



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 27 853 T2** 2006.05.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 179 366 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 27 853.8**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 119 422.2**
(96) Europäischer Anmeldetag: **01.04.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.02.2002**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.10.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 23/04** (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
C07C 51/353 (2006.01)
C07C 51/347 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)
C07C 67/343 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9807498 08.04.1998 GB

(73) Patentinhaber:
**Lucite International UK Ltd., Southampton,
Hampshire, GB**

(74) Vertreter:
TBK-Patent, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:
**Jackson, Samuel David, Darlington, County
Durham DL3 8RP, GB; Johnson, David William,
Thirsk, North Yorkshire YO7 4AS, GB; Scott, John
David, N. Northwich, Cheshire CW8 2YQ, GB;
Kelly, Gordon James, Darlington, Co. Durham DL1
3HY, GB; Williams, Brian Peter, Clitheroe,
Lancashire BB7 1LL, GB**

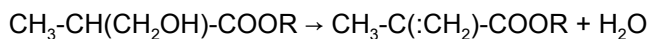
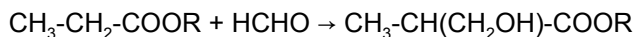
(54) Bezeichnung: **Herstellung ungesättigter Säuren oder von Säureestern und dafür geeignete Katalysatoren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ethylenisch ungesättigte Säuren oder deren Estern, insbesondere Methacrylsäure oder Alkylmethacrylate und insbesondere dazugehörige neuartige Katalysatoren. Derartige Säuren oder Ester können durch Reaktion einer Alkensäure (oder -ester) der Formel $R'-CH_2-COOR$ (wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, insbesondere eine niedrigere Alkylgruppe darstellen, die z.B. 1–4 Kohlenstoffatome enthält) mit Formaldehyd hergestellt werden. Auf diese Weise können Methacrylsäure oder deren Alkylester, insbesondere Methylmethacrylat, mittels katalytischer Reaktion von Propionsäure oder dem entsprechenden Alkylester, wie z.B. Methylpropionat mit Formaldehyd entsprechend der Reaktionsfolge



hergestellt werden. Die Reaktion erfolgt typischerweise bei erhöhter Temperatur, gewöhnlich im Bereich von 250–400° C unter Verwendung eines einfachen Katalysators. Handelt es sich bei dem gewünschten Produkt um einen Ester, so wird die Reaktion bevorzugt in Gegenwart des relevanten Alkohols durchgeführt, um die Bildung der entsprechenden Säure durch Hydrolyse des Esters zu minimieren. Außerdem ist es aus praktischen Gründen oft wünschenswert, den Formaldehyd in Form von Formalin einzubringen. Zur Herstellung von Methylmethacrylat wird das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgemisch im allgemeinen aus Methylpropionat, Methanol, Formaldehyd und Wasser bestehen.

[0002] Zu geeigneten Katalysatoren, die benutzt wurden, gehören alkalimetalldotierte, insbesondere cäsiumdotierte, Siliciumdioxid-Katalysatoren. Es hat sich gezeigt, dass gewisse cäsiumdotierte Siliciumdioxid-Katalysatoren, d.h. die auf Silicagel basieren eine nicht akzeptable Lebensdauer aufweisen, weil sie ihre Aktivität und Selektivität in relativ kurzer Zeit verlieren. Dieser Verlust an Aktivität kann auf zwei Faktoren zurückzuführen sein.

[0003] Erstens kann die benutzte Alkali-Metallverbindung unter den zum Einsatz kommenden Reaktionsbedingungen beträchtliche Flüchtigkeit aufweisen, so dass es zu Aktivitätsverlust durch Verlust von Alkalimetall kommen kann. Dies kann, wie in US 4 990 662 beschrieben, durch Einbeziehung einer geeigneten Alkalimetallverbindung in den Prozessgasstrom, überwunden werden, so dass Alkalimetallverbindung während des Betriebs auf dem Katalysator deponiert wird, womit eine Kompensation der durch die Flüchtigkeit verloren gegangene Alkalimetallverbindung erfolgt.

[0004] Zweitens. Wie aus US 4 942 258 gefolgert werden kann, sollte der Trägerstoff ein gewisses Mindestmaß an Oberfläche haben, damit das Alkalimetall aktiv sein kann. Die erforderliche Fläche hängt von der Menge an Alkalimetall im Katalysator ab. Daraus wäre zu folgern, dass ein Mindestmaß an Oberfläche pro Alkalimetalleinheit erforderlich ist. Während des Betriebs besteht die Tendenz, dass beim Siliciumdioxidträger Oberfläche verloren geht. Unter Reaktionsbedingungen besteht deshalb die Gefahr der Hydrolyse des Siliciumdioxids, nicht nur durch das bei der Reaktion anfallende Wasser, sondern auch durch das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser, z.B. aufgrund der Einbringung des Formaldehyds als Formalin. Wir haben festgestellt, dass der Leistungsverlust des Silicagel-Katalysators im Verlauf der Zeit hauptsächlich auf derartige Hydrolyse zurückzuführen ist, die zu einer Abnahme der Katalysatoroberfläche im Laufe der Zeit führt.

[0005] Der Katalysator enthält typischerweise 1–10 Massenprozent Alkalimetall. Mindestens 2 Masseprozent an Alkalimetall wird vorzugsweise dazu verwendet, dass der Prozess bei ausreichend niedriger Temperatur betrieben werden kann, damit der Verlust an Alkalimetall durch Verflüchtigung minimiert werden kann. Der Betrieb bei niedriger Temperatur hat den zusätzlichen Vorteil, das Ausmaß an Koksablagerung, welche die Neigung zur Verstopfung der Poren des Siliciumdioxid hat, zu reduzieren.

[0006] Wir haben festgestellt, dass durch Beimengen gewisser Modifikatoren, wie Verbindungen von Elementen wie Bor, Aluminium, Magnesium, Zirkonium oder Hafnium in den Katalysator, zusätzlich zum Alkalimetall, das Tempo der Oberflächenabnahme gebremst werden kann. Beim Katalysator der Erfindung ist es wichtig, dass der Modifikator im Siliciumdioxid äußerst gut verteilt wird und nicht bloß in einer Form von Partikeln vorhanden ist, die lediglich mit Partikeln des Siliciumdioxids vermischt sind. Es ist wahrscheinlich, dass die Metallverbindungen, in welcher Form sie auch immer hinzugefügt werden, sich in Oxide oder (insbesondere an der Oberfläche des Siliciumdioxids) in Hydroxide verwandeln, vor oder beim Trocknen, Calcinieren oder im Verlauf der Einwirkung des Katalysators und entweder mit der Oberfläche oder der Substanz des Siliciumdio-

xidgefüges in dieser Form in Wechselwirkung treten. Weiter ist es wichtig, dass sich die Menge des Modifikators in gewissen Grenzen bewegt. Bei zu wenig Modifikator ist kein nennenswerter Vorteil zu verzeichnen. Bei zu viel Modifikator kann die Selektivität des Katalysators beeinträchtigt werden. Allgemein gilt, dass sich die erforderliche Menge an Modifikator in der Größenordnung von 0,25 bis 2 Grammatom des Modifikatorelements pro 100 Mol Siliciumdioxid bewegt.

