствием периода индукции и показывают, что скорость реакции падает по мере ее протекания.

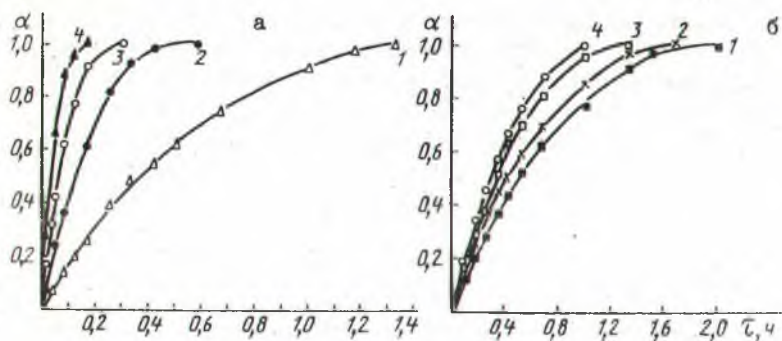


Рис. I. Зависимость степени превращения ГДТ (α) от времени (τ) при взаимодействии с H_3PO_4 в гидротермальных условиях при различных температурах (а) и концентрациях H_3PO_4 (б).

а - $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15$ моль/л;

б - $T = 125$ °C;

T , °C: 1 - 100; 2 - 125;
3 - 150; 4 - 170.

$\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, моль/л: 1 - 5; 2 - 7;
3 - 10; 4 - 12.

Сопоставление полученных результатов с литературными данными для гетерогенных реакций позволяет считать, что взаимодействие ГДТ с фосфорной кислотой начинается сразу по всей поверхности твердого образца. При этом скорость процесса определяется скоростью химической реакции на поверхности раздела фаз. В выбранных условиях проведения процесса кинетические кривые описываются уравнением: $\frac{k_1}{a_0} \tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$, где k_1 - удельная скорость реакции на поверхности раздела; a_0 - размер час.иц. Рассчитанные согласно данному уравнению значения k_1/a_0 ч, соответственно, удельная скорость закономерно увеличиваются с повышением температуры и концентрации фосфорной кислоты. Наличие линейной зависимости $\lg(k_1/a_0) = f(1/T)$

позволяет оценить энергию активации реакции, которая составляет $45,90 \pm 1,05$ кДж/моль. Установлено, что существенных отличий в протекании реакции при переходе от гидротермальных условий к открытой системе не наблюдается.

Взаимодействие двойного сульфата титанила и аммония с фосфорной кислотой в гидротермальных условиях сопровождается растворением АТС и увеличением массовой доли TiO_2 в жидкой фазе (табл. I). Однако образования гомогенного раствора не наблюдается, так как наряду с растворением АТС из раствора начинается кристаллизоваться новая твердая фаза. При этом содержание TiO_2 в жидкой фазе постепенно понижается. Анализ дифрактограмм выделенных твердых фаз свидетельствует об образовании α -TiP с невысокой степенью упорядоченности структуры независимо от условий получения. Как видно из табл. I, длительность процесса образования α -TiP уменьшается с повышением температуры и концентрации кислоты. Результаты исследования взаимодействия в открытой системе практически не отличаются от представленных для гидротермальных условий.

Таблица I

Содержание TiO_2 в жидкой фазе системы $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ - $- H_3PO_4 - H_2O$ в гидротермальных условиях

Продолжительность процесса, ч	Массовая доля TiO_2 в жидкой фазе, %					
	T, °C ($C_{H_3PO_4} = 15$ моль/л)				$C_{H_3PO_4}$, моль/л (T=125 °C)	
	100	125	150	200	10	12
0,1	-	0,441	0,714	1,092	-	-
0,2	0,608	0,772	1,099	0,618	-	-
0,3	-	1,103	0,689	0,507	0,731	0,889
0,5	-	-	-	0,299	-	-
0,6	1,107	-	-	0,034	1,105	-
0,7	-	0,807	0,525	0,034	-	-
1,3	0,831	0,386	0,118		0,835	0,728
1,7	-	0,277	0,032		-	-
2,0	0,513	0,159	0,032		0,516	0,420
2,3	-	0,030			-	-
2,6	0,326	0,030			0,325	0,234
3,2	0,114				0,113	0,029
3,5	0,029				0,028	0,029
4,0	0,029				0,028	

