

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65172

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12g 11/82

Zgłoszono: 25.IV.1969 (P 133 187)

Pierwszeństwo: _____

MKP B01j 11/82

Opublikowano: 5.V.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Mieczysław Bułała, Marian Dul, Jan Przondo

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora kamfenizacyjnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora kamfenizacyjnego, stosowanego zwłaszcza do wytwarzania kamfenu z substratu pinenowego.

Dotychczas znany sposób wytwarzania katalizatora kamfenizacyjnego w postaci kwasu metatytanowego polega na otrzymywaniu z dwutlenku tytanu TiO_2 i wodorotlenku sodowego NaOH, tytanianu sodu Na_2TiO_3 , który z kolei przy pomocy kwasu octowego CH_3COOH rozkłada się do H_2TiO_3 . W celu otrzymania tytanianu sodu Na_2TiO_3 , ogrzewa się w autoklawie przy ciągłym mieszaniu dwutlenek tytanu TiO_2 z około 25-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego NaOH w temperaturze około $140^\circ C$ pod ciśnieniem około 3 atm w ciągu 10—12 godzin. Otrzymany produkt poddaje się działaniu 30—50-procentowego roztworu kwasu octowego CH_3COOH , a wytrącony osad H_2TiO_3 odmywa się wielokrotnie od nadmiaru CH_3COOH i powstałego CH_3COONa wodą destylowaną, aż pH kolejnej porcji popłuczyn wody odmywającej wyniesie 6, po czym osad ten odwirowuje się i suszy w temperaturze $110^\circ C$ w ciągu 6—8 godzin. Sumaryczny czas preparatyki katalizatora wynosi około 100 godzin.

Wadą tego sposobu otrzymywania katalizatora jest to, że wymaga stosowania aparatury ciśnieniowej (dla przeprowadzenia TiO_2 na Na_2TiO_3), a operacja odmywania osadu kwasu metatytanowego przez dekantację jest długotrwała i uciążliwa ze

2

względem na konieczność 4—8-krotnego powtarzania operacji odmywania, trwających jednorazowo kilkanaście godzin i wymagających stosowania aparatów o dużej pojemności. Dalszą niedogodnością tego sposobu jest to, że kamfenizacyjna aktywność otrzymanego tym sposobem metatytanowego katalizatora znacznie zależy od pH jego zawiesiny wodnej, co związane jest ze stopniem odmycia soli sodowych od kwasu metatytanowego, powstałego w wyniku hydrolizy Na_2TiO_3 . Przy użyciu tego katalizatora alfa-pinen przereagowuje w czasie 30—50 godzin z wydajnością około 75 procent węglowodorów dwu- i trójpierścieniowych, w tym około 60 procent kamfenu, przy czym otrzymuje się ponadto 8—10 procent polimerów terpenowych, stanowiących produkt bezużyteczny.

Celem wynalazku jest opracowanie krótszego sposobu otrzymywania katalizatora kamfenizacyjnego nie wymagającego stosowania aparatury ciśnieniowej ani aparatów o dużej pojemności oraz wielokrotnego, trwającego każdorazowo kilkanaście godzin, przemycania. Celem wynalazku jest również opracowanie sposobu wytwarzania katalizatora, który by dawał powtarzalne wyniki, większą wydajność i większą prędkość reakcji oraz lepszą selektywność produktów.

Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku polega na tym, że miesza się 100 części wagowych nieaktywnego nośnika w postaci dwutlenku tytanu TiO_2 z 20—200 częściami wagowymi

5—10-procentowego roztworu wodnego H_2SO_4 w temperaturze pokojowej przez 20—45 minut. Mieszanie zawierającą od 2—20 procent wagowych H_2SO_4 poddaje się wstępnemu suszeniu w cienkiej warstwie o grubości 5—10 mm w temperaturze 40—90°C w ciągu 4—24 godzin oraz wstępnemu rozdrabnianiu do grubości ziarna około 1—5 mm, po czym poddaje się termicznej aktywacji w temperaturze 110—150°C w ciągu 2—6 godzin, a następnie miele się dokładnie i przesiewa dla oddzielenia frakcji o ziarnistości 0,1—0,5 mm.