[0007] Die oben erwähnte Patentschrift US 4 990 662 weist darauf hin, dass Siliciumdioxide Materialien wie Aluminium-, Zirkonium-, Titan- und Eisenverbindungen in Form von Spurenverunreinigung enthalten. Dieser Hinweis deutet jedoch darauf hin, dass man verbesserte Katalysatoren erhält, wenn derartige Verunreinigungen durch Säureextraktion entfernt werden, so dass ein Spurenverunreinigungsgehalt unter 100 ppm erreicht wird.

[0008] EP 0 265 964 offenbart die Verwendung eines Katalysators mit Siliciumdioxidträger, der sowohl Alkalimetall als auch Antimon enthält. Die Beschreibung gibt an, dass der Aluminiumoxidgehalt möglichst unter 500 ppm betragen sollte. Ein antimonfreies Vergleichsbeispiel offenbart die Verwendung einer Zusammensetzung mit einem Bestandteil von 950 ppm Aluminiumoxid. Dies entspricht 0,11 Grammatom Aluminium je 100 Mol Siliciumdioxid.

[0009] US 4 845 070 offenbart einen Feststoffkatalysator der sich zur Kondensation einer Alpha/Beta ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäure nur Formaldehyd eignet.

[0010] US 3 933 888 offenbart die Herstellung von Methylmethacrylat mittels obiger Reaktion unter Verwendung eines Katalysators, der durch Calzinieren eines pyrogenen Siliciumdioxids mit einer Base wie z.B. einer Cäsiumverbindung gebildet wird und weist darauf hin, dass das pyrogene Siliciumdioxid mit 1–10 Masseprozent pyrogenem Zirkonium gemischt werden kann. Dieser Verweis offenbart ebenfalls die Verwendung eines aus einer Zusammensetzung von Cäsium als Alkalimetall und einer kleinen Menge Borax hergestellten Katalysators. Die verwendete Menge von Bor beträgt jedoch etwa 0,04 Grammatom je 100 Mol Siliciumdioxid und ist deshalb für eine nennenswerte stabilisierende Wirkung zu gering. Die Schrift DE 2 349 054 C, die nominell der Schrift US 3 933 888 entspricht, illustriert an Beispielen Katalysatoren, die Zirkonium oder Hafnium als Beimischung zum Siliciumdioxid enthalten. Die angeführten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Katalysatoren, die Zirkonium oder Hafnium enthalten, weniger ergiebig sind, je nachdem, wieviel Formaldehyd verwendet wurde.

[0011] In „Applied Catalysis“ 102 (1993), Seiten 215–232, offenbart Yoo Cäsium-Katalysatoren auf Siliciumdioxidträgern dotiert mit verschiedenen Modifikationsmitteln. Obwohl Wismut ein zufriedenstellendes Dotierungsmittel zu sein schien, ergaben sich bei mit Lanthan, Blei oder Thallium dotierten Katalysatoren kurzfristige Verbesserungen. Allerdings ergab ein hohes Maß an Lanthan Produkte niedriger Selektivität, während ein niedriges Maß an Lanthan Katalysatoren ergab, die viel schneller sinterten als mit Wismut dotierte Katalysatoren. Bei den wirkungsvollen Additiven handelte es sich durchweg um äußerst giftige Schwermetalle mit beachtlicher Flüchtigkeit, weshalb ihre Verwendung als Katalysatorbestandteile von vorn herein ausgeschlossen ist.

[0012] Die zuvor erwähnte Schrift US 3 933 888 wies auf die Wichtigkeit hin, pyrogene Siliciumdioxide zu benutzen, sowie auf die Tatsache, dass andere Siliciumdioxide ungeeignet waren. Die pyrogenen Siliciumdioxide, die für geeignet befunden wurden, sind diejenigen mit einer Gesamtoberfläche im Bereich von 150–300 m²/g, einem Gesamtporenvolumen von 3–15 cm³/g und einer spezifizierten Porengrößenverteilung, bei der mindestens 50 % des Poreninhalts in der Form von Poren eines Durchmessers von über 10000 Å (1000 nm) und weniger als 30 % in der Form von Poren im Durchmesser von unter 1000 Å (100 nm) vorhanden ist. Demgegenüber sind bei der vorliegenden Erfindung die möglicherweise verwendbaren Siliciumdioxide poröse Siliciumdioxide mit großer Oberfläche wie Gel-Siliciumdioxide, Kieselhydrogels und agglomerierte pyrogene Siliciumdioxide.

[0013] Dementsprechend sieht die vorliegende Erfindung einen Katalysator mit einem porösen Siliciumdioxid von großer Oberfläche vor mit 1–10 Masseprozent Alkalimetall (bezogen auf das Metall), wobei der Katalysator eine Borverbindung als Modifikationsmittel in einer Menge enthält, die so bemessen ist, dass im Katalysator insgesamt 0,39 bis 3,9 Grammatom des genannten Bor-Modifikationselements je 100 Mol Siliciumdioxid vorhanden sind und das genannte Modifikationsmittel auf die Poren des genannten Siliciumdioxids verteilt ist. Bei dem porösen Siliciumdioxid mit großer Oberfläche handelt es sich um ein von Gel-Siliciumoxiden, Kieselhydrogelen oder agglomerierten pyrogenen Siliciumoxiden ausgewähltes Siliciumoxid.

[0014] Das bei der Erfindung verwendete Siliciumoxid sollte vorzugsweise eine Oberfläche von mindestens 50 m²g⁻¹ haben. Die Oberfläche kann mit den bekannten Methoden gemessen werden. Eine bevorzugte im

Fachgebiet gut bekannte Methode ist das Standard-BET-Verfahren der Stickstoffabsorption. Nach Möglichkeit sollte sich die Hauptoberfläche der in den Poren mit einem Durchmesser von 5 bis 150 nm befinden. Nach Möglichkeit sollte der Hauptanteil der Oberfläche des Siliciumoxids aus Poren des Durchmessers 5–150 nm bestehen und der Hauptanteil des Porenvolumens aus Poren eines Durchmesser von 5–150 nm. Unter der Angabe, dass das „Hauptvolumen“ oder die „Hauptoberfläche“ aus Poren des Durchmessers 5–150 nm bestehen sollte verstehen wir, dass mindestens 50 % des Porenvolumens bzw. der Oberfläche von Poren dieses Durchmessers zu stellen ist, vorzugsweise jedoch mindestens 70 % des Porenvolumens.

[0015] Bevorzugte Alkalimetalle sind Kalium, Rubidium oder insbesondere Cäsium. Der Gehalt an Alkalimetall beträgt möglichst 3–8 Masseprozent (bezogen auf das Metall).

[0016] Silicagels werden bevorzugt, obwohl geeignete pyrogene Siliciumdioxide ebenfalls benutzt werden können.

[0017] Die Erfindung sieht außerdem ein Verfahren zur Herstellung von ethylenisch ungesättigten Säuren oder deren Estern vor, insbesondere Methacrylsäure oder Alkylmethacrylate durch Reaktion einer Alkensäure oder dem Ester einer Alkensäure der Formel $R'-CH_2-COOR$, wobei R und R' jeweils unabhängig Wasserstoff oder eine Alkylgruppe darstellen, insbesondere ein niedrigere Alkylgruppe, die z.B. 1–4 Kohlenstoffatome enthält mit Formaldehyd in Gegenwart eines Katalysators, wie zuvor erwähnt.

[0018] Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Methacrylsäure oder insbesondere Methylmethacrylat, in welchem Falle es sich bei den Alkensäuren oder –estern um Propionsäure oder Methylpropionat handelt.