На основании полученных кинетических данных для дальнейших исследований выбраны системы с 15 М H_3PO_4 , характеризующиеся наиболее высокой скоростью взаимодействия. Рентгенографически установлено, что α -TiP при нагревании в маточном растворе с начальной концентрацией H_3PO_4 15 М в изотермических условиях претерпевает фазовое превращение в γ -TiP. Следующий этап твердофазных превращений характеризуется разложением γ -TiP и включает в себя стадии дегидратации и конденсации кислых ортофосфатных групп с образованием в конечном итоге стабильного в температурном интервале 100-300 °C TiP_{207} куб. . Условия появления и исчезновения отдельных фаз определяются продолжительностью, температурой процесса и типом реакционной системы. Найденные закономерности в изменении исследуемых систем с начала взаимодействия до установления равновесия позволили определить области существования индивидуальных моно- и дигидрата гидрофосфатов титана. Изменение в пределах этих областей продолжительности и температуры процесса вызывает изменение дисперсного состава и удельной поверхности гидрофосфатов титана.

Образцы, синтезированные в течение непродолжительного времени, являются высокодисперсными с преобладающим размером частиц до 0,8 мкм. С увеличением продолжительности или температуры синтеза осадки становятся более крупнодисперсными. Величина отдельных кристаллов α -TiP, имеющих форму гексагональных пластинок, может достигать 12 мкм, а γ -TiP в виде длинных прямоугольных пластинок - 4-6 мкм. В то же время величина удельной поверхности уменьшается. Согласно полученным данным, изменение параметров процесса позволяет варьировать удельную поверхность α -TiP в пределах 10-80 м²/г, а γ -TiP - 12-52 м²/г. Использование технических титансодержащих реагентов вместо аналогичных соединений реактивной квалификации, а также уменьшение мольного соотношения компонентов до 1:5 практически не отражается на составе и свойствах продуктов. При меньшем соотношении компонентов наблюдается образование неоднородных по составу и свойствам продуктов вследствие высокой вязкости суспензии. Полученные экспериментальные данные позволяют осуществлять целенаправленный синтез гидрофосфатов титана заданного состава и удельной поверхности. Установлено, что наиболее приемлемы для реализации в промышленных условиях является способ получения гидрофосфатов титана

в гидротермальных условиях. Обоснован выбор исходных титан-содержащих соединений и определены оптимальная концентрация фосфорной кислоты и мольное соотношение исходных компонентов.

Исследование строения и термических превращений гидрофосфатов титана. Анализ ИК спектров гидрофосфатов титана показывает, что валентным колебаниям (P)-OH групп отвечает сложная полоса поглощения с двумя максимумами: 3200 и 3030 см^{-1} (α -TiP); 3230 и $\sim 2980\text{ см}^{-1}$ (γ -TiP). Такой характер спектра согласуется со структурой соединений этого класса и обусловлен наличием в элементарной ячейке двух кристаллографически неэквивалентных групп HPO_4^{2-} , образующих водородные связи различной длины с молекулами гидратной воды. Рассчитанные $0\dots 0$ расстояния ($0,270$ – $0,275\text{ нм}$) отвечают средним по силе водородным связям. Сопоставление колебательных спектров гидрофосфатов титана в области внутренних колебаний фосфатных тетраэдров указывает на более выраженную мультиплетность полос поглощения в спектрах γ -TiP. Это свидетельствует о большем отличии неэквивалентных фосфатных тетраэдров между собой по степени искажения конфигурации в структуре γ -TiP по сравнению с α -TiP.

Согласно данным ИК спектроскопических исследований, молекулы гидратной воды в γ -TiP энергетически неэквивалентны, изолированы друг от друга и, в свою очередь, образуют слабые водородные связи с группами HPO_4^{2-} прилегающих слоев. Энергия водородных связей составляет 4 и 16 кДж/моль . Координация воды катионом металла в данном случае отсутствует.