Zasadnicze korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu otrzymywania według wynalazku to skrócenie czasu preparatyki katalizatora do około 30 godzin, wyeliminowanie operacji odmywania katalizatora, wyeliminowanie aparatury ciśnieniowej, oraz 100-procentowa powtarzalność zdolności izomeryzacyjnych wytwarzanego katalizatora przy zachowaniu warunków preparatyki. Dalszą korzyścią techniczną jest to, że kamfen w postaci tak zwanych substancji estryfikujących, przy użyciu katalizatora wytworzonego sposobem według wynalazku, otrzymuje się z wydajnością około 80 procent w czasie 3—7 godzin przy 1—2-procentowej zawartości polimerów terpenowych.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do porcelanowej parownicy odważa się 98 g dwutlenku tytanu TiO_2 , a następnie wprowadza się 20 g 10-procentowego roztworu kwasu siarkowego H_2SO_4 , po czym składniki energicznie miesza się ze sobą w temperaturze otoczenia przez 30 minut. Po wymieszaniu otrzymuje się katalizator w postaci pastowatej masy, którą przenosi się do metalowych tacek o wymiarach $150 \times 150 \times 10$ mm, nakłada cienką warstwę o grubości 6 mm i wstawia do laboratoryjnej suszarki, gdzie suszy się w temperaturze 40°C w ciągu 24 godzin.

Po wysuszeniu katalizator rozdrabnia się do grubości ziarna 2 mm, po czym ponownie umieszcza się na tackach i wstawia do suszarki, w której poddaje się termicznej aktywacji w temperaturze 110°C w ciągu 6 godzin. Następnie zaktywowany katalizator miele się dokładnie w młynku kulowym i przesiewa przez sita dla oddzielenia frakcji o wielkości ziarna 0,1—0,5 mm, posiadającej najlepsze własności katalityczne. Sumaryczny czas potrzebny do wytworzenia tego katalizatora wynosi około 33 godzin. W przypadku użycia 3 procent wagowych, w ciągu 7 godzin uzyskuje się całkowite przereagowanie substratu pinenowego z wydajnością około 78 procent, a zawartość polimerów terpenowych wynosi około 1 procenta.

Przykład II. Do porcelanowej parownicy odważa się 90 g dwutlenku tytanu TiO_2 , a następnie wprowadza się 200 g 5-procentowego roztworu kwasu siarkowego H_2SO_4 , po czym składniki energicznie miesza się ze sobą w temperaturze otoczenia przez 30 minut. Po wymieszaniu otrzymuje się katalizator w postaci pastowatej masy, którą przenosi się do metalowych tacek o wymiarach $150 \times 150 \times 10$ mm, nakłada cienką warstwę o grubości 6 mm i wstawia do laboratoryjnej suszarki, gdzie suszy się w temperaturze 90°C w ciągu 4 godzin.

Po wysuszeniu katalizator rozdrabnia się do grubości ziarna 2 mm, po czym ponownie umieszcza się na tackach i wstawia do suszarki, w której poddaje się termicznej aktywacji w temperaturze 150°C w ciągu 2 godzin. Następnie zaktywowany katalizator miele się dokładnie w młynku kulowym i przesiewa przez sita dla oddzielenia frakcji o wielkości ziarna 0,1—0,5 mm, posiadającej najlepsze własności katalityczne. Sumaryczny czas potrzebny do otrzymania tego katalizatora wynosi około 8 godzin. W przypadku użycia 1 procenta wagowego tego katalizatora, w ciągu 4 godzin uzyskuje się całkowite przereagowanie substratu pinenowego z wydajnością około 75 procent, a zawartość polimerów terpenowych wynosi 2 procent.

Przykład III. Do porcelanowej parownicy odważa się 95 g dwutlenku tytanu TiO_2 , a następnie wprowadza się 50 g 10-procentowego roztworu kwasu siarkowego H_2SO_4 , po czym składniki energicznie miesza się ze sobą w temperaturze otoczenia przez 30 minut. Po wymieszaniu otrzymuje się katalizator w postaci pastowatej masy, którą przenosi się do metalowych tacek o wymiarach $150 \times 150 \times 10$ mm, nakłada cienką warstwę o grubości 6 mm i wstawia do laboratoryjnej suszarki, gdzie suszy się w temperaturze 60°C w ciągu 16 godzin.