[0019] Es können Gemische von Modifikatorelementen benutzt werden, so z.B. Aluminium und Zirkonium oder Magnesium und Zirkonium. Die Gesamtmenge des Modifikatorelements im Katalysator beträgt vorzugsweise 0,25 bis 1,5 Grammatom pro 100 Mol Siliciumoxid. Zu wenig Modifikatorelement führt gewöhnlich zu ungenügender Stabilisierung des Siliciumoxidträgers, was wegen Oberflächenverlust zu Aktivitätsverlust führt, während zu viel Modifikator oft zu einer Abnahme der Selektivität des Katalysators führt.

[0020] Der Katalysator kann durch Imprägnieren von Siliciumdioxidpartikeln mit einer Lösung hergestellt werden. Die Größe der Partikel richtet sich nach dem Katalysator. Bei der Lösung handelt es sich um eine Lösung mit den geeigneten Verbindungen, wie z.B. Salze des Modifikators in einem geeigneten Lösemittel. Danach erfolgt die Trocknung. Der Imprägnier- und Trockenvorgang kann mehr als einmal wiederholt werden, bis die gewünschte Additivgehalt erreicht ist. Da zwischen dem Modifikator und dem Alkalimetall ein Wettbewerb um die aktiven Stellen auf dem Siliciumdioxid stattzufinden scheint, mag es für den Modifikator wünschenswert sein, vor dem Alkalimetall eingebracht zu werden. Wir haben die Erfahrung gemacht, dass mehrfache Imprägnierungen mit wässriger Lösung die Stärke der Katalysatorpartikel schwächt, wenn die Partikel zwischen den Imprägnierungen ganz getrocknet werden, weshalb es in diesen Fällen wünschenswert ist, etwas Feuchtigkeit zwischen den aufeinanderfolgenden Imprägnierungen im Katalysator zu belassen. Bei Verwendung nicht-wässriger Lösungen mag es vorzuziehen sein, den Modifikator über eine oder zwei Imprägnierungen mit einer geeigneten nichtwässrigen Lösung zuerst einzubringen, wie z.B. mit einer Lösung eines Alkoholats oder Acetats des Modifikatormetalls in Ethanol mit anschließender Trocknung, wonach das Alkalimetall mittels ähnlichem Verfahren und unter Verwendung einer Lösung einer geeigneten Alkalimetallverbindung eingebracht werden kann. Werden wässrige Lösungen verwendet, so ist es vorzuziehen, die Imprägnierung mit einer wässrigen Lösung wie z.B. Nitraten oder Acetaten des Modifikatormetall und Cäsium ausreichender Konzentration durchzuführen, so dass der gewünschte Anteil an Modifikator und Cäsium in einem Schritt erfolgt. Im Anschluß daran erfolgt dann die Trocknung.

[0021] Die Modifikatorelemente können in die Siliciumdioxidpartikel als lösliche Salze eingebracht werden, doch sind wir der Auffassung, dass die Modifikatorelemente (das Modifikatorelement) im Siliciumoxid in Form von Oxiden und/oder Hydroxiden vorhanden sind (insbesondere an der Oberfläche des Siliciumdioxids), die durch Ionenaustausch während der Imprägnierung, beim Trocknen, Calcinieren oder bei der katalytischen Verwendung des Katalysators gebildet werden.

[0022] Als Alternative kann der Modifikator durch Mitgelieren oder Mitfällen einer Verbindung des Modifikatorelements mit dem Siliciumdioxid oder durch Hydrolyse eines Gemisches des Modifikatorhalids mit eines Siliciumhalogenids in die Zusammensetzung eingebracht werden. Verfahren zur Zubereitung gemischter Siliciumoxide und Zirkonium mittels Sol-Gel-Umwandlung sind bei Bosman et al in J Catalysis Vol 148 (1994) Seite 660 und Monros et al in J Materials Science Vol 28, (1993), Seite 5832 beschrieben. Dotieren von Silicium-

xidkugeln mit Bor während der Gelbildung von Tetraethylorthosilicat (TEOS) wird von Jubb und Bowen in J Material Science, Volume 22, (1987), Seiten 1963–1970 beschrieben. Verfahren zur Herstellung von porösen Siliciumdioxiden sind bei Iler R K, The Chemistry of Silica, (Wiley, New York, 1979) und in Brinker C J & Scherer G W „Sol-Gel Science“, herausgegeben von Academic Press (1990) beschrieben. Verfahren zur Herstellung geeigneter Siliciumdioxide sind also im Fachgebiet bekannt und Stand der Technik.

[0023] Die Katalysatoren werden dann vorzugsweise calciniert, z.B. an der Luft, bei Temperaturen von 300 bis 600° C, insbesondere bei 400–500° C, bevor sie zum Einsatz gelangen, allerdings haben wir die Erfahrung gemacht, dass dies nicht immer erforderlich ist.

[0024] Der Katalysator kommt normalerweise in der Form eines Festbetts zum Einsatz, weshalb es wünschenswert ist, dass die Zusammensetzung zu Formteilen verarbeitet wird, wie z.B. zu Kugeln, Granulat, Pellets, Aggregat oder Extrudat, typischerweise in Maximum- und Minimumabmessungen im Bereich von 1 bis 10 mm. Kommen Imprägnierungstechniken zum Einsatz, so kann das Siliciumdioxid vor der Imprägnierung entsprechend geformt werden. Als Alternative kann die Zusammensetzung bei jeder geeigneten Herstellsutfe des Katalysators entsprechend gestaltet werden. Die Katalysatoren sind auch in anderen Formen effektiv, wie z.B. als Pulver oder als kleine Perlen und können in dieser Form zum Einsatz gelangen.

[0025] Alkensäuren oder ihre Estern und Formaldehyd können getrennt oder nach vorheriger Mischung in den Reaktor gegeben werden, in dem sich der Katalysator unter folgenden Verhältnissen befindet: Molarverhältnis Säure oder Ester : Formaldehyd, 20 : 1 bis 1 : 20, Temperatur 250–400° C, Verweilzeit 1–100 Sekunden und Druck 1–10 bar (absolut). Wasser kann in Mengen bis zu 60 Masseprozent des Reaktionsgemisches vorhanden sein, obwohl es wegen seiner negativen Wirkung sowohl hinsichtlich Katalysatorzerfall als auch Hydrolyse von Estern in Säuren nach Möglichkeit zu minimieren ist. Formaldehyd kann aus jeder geeigneten Quelle zugegeben werden. Hierzu können wässrige Formaldehydlösungen, aus einem Formaldehyd-Trocknungsverfahren gewonnener wasserfreier Formaldehyd, Trioxan, Diether des Methylenglycols und Paraformaldehyd gehören, ohne auf sie begrenzt zu sein. Wo Formaldehydformen verwendet werden, die nicht so freie oder schwache Formaldehyd-Komplexe bilden, wird der Formaldehyd vor Ort im Synthesereaktor gebildet oder aber in einem getrennten, dem Synthese vorgeschalteten Reaktor. So kann z.B. Trioxan über einem inerten Material zerlegt werden oder in einem leeren Rohr bei Temperaturen über 350° C oder über einem Säurekatalysator bei über 100° C. Als zweites Beispiel kann Methylal durch Reaktion mit Wasser zerlegt werden zur Bildung von Formaldehyd und Methanol oder ohne Wasser, zur Bildung von Dimethylether und Formaldehyd. Dies kann entweder innerhalb des Reaktors oder in einem getrennten Reaktor geschehen, der einen Katalysator enthält wie z.B. einen heterogenen Säurekatalysator. In diesem Fall ist es vorteilhaft, die Alkensäure oder ihren Ester getrennt in den Synthesereaktor zu leiten, um seine Zerlegung über dem Säurekatalysator zu vermeiden.