Установлено, что термические превращения гидрофосфатов титана на воздухе протекают по топотаксическому механизму до кристаллизации кубического дифосфата. При этом изотипность кристаллических структур, одинаковая природа связывания воды, аналогичный состав полимерных слоев обеспечивают протекание термических превращений данных соединений по одинаковой схеме: дегидратация, полиморфное превращение безводного аналога, конденсация кислых ортофосфатных групп, полиморфное превращение дифосфата титана. Наблюдаемые отличия в температурах эффектов дегидратации и конденсации и в числе стадий конденсации обусловлены различием структур α - и γ -типа.

Удаление двух различных типов молекул воды из γ -TiP в динамических условиях происходит по молекулярному механизму в одну стадию в интервале 50 – 280°C , тогда как в равновесных

условиях - в две. На первой (62-82 °С) и второй (84-140 °С) стадиях выделяется по I моль гидратной воды. Термодинамические характеристики этих стадий близки между собой: $\Delta H(Iст) = 57,8$ кДж/моль, $\Delta H(II ст.) = 59,9$ кДж/моль. Процесс конденсации кислых групп характеризуется раздельной конденсацией неэквивалентных межслоевых групп HPO_4^{2-} в интервалах 300-450 °С и 450-680 °С. В то же время в α -TiP конденсация межслоевых групп происходит в одну стадию в интервале 350-720 °С. Процесс конденсации завершается образованием дифосфата титана со слоистой структурой, близкой структуре исходного соединения, который тем не менее имеет (P)-ОН группы на поверхности, конденсирующиеся при его переходе в кубический дифосфат при 790-810 °С. Сохранение протонсодержащих групп и кристаллической структуры до высоких температур обработки свидетельствует о перспективности применения гидрофосфатов титана в каталитических процессах, протекающих по гетеролитическому механизму, в число которых входит дигидратация спиртов.

Исследование каталитических свойств гидрофосфатов титана в реакции дегидратации циклогексанола. Согласно полученным данным, кислотные свойства гидрофосфатов титана обусловлены их химическим составом, а именно, наличием групп HPO_4^{2-} , выполняющих роль протонодонорных центров. Общая концентрация протонных центров α -TiP (7,30-7,40 ммоль/г) близка к теоретическому количеству (P)-ОН групп в его составе (7,75 ммоль/г). В то же время кислотность γ -TiP (3,55 ммоль/г) не отражает действительного количества кислотных центров из-за стерических затруднений для интеркаляции бутиламина в кристаллическую структуру. Протонные кислотные центры гидрофосфатов титана имеют функцию Гаммета H_0 в интервале значений -5,6 - +4,8. При этом преобладающее количество составляют слабые центры. Общая концентрация кислотных центров остается неизменной до температуры прокаливания, отвечающей началу конденсации кислых групп. При дальнейшем повышении температуры наблюдается уменьшение концентрации кислотных центров, согласующееся с изменением количества (P)-ОН групп. При полной конденсации межслоевых групп остаточная кислотность обусловлена поверхностными (P)-ОН группами с $-5,6 \leq H_0 \leq -3,0$. Установлено, что концентрация кислотных центров на поверхности коррелирует с величиной удельной поверхности (табл.2).

Анализ экспериментальных данных (табл.2) показывает, что

гидрофосфаты титана проявляют высокую каталитическую активность и селективность в дегидратации циклогексанола.

Таблица 2

Влияние удельной поверхности и температуры обработки гидрофосфатов титана на их кислотные и каталитические свойства в дегидратации циклогексанола