Po wysuszeniu katalizator rozdrabnia się do grubości ziarna 2 mm, po czym ponownie umieszcza się na tackach i wstawia do suszarki, w której poddaje się termicznej aktywacji w temperaturze 140°C w ciągu 5 godzin. Następnie zaktywowany katalizator miele się dokładnie i przesiewa przez sita dla oddzielenia frakcji o wielkości ziarna 0,1—0,5 mm, posiadającej najlepsze własności katalityczne. Sumaryczny czas potrzebny do otrzymania tego katalizatora wynosi około 24 godzin. W przypadku użycia 2 procent wagowych tego katalizatora, w ciągu 5 godzin uzyskuje się całkowite przereagowanie substratu pinenowego z wydajnością około 80 procent, a zawartość polimerów terpenowych wynosi około 1 procenta.

Przykład IV. Do porcelanowej parownicy odważa się 95 g dwutlenku tytanu TiO_2 , a następnie wprowadza się 100 g 5-procentowego roztworu kwasu siarkowego H_2SO_4 , po czym składniki energicznie miesza się ze sobą w temperaturze otoczenia przez 30 minut. Po wymieszaniu otrzymuje się katalizator w postaci pastowatej masy, którą przenosi się do metalowych tacek o wymiarach $150 \times 150 \times 10$ mm, nakłada cienką warstwę o grubości 6 mm i wstawia do laboratoryjnej suszarki, gdzie suszy się w temperaturze 60°C w ciągu 20 godzin.

Po wysuszeniu katalizator rozdrabnia się do grubości ziarna 2 mm, po czym ponownie umieszcza się na tackach i wstawia do suszarki, w której poddaje się termicznej aktywacji w temperaturze 140°C w ciągu 5 godzin. Następnie zaktywowany katalizator miele się dokładnie w młynku kulowym i przesiewa przez sita dla oddzielenia frakcji o wielkości ziarna 0,1—0,5 mm, posiadającej najlepsze własności katalityczne. Sumaryczny czas potrzebny do wytworzenia katalizatora wynosi około 27 godzin. W przypadku użycia 2 procent wagowych

tego katalizatora, w ciągu 5 godzin uzyskuje się całkowite przereagowanie substratu pinenowego z wydajnością około 80 procent, a zawartość polimerów terpenowych wynosi około 1 procent.

Przykład V. Do porcelanowej parownicy odważa się 95 g dwutlenku tytanu TiO_2 , a następnie wprowadza się 70 g 7-procentowego roztworu kwasu siarkowego H_2SO_4 , po czym składniki energicznie miesza się ze sobą w ciągu 30 minut. Po wymieszaniu otrzymuje się katalizator w postaci pastowatej masy, którą przenosi się do metalowych tacek o wymiarach $150 \times 150 \times 10$ mm, nakłada cienką warstwę o grubości 6 mm i wstawia do laboratoryjnej suszarki gdzie suszy się w temperaturze $60^\circ C$ w ciągu 22 godzin.

Po wysuszeniu katalizator rozdrabnia się do grubości ziarna 2 mm, po czym ponownie umieszcza się na tackach i wstawia do suszarki, w której poddaje się termicznej aktywacji w temperaturze $130^\circ C$ w ciągu 4 godzin. Następnie zaktywowany katalizator miele się dokładnie w młynku kulowym i przesiewa przez sita dla oddzielenia frakcji o wielkości ziarna 0,1—0,5 mm, posiadającej najlep-

sze własności katalityczne. Sumaryczny czas potrzebny do wytworzenia katalizatora wynosi około 28 godzin. W przypadku użycia 2 procent wagowych tego katalizatora, w ciągu 5 godzin uzyskuje się całkowite przereagowanie substratu pinenowego z wydajnością około 80 procent, a zawartość polimerów terpenowych wynosi około 1 procenta.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora kamfenizacyjnego z dwutlenku tytanu TiO_2 , **znamienny tym**, że 100 części wagowych nieaktywnego nośnika w postaci dwutlenku tytanu TiO_2 miesza się z 20—200 częściami wagowymi 5—10-procentowego roztworu wodnego H_2SO_4 przez co najmniej około 20 minut, a otrzymaną substancję zawierającą od 2—10 procent wagowych H_2SO_4 , poddaje się wstępnemu suszeniu oraz wstępnemu rozdrabnianiu do grubości ziarna około 1—5 mm, po czym poddaje się termicznej aktywacji w temperaturze 110 — $150^\circ C$, a następnie rozdrabnia.