[0026] Handelt es sich bei dem gewünschten Produkt um einen ungesättigten Ester, der durch Reaktion des Esters eines Alkensäureesters mit Formaldehyd hergestellt wurde, kann der dem Ester entsprechende Alkohol ebenso in den Reaktor gespeist werden, entweder mit oder getrennt von anderen Komponenten. Der Alkohol bewirkt neben anderen Dingen eine Reduktion der den Reaktor verlassende Säuremengen. Es ist nicht notwendig, dass der Alkohol zu Beginn in den Reaktor gegeben wird. Er kann z.B. in der Mitte oder gegen Ende zugegeben werden, um die Umwandlung von Säuren wie Propionsäure, Methacrylsäure in ihre entsprechenden Estern zu bewirken, ohne die Aktivität des Katalysators herabsetzen.

[0027] Andere Additive können hinzugefügt werden, entweder als inerte Verdünnungsmittel zur Reduzierung der Intensität der Reaktion oder zur Regulierung der Wärmeentwicklung vom Katalysator aufgrund der Reaktion. Auch Reaktionsmodifikatoren können hinzugefügt werden, so z.B. um das Maß an Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator zu ändern. So können z.B. Oxidationsmittel wie Sauerstoff in niedrigeren Dosen hinzugefügt werden, um die Koksbildung zu reduzieren. Weitere Additive, so zur Unterstützung der Trennung, beispielsweise durch ändern der Zusammensetzung eines Schleppmittels, können hinzugefügt werden. Obwohl derartige Komponenten zur Erzielung der letzteren Wirkungen vorteilhafterweise nach dem Reaktor zugegeben werden können, ist es in einigen Fällen von Vorteil, die Additive schon in den Reaktor zu geben.

[0028] Um den Verlust von Alkalimetall durch Verflüchtigung zu minimieren, kann Alkalimetall in geeigneter Form, wie z.B. als flüchtiges Salz, kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit in den Reaktor gegeben werden.

[0029] Die folgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung.

Beispiele (1–4) (Vergleich)

[0030] Bei diesen Beispielen handelte es sich beim Siliciumdioxid um ein Silicagel in der Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 2–4 mm mit einer Reinheit von über 99 %, einer Oberfläche von insgesamt 300–350 m²/g und einem Porenvolumen von 1,04 cm³/g, wobei 76 % des Porenvolumens durch Poren mit einem Durchmesser von 7–23 nm gestellt wird.

[0031] Eine Reihe Katalysatoren unter Verwendung unterschiedliche Modifikatoren wurde hergestellt. Hierzu wurde das Siliciumdioxid mit einer wässrigen Zirkoniumnitratlösung imprägniert. Anschließend erfolgte Dränierung und dann Trocknung in einem Rotationsverdampfer und schließlich 2 Stunden in einem Trockenschrank bei 120° C. Der Imprägnier- und Trockenvorgang wurde, sofern erforderlich, wiederholt, um den gewünschten Modifikatorgehalt zu erlangen. Als nächstes wurde Cäsium auf ähnliche Weise zugesetzt unter Verwendung einer wässrigen Cäsiumcarbonatlösung, um einen Cäsiumgehalt von etwa 4 Masseprozent (bezogen auf das Metall) zu erzielen. Die Katalysatoren wurden dann in der Luft bei 450° C 3 Stunden lang calciniert.

[0032] Der Verlust an Oberfläche im Laufe der Zeit durch Hydrolyse wurde durch eine zeitgeraffte Prüfung ermittelt, bei welcher Stickstoff mit einem Wassergehalt von etwa 40 Volumenprozenten mit einem Durchsatz von 3 l/h über eine 1 g wiegende Probe des Katalysators bei 350° C geleitet wurde. In regelmäßigen Abständen wurde die Oberfläche der Proben mittels einer Stickstoffadsorptionmethode nach Spülung mit trockenem Stickstoff ermittelt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

Beispiel	Zr-Gehalt (Grammatom per 100 Mol Siliciumdioxid)	Oberfläche (m ² /g) nach Test von (Tagen)					
		0	2	5	9	12	18
1 (Vergleich)	kein	307	134	122	102	100	88
2	0,5	316	189	155	-	110	104*
3	1,2	302	208	192	187	183	172
4 (Vergleich)	2,5	307	240	221	-	200	197*

* nach 19 Tagen Testzeit

[0033] Die Katalysatorleistung der Katalysatorproben wurde in einem Mikroreaktor unter atmosphärischem Druck ermittelt. Der Reaktor wurde mit etwa 3 g Katalysator gefüllt, der zu Partikelgrößen von 1 mm zerkleinert worden war. Vor seinem Einsatz wurde der Katalysator bei 300° C in einem Stickstoffstrom von 100 ml/min 30 Minuten lang getrocknet. Die Katalysatoren wurden bei 300° C gestartet und mit einem Gemisch von Methylpropionat, Methanol und Formalin gespeist. Das Formalin besaß ein Formaldehyd Wasser : Methanol – Massenverhältnis von 0,35 : 0,50 : 0,15 und die Anteile an Methylpropionat, Methanol und Formalin waren derart bemessen, dass die molaren Anteile von Methylpropionat, Methanol und Formaldehyd insgesamt 1 : 1,45 : 0,187 betragen. Die Reaktionspartner wurden mit einer Geschwindigkeit durch den Katalysator geleitet, dass die Kontaktzeit zu Beginn etwa 5 Sekunden betrug. Nach Stabilisierung der Einspeisung (etwa 30 min.) wurde die Temperatur des Katalysators auf etwa 350° C erhöht und über Nacht stehen gelassen, um zu stabilisieren. Nach etwa 16 Stunden wurden die Katalysatoren durch Variieren der Speisegasrate auf Aktivität und Selektivität geprüft.

[0034] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Beispiel	Zr-Gehalt*	Methylmethacrylat plus Methacrylsäure - % Ausbeute (A) oder % Selektivität (S) bei Verweilzeit T in Sekunden														
		T	A	S	T	A	S	T	A	S	T	A	S	T	A	S
1 (Vergleich)	kein	1,3	5	94	2,6	8	94	5,5	10	94	8,2	11	92	15,9	12	89
2	0,5	1,0	4	93	2,0	7	96	5,0	10	93	8,0	11	93	15,0	12	90
3	1,2	1,2	3	92	2,4	5	94	4,8	9	97	7,0	10	97	13,6	12	95
4 (Vergleich)	2,5	1,1	3	93	2,2	5	92	4,6	8	90	6,5	10	92	15,6	121	88

* Gramatom je 100 Mol Siliciumdioxid

[0035] Hiervon wird deutlich, dass Zirkonium eine beträchtliche Verbesserung erzielte, was die Verlangsamung des Verlustes an Oberfläche anbelangt, und auch eine beachtliche Verbesserung der Selektivität bei den längeren Verweilzeiten mit sich brachte, außer in Fällen wo eine relativ große Menge an Zirkonium zu Einsatz kam. Die Auswirkung auf die Selektivität zeigt sich auch in der nächsten Tabelle, welche die Ausbeute „schwerere“ Komponenten zeigt, d.h. die ungewünschten Produkte.