Условия получения	Т _{обп} , °C	S _{уд} , м ² /г	C _{пов} , ммоль/ г	Т _{ре- акции}	Состав про- дуктов, %		Кон- вер- сия, %	Селек- тив- ность, %
					цикло- гек- сан	цикло- гек- санол		
α-TiP								
ГДТ, 15 М Н ₃ Р ₀ ₄ , 125 °C, 100 ч	250	13	0,08	120	29,3	70,7	29,3	100,0
				150	41,8	58,2	41,8	100,0
ГДТ, 15 М Н ₃ Р ₀ ₄ , 100 °C, 30 ч	250	31	0,16	120	41,5	58,5	41,5	100,0
				150	53,9	46,1	53,9	100,0
АТС, 15 М Н ₃ Р ₀ ₄ , 125 °C, 10 ч	250	49	0,25	120	49,1	50,9	49,1	100,0
				150	59,7	40,3	59,7	100,0
				180	74,7	25,3	74,7	100,0
				120	54,5	45,5	54,5	100,0
				180	78,1	21,9	78,1	100,0
				120	70,0	30,0	70,0	100,0
				180	89,9	10,1	89,9	100,0
				120	85,5	14,5	85,5	100,0
				180	100,0	-	100,0	100,0
				120	64,1	35,9	64,1	100,0
				180	82,6	17,4	82,6	100,0
γ-TiP								
АТС, 15 М Н ₃ Р ₀ ₄ , закрытая система (атм. давл.), 146 °C, 10 ч	250	52	-	120	45,4	54,6	45,4	100,0
				190	73,3	26,7	73,3	100,0
	400	53	-	120	64,4	35,6	64,4	100,0
				190	94,6	5,4	94,6	100,0
	450	55	-	120	72,3	27,7	72,3	100,0
				190	100,0	-	100,0	100,0
	550	50	-	120	41,2	58,8	41,2	100,0
				190	69,7	30,3	69,7	100,0

Независимо от условий получения катализатора продуктами превращения циклогексанола являются циклогексен и вода. Высокая избирательность каталитического действия гидрофосфатов титана обусловлена наличием не очень сильных протонных центров и

отсутствием апроtonных. Как видно из табл.2, каталитическая активность гидрофосфатов титана определяется величиной удельной поверхности и температурой предварительной обработки. Увеличение удельной поверхности и, соответственно, концентрации кислотных центров на поверхности ведет к увеличению конверсии циклогексанола. Зависимость каталитической активности образцов от температуры предварительной обработки носит экстремальный характер: степень превращения спирта проходит через максимум (500 °C для α -TiP; 450 °C для β -TiP). Поскольку удельная поверхность гидрофосфатов титана и концентрация кислотных центров на поверхности мало зависят от температуры обработки вплоть до кристаллизации кубического дифосфата, следовало ожидать, что активность образцов существенно меняться не будет. Однако в действительности наблюдается иная картина. Следовательно, активность гидрофосфатов титана обеспечивается не только кислотными центрами, статически расположенными на поверхности. Сопоставление изменения активности катализаторов на основе α -TiP в зависимости от температуры обработки с изменением общего числа кислотных центров также свидетельствует об отсутствии взаимосвязи. В частности, максимальной каталитической активностью обладает образец, концентрация кислотных центров в котором, измеренная до проведения каталитического процесса, составляет около 20 % от первоначального значения.

Установлено, что к факторам, оказывающим существенное влияние на каталитическую активность гидрофосфатов титана, относится диффузионная подвижность протонов. Анализ температурной зависимости ширины одиночной линии в спектрах ЯМР¹H, отвечающей изолированным протонам кислых групп, указывает на появление протонной подвижности уже при низких температурах (-100 - -70 °C)*. При изучении диффузионной подвижности протонов в гидрофосфатах титана методом электропроводности выявлено существование зависимости между изменением активности образцов с повышением температуры обработки и протонной проводимостью, измеренной в условиях, приближенных к условиям каталитической реакции.

Особенность поведения рассматриваемых катализаторов в

* Спектры ЯМР¹H гидрофосфатов титана записаны А.И.Мамыкиным на кафедре физики ЛЭИ.

условиях реакции заключается в том, что под воздействием воды, образующейся при дегидратации циклогексанола, происходит изменение их состава, структуры и удельной поверхности. Степень этих изменений определяется температурой предварительной обработки гидрофосфатов титана. Изменение химического состава катализаторов, полученных прокаливанием α -TiP не выше 500 °C и γ -TiP не выше 450 °C, в изученном интервале температур реакции 120–300 °C обусловлено гидролизом дифосфат-ионов с образованием кислых ортофосфатных групп. Подобные изменения распространяются на весь объем катализатора и завершаются формированием фазы, стабильной в условиях реакции. Однако степень разупорядоченности кристаллической структуры "восстановленной" фазы и ее удельная поверхность зависят от температуры предварительной обработки образцов, достигая максимального увеличения при температурах, соответствующих проявлению наибольшей проводимости и каталитической активности. При температурах обработки выше 550 °C изменение химического состава катализаторов под воздействием реакционной среды протекает значительно медленнее, а преобладающим становится фазовое превращение в TiP_{207} куб. Наблюдаемое при этом уменьшение проводимости и каталитической активности образцов объясняется уменьшением концентрации кислых ортофосфатных групп и, соответственно, подвижных протонов. Исходя из полученных данных, определены условия синтеза и термообработки катализатора с наиболее высокой каталитической активностью.