Beispiel	Zr-Gehalt*	Ausbeute an „schweren“ Komponenten (%) bei Verweilzeit in Sekunden				
		2	3	6	9	19
1 (Vergleich)	kein	4	4	7	7	12
2	0,5	1	2	4	5	6
3	1,2	1	1	2	3	4
4 (Vergleich)	2,5	2	3	4	6	8

* Grammatom je 100 Mol Siliciumdioxid

Beispiele 5–7 (Vergleich)

[0036] Es wurden Katalysatoren wie in den Beispielen 1 bis 4 hergestellt und getestet, doch anstelle von Zirkoniumnitrat wurde Aluminiumnitrat verwendet. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen enthalten.

Beispiel	Al-Gehalt (Grammatom je 100 Mol Siliciumdioxid)	Oberfläche (m ² /g) nach einer Testdauer von (Tagen)					
		0	2	5	9	12	18
1 (Vergleich)	kein	307	134	122	102	100	88
5	0,4	313	220	192	-	160	154*
6	0,7	325	180	-	161**	-	123***
7 (Vergleich)	2,2	322	288	296	288	283	275

* 19 Tage, ** 7 Tage, *** 17 Tage

Beispiel	Al-Gehalt*	Methylmethacrylat plus Methacrylsäure - % Ausbeute (A) oder % Selektivität (S) bei Verweilzeit (T) in s								
		T	A	S	T	A	S	T	A	S
1 (Vergleich)	kein	2,6	8	94	5,5	10	94	8,2	11	92
5	0,4	2,4	3	93	4,8	10	94	7,5	12	94
7 (Vergleich)	2,0	3,0	2	73	6,3	3	75	9,7	4	76

* Grammatom je 100 Mol Siliciumdioxid

[0037] Dies zeigt, dass Aluminium als Modifikator wirkt und die Stabilität des Siliciumdioxids erhöht. Bei Verwendung großer Mengen kommt es jedoch zur negativen Wirkung, was die Aktivität und die Selektivität anbelangt.

Beispiel 8 (Vergleich)

[0038] Beispiel 2 wurde wiederholt jedoch mit in Cäsiumcarbonatlösung gelöstem Boroxid anstelle von Zirkoniumnitrat, um einen Katalysator mit einem Gehalt von 0,8 Grammatom Bor je 100 Mol Siliciumdioxid zu erhalten. Die Oberfläche betrug 172 m²/g nach einer Testdauer von 6 Tagen und fiel danach langsam ab auf einen Wert von 157 m²/g nach 22 Tagen Testzeit. Beim Aktivitätstest betrug die Ausbeute 7 % und die Selektivität 95 % bei einer Kontaktzeit von 3,8 s. Bei einer Kontaktzeit von 6,2 s betrug die Ausbeute 9 % und die Selektivität 95 %.

Beispiel 9 (Vergleich)

[0039] Beispiel 2 wurde wiederholt, doch anstelle von Zirkoniumnitrat wurde ein Gemisch aus Aluminiumnitrat und Hafniumoxynitrat verwendet, um einen Katalysator mit einem Gehalt von 0,2 Grammatom Aluminium und 0,3 Grammatom Hafnium per 100 Mol Siliciumdioxid zu erhalten. Beim Aktivitätstest betrug die Ausbeute 7 % und die Selektivität 94 % bei einer Kontaktzeit von 3,0 s. Bei einer Kontaktzeit von 6,7 s betrug die Ausbeute 10 % und die Selektivität 94 %.

Beispiele 10–13 (Vergleich)

[0040] Es wurden Katalysatoren nach dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt unter Verwendung von Zirkonium der Partikelgröße 1 mm als Träger anstelle von Silicagel. Es wurden auch Katalysatoren mit einem Nenngehalt an Cäsium von 2 bis 8 Masseprozenten hergestellt. Die Ergebnisse und Oberflächen der Katalysatoren sind in der nachstehenden Tabelle festgehalten.

Beispiel	Cs (%)	Oberfläche (m ² /g)	Methylmethacrylat + Methacrylsäure - % Ausbeute (A) oder % Selektivität (S) bei Verweilzeit (T) in Sekunden					
			T	A	S	T	A	S
10	2	93	2,3	6	49	4,7	6	44
11	4	90	2,4	4	38	5,0	4	23
12	6	74	2,5	4	29	5,4	3	15
13	8	73	2,1	2	27	4,4	3	16

[0041] Die äußerst schwache Ausbeute und Selektivität zeigen, das cäsiumdotiertes Zirkonium kein geeigneter Katalyst ist.

Beispiele 14–16 (Vergleich)

[0042] Eine Reihe von Katalysatoren wurde nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Es wurde jedoch ein Gemisch aus Zirkoniumnitrat und Aluminiumnitrat verwendet. Die Ergebnisse beschleunigter Hydrolyse und des Aktivitätstests sind in folgenden Tabellen wiedergegeben.

Beispiel	Modifikator*		Oberfläche O (m ² /g) nach einer Testzeit von T Tagen											
	Al	Zr	T	O	T	O	T	O	T	O	T	O	T	O
3	0,0	1,2	0	302	2	208	5	192	9	187	12	183	18	172
14	0,2	0,3	0	301			6	190	9	183	14	163	19	149
15	0,2	0,7	0	285	4	166	7	154	10	143	16	128	21	116
16	0,2	1,0	0	308	2	234	5	215			12	190	19	194

* Grammatom Modifikator je 100 Mol Siliciumdioxid

Beispiel	Modifikator*		Methylmethacrylat plus Methacrylsäure - % Ausbeute (A) oder % Selektivität (S) bei einer Verweilzeit von T Sekunden								
	Al	Zr	T	A	S	T	A	S	T	A	S
3	0,0	1,2	2,0	5	96				6,6	10	95
14	0,2	0,3	2,5	8	96	3,7	10	95			
15	0,2	0,7	2,6	10	95	3,8	12	94			
16	0,2	1,2	2,1	5	90	4,4	9	91			

* Grammatom Modifikator je 100 Mol Siliciumdioxid

Beispiele 17–18 (Vergleich)

[0043] Zum Nachweis der Stabilisierungswirkung von Zirkonium auf die Oberfläche von agglomeriertem pyrogenem Siliciumdioxid, wurden Pellets von 3,5 mm Durchmesser und 4 mm Länge durch Imprägnierung von pyrogenem Siliciumdioxid mit einer Reinheit von über 99 %, einer Gesamtoberfläche von etwa 200 m²/g und einem Porenvolumen von 0,8 cm³/g mit Cäsiumcarbonat und Zirkoniumnitrat hergestellt mit dem Ergebnis eines Katalysators von etwa 4 Masseprozent Cäsium. Der Oberflächentest wurde wie in den Beispielen 1–4 durchgeführt.

Beispiel	Zr-Gehalt*	Oberfläche (m ² /g) nach einer Testzeit von (Tagen)						
		0	2	5	12	16	19	23
17 (Vergleich)	kein	148	91	85	70	70	67	64
18	0,7	186	152	151	144	150	144	146

[0044] Grammatom je 100 Mol Siliciumdioxid

Beispiel 19–23 (Vergleich)

[0045] Beispiel 18 wurde wiederholt mit einem pyrogenen Siliciumdioxid mit einer Gesamtoberfläche von etwa 300 m²/g und einem Porenvolumen von 0,81 cm³/g zur Herstellung von Katalysatoren mit verschiedenen Mengen Zirkonium und etwa 4 Masseprozent Cäsium. Die Oberflächen- und Aktivitätstest wurden wie bei den Beispielen 1–4 durchgeführt.

Beispiel	Zr-Gehalt*	Oberfläche (m ² /g) nach einer Testzeit von (Tagen)						
		0	4	7	11	14	18	21
19	0,5	240	153	153	132	139	-	136
20	0,7	249	169	161	167	149	155	-
21	0,8	246	187	180	180	172	172	175
22	1,0	251	195	171	185	175	176	182

* Grammatom je 100 Mol Siliciumdioxid

Beispiel	Zr-Gehalt	Methylmethacrylat plus Methacrylsäure - % Ausbeute (A) oder % Selektivität (S) bei einer Verweilzeit von T Sekunden											
		T	A	S	T	A	S	T	A	S	T	A	S
19	0,5	1,0	3	89	2,1	5	90	4,4	8	93	7,1	10	92
20	0,7	1,0	3	88	1,9	5	88	4,2	9	91	7,3	11	91
21	0,8	1,1	2	80	2,3	5	81	4,9	9	82	8,6	11	83
22	1,0	1,0	2	64	2,0	4	65	4,2	5	67	7,3	7	68
23 (Vergleich)	kein	1,2	4	94	2,3	6	93	4,3	8	95	7,0	10	92

* Grammatom je 100 Mol Siliciumdioxid

Beispiele 24–26 (Vergleich)

[0046] Beispiel 20 wurde wiederholt, um Katalysatoren mit 0,7 Grammatom Zirkonium je 100 Mol Siliciumoxid zu erhalten unter Verwendung unterschiedlicher Mengen Cäsium. Die Aktivität des Katalysators wurde wie in den Beispielen 1–4 bestimmt.

Beispiel	Cs (% m/m)	Methylmethacrylat plus Methacrylsäure - % Ausbeute (A) oder % Selektivität (S) bei einer Verweilzeit von T Sekunden											
		T	A	S	T	A	S	T	A	S	T	A	S
24	2	1,2	1	31	2,2	2	38	4,6	3	42	11,1	4	45
25	3	1,1	2	73	2,4	4	77	5,0	7	79	11,3	9	80
20	4	1,0	3	88	1,9	5	88	4,2	9	91	7,3	11	91
26	5	1,1	4	89	2,1	7	93	4,2	9	90	10,3	10	88

Beispiele 27–33 (Vergleich)

[0047] Es wurden Katalysatoren auf demselben Träger wie in Beispielen 1–4 nach unterschiedlichen Katalysatorherstellungsmethoden entwickelt unter Verwendung von 4 Massprozenten Cäsium und unterschiedlichen Mengen Zirkonium. Das Trägermaterial wurde zerkleinert und auf eine Korngröße von 0,5 bis 2,0 mm gesiebt. Aluminiumnitrat, Zirkoniumnitrat und Cäsiumnitrat wurden getrennt in Wasser gelöst. Die Lösungen wurden gemischt und eine einem Portenvolumen des 1 1/2-fachen des Trägermaterials entsprechende Menge wurde dem Trägermaterial unter Rühren zugegeben. Danach erfolgte die Trocknung auf einer Heizplatte unter ständigem Rühren. Schließlich wurde das Trägermaterial bei 100° C 3 Stunden lang an der Luft getrocknet.

[0048] Der Verlust an Oberfläche durch Hydrolyse im Laufe der Zeit wurde mit Hilfe eines zeitgerafften Prüfverfahrens bestimmt, bei dem Stickstoff bei einer Temperatur von 70° C durch Wasser geblasen wird und in Blasenform aufsteigt und beim Austritt etwa 22 Volumenprozent Wasser enthält und anschließend mit einem Durchsatz von 60 l/h bei 350° C über ein Katalysatorprobe von 10 g geleitet wird. Zu Beginn und nach Abschluss der Tests wurde die Oberfläche der Proben im Adsorptionsverfahren mit einem Stickstoff Porositätsmesser des Typs Micrometrics ASAP 2405 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

Beispiel	Zr Grammatom / 100 g Mol Siliciumdioxid	Oberfläche zu Beginn (m ² g ⁻¹)	Oberfläche nach 14 Tagen (m ² g ⁻¹)	Teilweiser Verlust an Oberfläche im Verlauf des Tests
27 (Vergleich)	0,00	273,20	13,10	95
28	0,13	311,20	141,90	54
29	0,26	304,40	189,00	38
30	0,39	303,20	206,90	32
31	0,49	303,90	243,80	20
32	0,66	313,00	228,40	27
33	1,31	311,00	299,00	4

[0049] Die Katalysatorleistung wurde in einem Mikro-Druckreaktor getestet, der mit etwa 1 g des Katalysators versehen wurde. Die Katalysatoren wurden 1 Stunde lang in einem Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 300° C gebracht, bevor der die Reaktionspartner enthaltende Strom zugeführt wurde, der aus 25 Volumenprozent aus einem Gemisch folgender molarer Zusammensetzung bestand: Methylpropionat : Formaldehyd : Methanol : Wasser, 1 : 1 : 0,19 : 0,048 und 75 Volumenprozent Stickstoff unter einem Druck von 4 bar (absolut), so dass der Partialdruck insgesamt der organischen Verbindungen und des Wasser 1 bar (absolut) betrug. Die Kontaktzeit wurde so eingestellt, dass nach Möglichkeit 10 % Ausbeute erzielt wurde. Die Leistungen wurden nach 18 Stunden im Strom gemessen. Die Ergebnisse können der nachstehenden Tabelle entnommen werden. Sie zeigen, dass die Katalysatorstabilität gegenüber hydrothermale Sintern mit dem Zirkoniumgehalt kontinuierlich zunimmt. Die Katalysatorleistung ist bis etwa 0,5 Grammatom Zirkonium/100 g Mol Siliciumdio-

xid einigermaßen stetig und fällt danach ab. Diese Ergebnisse zeigen eine optimale Leistung, indem sie die beiden Wirkungen bei 0,35 bis 0,5 Grammatom Zirkonium/100 g Mol Siliciumdioxid vereinigen. Ein Vergleich mit den Beispielen 2–4 zeigt, dass das optimale Maß vom Verfahren der Katalysatorherstellung abhängt.

Beispiel	Zr (Grammatom / 100 g Mol Siliciumdioxid)	Kontaktzeit (s)	Ausbeute MMA + MAA	Selektivität MMA + MAA
27 (Vergleich)	0,00	1,83	10,30	94,06
28	0,13	1,54	10,03	93,36
29	0,26	2,63	12,86	93,81
30	0,39	1,64	7,45	93,79
31	0,49	3,02	10,00	94,14
32	0,66	2,16	10,78	89,84
33	1,31	38,82	3,20	75,84

Beispiele 34–38 (Vergleich)

[0050] Es wurden Katalysatoren auf kristallinem Zirkoniumpulver hergestellt (Oberfläche $38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), zu denen Cäsiumnitrat mit der in Beispiel 28 beschriebenen Methode hinzugefügt wurde. Die Katalysatoren wurden nach der in Beispiel 27 beschriebenen Methode auf ihre Aktivität geprüft. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben. Sie zeigen, dass Zirkonium allein kein geeigneter Träger für die MMA-Synthese ist. Das beste Ergebnis mit 2 Masseprozenten Cäsium konnte nicht aufrecht erhalten werden. Nach 24 Stunden fiel es auf 60 % Selektivität ab. Die Anteile an Diethylketon (DEK), ein nicht erwünschtes Nebenprodukt der Reaktion, sind ebenfalls sehr hoch mit Ausnahme beim vorteilhaftesten Cäsiumanteil. DEK stellt bei derartigen Anteilen ein besonderes Problem dar, weil es einen Siedepunkt besitzt, der dem von MMA sehr nahe liegt, weshalb es sich auf dem Destillationswege nicht entfernen lässt.