Разработка технологии моно- и дигидрата гидрофосфатов титана. На основании полученных результатов разработаны способы получения кристаллических моно- и дигидрата гидрофосфатов титана с определенной величиной удельной поверхности, а именно 49 м²/г (α -TiP) и 26 м²/г (γ -TiP). Моногидрат рекомендовано получать при взаимодействии технической АТС с фосфорной кислотой в гидротермальных условиях при следующих параметрах процесса: температура – 125 °C; продолжительность – 10 ч; концентрация H_3PO_4 – 15 моль/г; молярное соотношение $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ – 1:5. Для получения дигидрата при взаимодействии ГДТ (технический продукт) с фосфорной кислотой в гидротермальных условиях выбраны следующие параметры процесса: температура – 200 °C; продолжительность – 20 ч; концентрация H_3PO_4 – 15 моль/л; молярное соотношение $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ – 1:5. Испытания предложенных способов в опытно-промышленных условиях

проведены на Гродненском ПО "Азот". Опытные испытания способов получения моно- и дигидрата гидрофосфатов титана показали, что они обеспечивают получение соединений стехиометрического состава с заданной удельной поверхностью и могут быть рекомендованы к внедрению. Для получения данных соединений в промышленности предложена единая технологическая схема, показанная на рис.2.

Разработка технологии катализатора на основе моногидрата гидрофосфата титана. Разработанный технологический процесс получения α -TiP отвечает получению соединения с наиболее высокой каталитической активностью в реакции дегидратации циклогексанола. Для приготовления катализатора с высокими прочностными характеристиками было изучено влияние условий формования на его механические свойства. Формование проводили после прокаливания α -TiP при 500 °C в течение 4 ч таблетированием порошкообразной массы без связующего и экструзией пастообразной с использованием в качестве связующего активированной монтмориллонитовой глины. Установлено, что оптимальным способом формования катализатора, обеспечивающим высокие прочностные характеристики ($P_0 = 20,4$ МПа), является таблетирование при давлении прессования 70 МПа.

Согласно полученным данным, в ходе каталитической реакции наблюдается снижение активности катализатора вследствие накопления на его поверхности кокса. Использование модифицирующей добавки (MnO_2) в количестве 3,0 % от массы катализатора позволило снизить интенсивность процесса коксообразования и увеличить длительность стабильной работы катализатора до 20 ч. Определены условия регенерации катализатора и выбран режим его работы. После проведения регенерации механическая прочность катализатора не изменяется, а активность и селективность возрастают до первоначальных значений вследствие удаления кокса.

На основании полученных результатов разработан способ получения катализатора на основе α -TiP для реакции дегидратации циклогексанола. Предложенный способ опробован в опытно-промышленных условиях на Гродненском ПО "Азот". Оценка каталитических свойств проведена на установке дегидратации циклогексанола, собранной в опытном цехе ГПО "Азот". Массовая доля циклогексанола в техническом спирте составляла 89,1 %. Анализ полученных данных свидетельствует о стабильности ка-

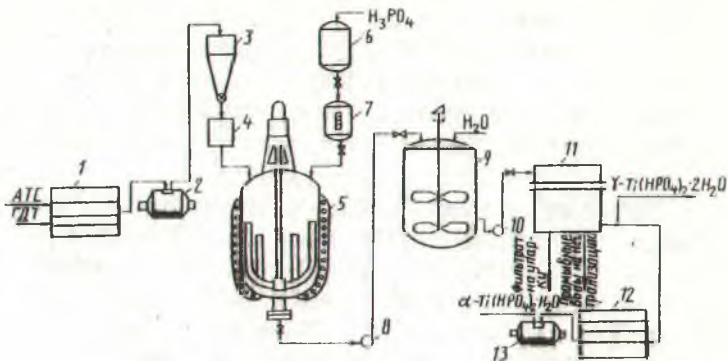


Рис.2. Принципиальная технологическая схема производства моно- и дигидрата гидрофосфатов титана.
1,12 - камерные сушилки; 2,13 - шаровые мельницы; 3 - бункер для хранения АТС, ГДТ; 4 - весовой дозатор; 5 - реактор; 6 - бак для хранения H_3PO_4 ; 7 - мерник; 8,10 - насосы; 9 - репульпатор; 11 - фильтр-пресс.

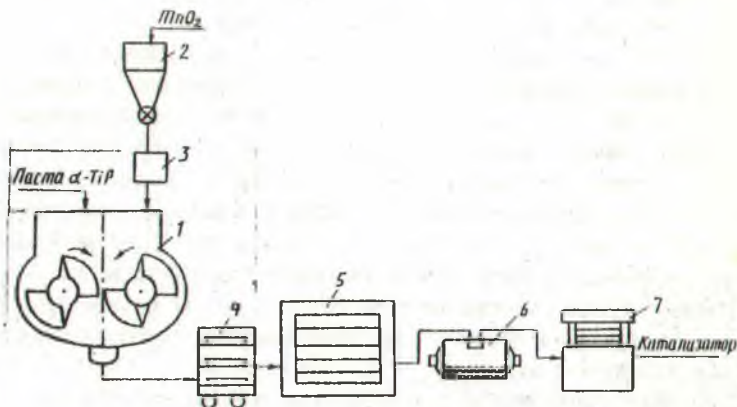


Рис.3. Принципиальная технологическая схема получения катализатора на основе моногидрата гидрофосфата титана.
1 - смеситель; 2 - бункер для хранения MnO_2 ; 3 - весовой дозатор; 4 - вагонетка; 5 - камерная полочная электрическая печь; 6 - шаровая мельница; 7 - таблеточная машина.

талитических свойств и высокой активности катализатора при циклическом режиме работы. Так, через 1 ч работы конверсия циклогексанола составляла 94,8 % при селективности по циклогексену 99,7 %, а через 20 ч - 86,9 % и 99,5 % соответственно. В среднем за цикл работы катализатора конверсия циклогексанола составляла 90,3 %, а селективность - 99,6 %. Изменения механической прочности катализатора после 140 ч работы не отмечено. Опытно-промышленные испытания показали, что предложенный способ обеспечивает получение катализатора заданного состава с высокими механическими и каталитическими характеристиками. Для получения катализатора в промышленности предложена технологическая схема, показанная на рис.3, которая является продолжением схемы получения α -TiP с позиции II (рис.2).

В 1989 г. катализатор внедрен на Гродненском ПО "Азот" в процессе дегидратации циклогексанола. В настоящее время выпущено и реализовано 105 кг циклогексена. Циклогексен по содержанию основного вещества и свойствам удостоверяет ТУ 6-09-112015-87 на циклогексен (тетрагидробензол) квалификации "чистый". Ожидаемый экономический эффект от внедрения катализатора составляет 53,5 тыс.руб.

В В В О Д Ы

1. Изучено взаимодействие в открытой и закрытой системах $\text{TiO}(\text{OH})_2[(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 100-300 °С и концентраций кислоты 5-15 М и показано, что первичным продуктом взаимодействия является $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-TiP}$). Определено математическое уравнение, описывающее развитие гетерогенного процесса во времени в системе $\text{TiO}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях и рассчитана энергия активации.

2. Установлена последовательность превращений $\alpha\text{-TiP}$ при изотермической выдержке в маточном растворе с начальной концентрацией фосфорной кислоты 15 М в зависимости от температуры и типа системы. Впервые показано, что $\alpha\text{-TiP}$ претерпевает фазовое превращение в $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\gamma\text{-TiP}$). Стабильной (равновесной) фазой в интервале 100-300 °С является $\text{TiP}_{20,7}$ куб. Определены области существования индивидуальных $\alpha\text{-TiP}$ и $\gamma\text{-TiP}$.

3. Рассмотрено влияние условий получения гидрофосфатов

титана на величину удельной поверхности и показано, что возможно регулирование удельной поверхности α -TiP в пределах 10-80 м²/г и γ -TiP - 12-52 м²/г путем изменения продолжительности или температуры процесса.

4. Методами колебательной спектроскопии изучено строение гидрофосфатов титана. Установлено, что сложная полоса поглощения в ИК спектрах в области валентных (P)-OH колебаний с двумя максимумами обусловлена наличием в элементарной ячейке этих соединений двух неэквивалентных групп HPO_4^{2-} , образующих средние по силе водородные связи различной длины с молекулами гидратной воды. Молекулы воды в γ -TiP энергетически неэквивалентны, изолированы друг от друга и, в свою очередь, включены в слабые водородные связи с группами HPO_4^{2-} прилегающих слоев. На основании анализа колебательных спектров в области внутренних колебаний фосфатных тетраэдров подтверждено, что при переходе структуры α -типа к γ усиливаются отличия параметров неэквивалентных тетраэдров.

5. Установлено, что термические превращения α -TiP (на стадии конденсации кислых групп) и γ -TiP на воздухе в интервале 100-900 °С протекают по топотаксическому механизму вплоть до кристаллизации TiP_{207} куб.

6. Установлено, что гидрофосфаты титана имеют только протонные кислотные центры, роль которых выполняют (P)-OH группы, расположенные в объеме полимерных частиц и на поверхности. Сила кислотных центров соответствует интервалу $-5,6 \leq \text{H}_0 \leq +4,8$, причем поверхностные центры относятся к более сильным и сохраняются до высоких температур обработки.

7. Показано, что гидрофосфаты титана являются эффективными катализаторами реакции дегидратации циклогексанола. Высокая избирательность каталитического действия этих соединений обусловлена благоприятным для протекания данного процесса сочетанием типа и силы кислотных центров: протонными с $\text{H}_0 \leq -5,6$. Каталитическая активность гидрофосфатов титана является функцией их исходного состояния, определяемого величиной удельной поверхности и температурой обработки и состояния, достигаемого в ходе реакции. Установлено, что под воздействием воды, образующейся при дегидратации циклогексанола, происходит изменение состава, структуры и свойств катализаторов. На основании полученных данных определены оптимальные параметры синтеза и термообработки катализатора с наибольшей

каталитической активностью.

8. Методом ЯМР установлено наличие диффузионной подвижности протонов в гидрофосфатах титана и сделано заключение о влиянии этого процесса на каталитическую активность. Показано, что между изменением каталитической активности гидрофосфатов титана с повышением температуры обработки и протонной проводимостью, измеренной в условиях, приближенных к условиям реакции, существует корреляционная зависимость.

9. Определены оптимальные параметры формирования и модифицирования катализатора на основе α -TiP, обеспечивающие получение катализатора с высокими прочностными и каталитическими характеристиками.

10. Разработаны способы получения кристаллических моно- и дигидрата гидрофосфатов титана с определенной величиной удельной поверхности и проведены их опытно-промышленные испытания на Гродненском ПО "Азот". Показано, что предложенные способы обеспечивают получение соединений стехиометрического состава с заданной удельной поверхностью. На основании результатов испытаний разработана принципиальная технологическая схема промышленного производства данных соединений.

11. Разработан способ получения катализатора на основе α -TiP для реакции дегидратации циклогексанола и проведены его опытно-промышленные испытания на Гродненском ПО "Азот". Показано, что предложенный способ обеспечивает получение катализатора заданного состава с высокими механическими и каталитическими характеристиками. В среднем за цикл работы катализатора конверсия циклогексанола составила 90,3 % при селективности по циклогексену 99,6 %. На основании результатов испытаний предложена принципиальная технологическая схема производства данного катализатора.

12. Катализатор на основе α -TiP внедрен в процессе дегидратации циклогексанола на Гродненском ПО "Азот".

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. А.с. 1101407 СССР, МКИ С 01 В 25/42. Способ получения пирофосфата титана / В.П.Титов, С.В.Якубовская, Н.А.Акулич, Н.М.Писарчик. - Опубл. в Б.И., 1984, № 25.

2. А.с. 1247339 СССР, МКИ С 01 В 25/26. Способ получения кристаллического моногидрата двузамещенного фосфата титана / В.П.Титов, С.В.Якубовская, С.С.Березуцкий, В.А.Каманко.

- Оpubл. в Б.И., 1986, № 28.

3. А.с. I397075 СССР, МКИ В 01 J 27/18, С 07 С I/24.
Катализатор для дегидратации вторичных спиртов / В.П.Титов, С.В.Якубовская, Р.И.Бельская, Г.К.Березовик, С.С.Березуцкий, Э.Г.Иоселиани, В.Н.Ницкая, В.Н.Светлова. - Оpubл. в Б.И., 1988, № 19.

4. А.с. I456217 СССР, МКИ В 01 J 27/18, С 07 С I/24.
Катализатор для дегидратации вторичных спиртов / В.П.Титов, С.С.Березуцкий, С.В.Якубовская, Р.И.Бельская, Г.К.Березовик, В.Н.Ницкая, Э.Г.Иоселиани, В.Н.Светлова, В.Н.Чичагов. - Оpubл. в Б.И., 1989, № 5.

5. Кислотные свойства кристаллического α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / В.П.Титов, С.В.Якубовская, Н.А.Акулич, М.В.Гордович // Ж.неорган.химии. - 1985. - Т.30. - Вып.2. - С. 291-295.

6. ИК спектроскопическое исследование α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ / В.П.Титов, С.В.Якубовская, Р.Я.Мельникова, Н.А.Акулич // Ж.неорган.химии. - 1986. - Т.31. - Вып. 8. - С. 1980-1985.

7. Колебательные спектры γ - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / В.П.Титов, С.В.Якубовская, Н.А.Акулич, Р.Я.Мельникова // Ж.неорган. химии. - 1987. - Т. 32. - Вып. 12. - С. 2948-2952.

8. Термическое разложение γ - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / В.П.Титов, С.В.Якубовская, Р.Я.Мельникова, Ю.Г.Зонов, Н.А.Акулич // Ж.неорган.химии. - 1988. - Т.33. - Вып.1. - С. 563-568.

9. Сравнительный анализ термического разложения α - TiP и γ - TiP / В.П.Титов, В.В.Печковский, С.В.Якубовская, Ю.Е.Фрайман, Н.Е.Венгер // Применение термического анализа для интенсификации технологических процессов и создания прогрессивных материалов: Тез.докл. Бел.республ.научно-техн.совещания. - Минск, 1988. - С. 64.

10. Титов В.П., Якубовская С.В., Сонин В.И. Дегидратация γ - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в равновесных условиях // Вестн АН БССР. Сер. хим.наук. - 1988. - № 5. - С. 53-55.

11. Влияние температуры термообработки моногидрата двузамещенного фосфата титана на его каталитические свойства / В.П.Титов, С.В.Якубовская, Р.И.Бельская, Г.К.Березовик // Фосфаты-84: Тез.докл. IV Всесоюзн.конф. - Алма-Ата, 1984. - Ч. 2. - С. 286.

12. Титов В.П., Якубовская С.В. Исследование условий образования α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии гидратиро-

ванного диоксида титана с фосфорной кислотой // Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология. - 1989. - Т.32. - № 3. - С.16-18.

13. Разработка катализатора на основе α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для дегидратации циклогексанола / В.П.Титов, С.В.Якубовская, С.С.Березуцкий, Г.К.Березовик, В.Н.Ницкая // II Всесоюзное совещание по научным основам приготовления и технологии катализаторов: Тез.докл. - Минск, 1989. - С. 288.

Якуб

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРОФОСФАТОВ ТИТАНА

Светлана Владимировна Якубовская

Подписано в печать 13.04.90. АТ 04649. Формат 60х84^I/16.
Печать офсетная. Усл.печ.л.1,5. Усл.кр.-отт.1,5. Уч.-изд.л.1,3.
Тираж 100 экз. Заказ 189. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им.С.М.Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13.