Beispiel	Cs (Masseprozent)	Kontaktzeit (s)	Ausbeute MMA + MAA	Selektivität MMA + MAA	DEK Ausbeute (% von MMA + MAA)
34	0	10,0	3,09	7,75	32,00
35	2	3,00	9,50	74,80	0,07
36	4	3,00	1,38	2,11	41,00
37	6	52,10	3,04	15,64	27,00
38	8	118,60	1,57	2,65	41,00

Beispiele 39–43 (Vergleich)

[0051] Herstellung von Katalysatoren durch Mischung des in Beispielen 1–4 verwendeten auf eine Maschenweite von 0,6–1,0 mm gemahlten reinen Siliciumdioxid-Trägers mit verschiedenen Anteilen des in den Beispielen 34–38 verwendeten Zirkoniumpulvers. Der gemischte Träger wurde dann nach dem in den Beispielen 27 bis 33 beschriebenen Verfahren mit Cäsiumnitrat imprägniert mit dem Ergebnis von 4 Masseprozenten Cäsium auf der Basis der Masse des Siliciumdioxids und des Zirkoniums. Die Ergebnisse der katalytischen Tests sowie der Stabilitätstests bezüglich hydrothermischem Sintern nach den Verfahren der Beispiele 27–33 sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Beispiel	Zr-Gehalt	Kontaktzeit	Ausbeute MMA + MAA	Selektivität MMA + MAA	Oberfläche zu Beginn	Oberfläche nach 14 Tagen	Prozentualer Verlust an Oberfläche während des Tests
	(Grammatom / 100 g Mol SiO_2)						
39 (Vergleich)	0,00	1,83	10,30	94,06	273,2	13,1	95
40 (Vergleich)	0,11	1,90	10,46	90,78	304,8	128,3	58
41 (Vergleich)	0,45	1,30	11,11	92,74	298,2	133,3	55
42 (Vergleich)	2,24	1,30	10,97	91,50	299,3	132,5	56
43 (Vergleich)	4,48	2,40	10,51	93,96	269,4	121,41	55

[0052] Die Ergebnisse zeigen, dass die Gegenwart von Zirkonium in Form eines Gemisches von Zirkonium mit Siliciumdioxid einige vorteilhafte Auswirkungen auf den Verlust an Oberfläche nach Einwirkung von Wasser hat und dass diese Auswirkung nicht von der im Gemisch vorhandenen Zirkoniummenge abzuhängen scheint. Zirkonium in dieser Form ist jedoch nicht so wirkungsvoll wie wenn es mittels Dispersion in Form einer Lösung eingebracht wird, wie in den Beispielen 29–31 gezeigt. Hinzu kommt, dass die Ausbeute an DEK bei Verwendung des aus einem Gemisch von Siliciumdioxide und Zirkonium gebildeten Katalysators beträchtlich größer war, wie die nachstehende Tabelle illustriert.

Beispiel	DEK-Ausbeute auf MMA + MMA (%)
40 (Vergleich)	0,15
41 (Vergleich)	0,3
42 (Vergleich)	0,2
43 (Vergleich)	0,14
29	0,02
30	0,02
31	0,01

Beispiele 44–48

[0053] Herstellung von Katalysatoren nach dem in Beispiel 28 verwendeten Verfahren mit dem Unterschied, dass statt Zirkoniumnitrat Boroxid verwendet wurde. Die Katalysatoren wurden auf Katalysatorleistung und Stabilität gegenüber hydrothermischem Sintern getestet. Hierzu wurde das in jenem Beispiel beschriebene Verfahren benutzt. Die Ergebnisse sind nachstehend aufgeführt. Die günstige Auswirkung von Bor auf das Sintern wird festgestellt sowie die nachteilige Auswirkung auf die Katalysatorleistung, die über 2 Gramm/100 Gramm Siliciumdioxid beginnt.

Beispiel	B	Kontaktzeit	Ausbeute MMA + MAA	Selektivität MMA + MAA	Oberfläche zu Beginn	Oberfläche nach 14 Tagen	Prozentualer Verlust an Oberfläche während des Tests
	(Gramm/100 Gramm SiO ₂)	(s)	(%)	(%)	(mg ² g ⁻¹)	(mg ² g ⁻¹)	(%)
27 (Vergleich)	0,00	1,83	10,30	94,06	273,20	13,10	95,20
44	0,39	1,66	9,50	93,59	311,30	99,60	68,80
45	0,78	5,33	9,97	93,88			
46	1,16	3,02	11,13	94,41			
47	2,00	3,88	11,61	92,05			
48	3,90	5,36	7,48	91,19			

Beispiel 49 (Vergleich)

[0054] Ein nach dem in Beispiel 28 beschriebenen Verfahren hergestellter Katalysator, bei dem jedoch statt 0,39 Gramm Zirkonium 0,39 Gramm Hafnium verwendet wurde und statt Zirkoniumnitrat Hafniumoxynitrat. Der Katalysator wurde auf Stabilität gegenüber hydrothermischem Sintern und auf katalytische Aktivität nach dem in Beispielen 27–33 benutzten Verfahren getestet. Die Oberfläche verringerte sich im Verlauf des Tests von 309 mg²g⁻¹ auf 125 mg²g⁻¹. Bei einer Kontaktzeit von 1,9 Sekunden betrug die Ausbeute an Methacrylat plus Methacrylsäure 10,33 % und die Selektivität 92,5 %.

Beispiel 50 (Vergleich)

[0055] Katalysatoren mit einem Cäsium- und Zirkoniumgehalt wurden auf einem hochreinen Siliciumdioxidgel in der Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 2–4 mm und einer Reinheit von über 99 % und einer Oberfläche von 127 mg²g⁻¹ nach dem in Beispiel 28 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Beispiel 51–54 (Vergleich)

[0056] Katalysatoren mit Cäsium- und Zirkoniumgehalt wurden auf hochreinem Silicagel in der Form von Pulvern mit Oberflächen nach den Angaben in der nachstehenden Tabelle hergestellt.

Beispiele 55–58 (Vergleich)

[0057] Katalysatoren mit Cäsium- und Zirkoniumgehalt wurden auf pyrogenem Siliciumdioxidpulver mit in der nachstehenden Tabelle angegebenen Zusammensetzungen hergestellt.

Beispiel	Cs	Grammatom Zr / 100 Grammatom SiO ₂	Oberfläche zu Beginn	Oberfläche nach 14 Tagen	Prozentualer Verlust an Oberfläche während des Tests(%)
	Massenprozent		(mg ² g ⁻¹)	(mg ² g ⁻¹)	
50	4	0,39	127,30	105,40	17
51 (Vergleich)	6	-	281,70	113,20	60
52	6	0,39	271,70	174,30	36
53 (Vergleich)	6	-	208,00	103,80	50
54	6	0,39	215,20	163,40	24
55 (Vergleich)	4	-	226,70	76,90	66
56	4	0,39	264,40	132,40	50
57 (Vergleich)	6	-	225,60	59,10	74
58	6	0,39	209,90	66,20	68

[0058] Der Vergleich zwischen Proben ohne und mit Zirkonium zeigt, dass die Verbesserung, was die Beibehaltung der Oberfläche anbelangt, bei allen untersuchten Trägern erzielt wird.

Beispiele 59–63 (Vergleich)

[0059] Es wurden Katalysatoren unter Verwendung von Acetatsalzen anstatt Nitrat auf denselben Trägern wie in den Beispielen 1–4 hergestellt. Das Trägermaterial wurde zerkleinert und auf eine Kornklasse von 0,5 und 2,0 mm gesiebt. Aluminiumhydroxid und Cäsiumhydroxid wurden getrennt in 5 % und 10 % wässriger Essigsäure gelöst. Eine 15 %ige Lösung von Zirkoniumacetat in wässriger Essigsäure (Aldrich) wurde in angelieferter Form benutzt. Die Lösungen wurden gemischt und eine Menge, die etwa dem 1,5-fachen des Porenvolumens des Trägers entspricht, wurde unter Rühren dem Trägermaterial zugesetzt. Danach erfolgte die Trocknung auf einer Heizplatte unter ständigem Rühren, bevor eine 2 Stunden lange Trocknung bei 110° C erfolgte. Die Katalysator-Rezepturen sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Beispiel	Cs Masseprozent	Zr (Grammatom / 100 Grammatom Silicium)	Al (Grammatom / 100 Grammatom Silicium)
59	5	0,33	0,22
60	5	0,66	0
61	5	0,5	0
62	5	0,33	0,44

[0060] Die Katalysatoren wurden auf anfängliche Leistung und hydrothermische Stabilität nach dem in Beispielen 1–4 beschriebenen Verfahren getestet. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden beiden Tabellen enthalten.

Methylmethacrylat plus Methacrylsäure - % Ausbeute (A) oder % Selektivität (S) bei einer Verweilzeit von T Sekunden															
Beispiel	T	A	S	T	A	S	T	A	S	T	A	S	T	A	S
59	1,1	5,1	94,8	2,2	7,5	95,7	2,9	8,8	95,4	5,7	11,2	94,3	8,6	12,8	92,0
60	0,3	5,1	84,6	2,6	7,4	86,3	3,6	9,0	86,6	6,1	10,8	86,5	10,4	11,6	85,8
61	1,2	5,5	91,1	2,4	8,0	91,5	3,3	9,7	91,4	5,5	11,4	90,5	9,5	12,5	87,4
62	1,1	5,1	95,0	2,3	7,4	95,3	3,3	9,0	95,1	5,5	10,9	94,4	8,8	12,5	92,5

Beispiel	Oberfläche nach n Tagen Betrieb (mg ² g ⁻¹)				
	Tage Betrieb	0	7	14	28
59		309	165	112	99
60		296	167	169	158
61		296	142	119	103
62		309	159	132	128

[0061] Diese Katalysatoren zeigen im Vergleich zu Beispiel 1 eine zufriedenstellende Katalysatorleistung und eine gesteigerte Stabilität gegenüber Sintern.

Patentansprüche

1. Ein Katalysator bestehend aus Siliciumdioxid mit einer porösen, großen Oberfläche und einem 1–10 %igen (Masseprozent) Gehalt an Alkalimetallen (auf das Metall bezogen), wobei der Katalysator eine Borverbindung als Modifikator in einer derartigen Menge enthält, dass der Katalysator insgesamt 0,39 bis 3,9 Grammatom des genannten Bor-Modifikatorelements je 100 Mol Siliciumdioxid enthält, wobei das genannte Modifikatorelement über die Poren des genannten Siliciumdioxids verteilt ist und das poröse Siliciumdioxid mit hoher Oberfläche von Silicagels, Kieselhydrogelen oder agglomerierten pyrogenen Siliciumdioxiden gewählt wird.

2. Ein Katalysator nach Anspruch 1, dessen Siliciumdioxid-Oberfläche mindestens $50 \text{ mg}^2\text{g}^{-1}$ beträgt.
3. Ein Katalysator nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem mindestens 50 % des Porenvolumens von Poren der Durchmesser 5–150 nm gestellt wird.
4. Ein Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem mindestens 50 % der Gesamtoberfläche des Siliciumdioxids von Poren eines Durchmessers zwischen 5 und 150 nm gestellt wird.
5. Ein Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Alkalimetall Cäsium ist.
6. Ein Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Verbindung in der Form von mindestens einem Oxid und/oder Hydroxid des genannten Modifikators vorhanden ist.
7. Ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, das darin besteht, die Partikel eines porösen Siliciumdioxids mit großer Oberfläche mit einer Lösung einer Verbindung des Modifikatorelements Bor so zu vermischen, dass die genannten Partikel mit der genannten Verbindung mit einem solchen Maß imprägniert werden, dass die Partikel insgesamt 0,39 bis 3,9 Grammtom des genannten Modifikatorelements je 100 Mol Siliciumdioxid enthalten und Imprägnierung der genannten Partikel mit einer Lösung einer Alkalimetallverbindung so, dass die Partikel 1–10 Masseprozent des genannten Alkalimetalls (bezogen auf das Metall) enthalten, wobei die genannte Imprägnierung vor, während oder nach der Imprägnierung mit der Modifikatorelementverbindung erfolgt mit anschließendem Trocknen der genannten Partikel, wobei das poröse Siliciumdioxid mit großer Oberfläche von Silicagel, Kieselhydrogel oder agglomeriertem pyrogenen Siliciumdioxid gewählt wird.
8. Ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach Anspruch 7 bei dem die Oberfläche des Siliciumdioxids mindestens $50 \text{ mg}^2\text{g}^{-1}$ beträgt.
9. Ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 7 oder 8, bei dem mindestens 50 % des Porenvolumens durch Poren mit einem Durchmesser von 5–150 nm gestellt wird.
10. Ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bei dem mindestens 50 % der gesamten Oberfläche des Siliciumdioxids aus Poren mit einem Durchmesser von 5–150 nm besteht.
11. Ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 7 bis 10, bei dem das Alkalimetall Cäsium ist.
12. Ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dessen Verbindung in der Form von mindestens einem Oxid und/oder Hydroxid des genannten Modifikatorelements vorhanden ist.
13. Ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 7 bis 12, bei dem eine Verbindung des Modifikatorelements mit dem Siliciumdioxid mitgelliert oder mitgefällt wird oder bei dem ein Gemisch des Modifikatorelements Halid mit einem Siliciumhalid hydrolisiert wird.
14. Ein Prozess zur Herstellung von ethylenisch gesättigten Säuren oder ihren Estern durch Reaktion einer Alkensäure oder einem Ester einer Alkensäure der Formel $\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-COOR}$ mit Formaldehyd in Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6. Bei R und R^1 handelt es sich jeweils und unabhängig voneinander um Wasserstoff oder um eine Alkylgruppe.
15. Ein Prozess nach Anspruch 14, wobei es sich bei dem Ester der Alkensäure um Methylpropionat handelt, das in Gegenwart von Methanol mit Formaldehyd zur Reaktion gebracht wird.
16. Ein Prozess nach einem der Ansprüche 14 oder 15, bei dem das Formaldehyd in der Form von Formalin eingebracht wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen