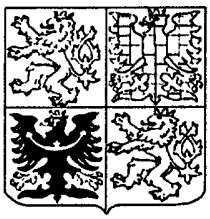
ČESKÁ REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 24.11.93

(32) 03.12.92, 03.12.92, 03.12.92, 03.12.92

(31) 92/4240692, 92/4240693, 92/4240691, 92/4240698

(33) DE, DE, DE, DE

(40) 13.12.95

(21) 1144-95

(13) A3

6(51)

B 01 J 29/04
B 01 J 21/18
B 01 J 37/02

(71) LEUNA-KATALYSATOREN GMBH, Leuna, DE;

(72) Schödel Rainer dr., Halle, DE;
Birke Peter prof. dr., Langenbogen, DE;
Geyer Reinhard dr., Halle, DE;
Kraak Peter dr., Leipzig, DE;
Müller Willibald, Merseburg, DE;
Neubauer Hans-Dieter dr., Merseburg, DE;
Pester Rolf dr., Bad Dürrenberg, DE;
Vogt Fritz dr., Halle, DE;
Wendlandt Klaus-Peter dr., Merseburg, DE;

(54) Oxidační katalyzátor, způsob jeho výroby a jeho použití

(57) Oxidační katalyzátory sestávají z křemičitanů titanu krystalizujících na aktivním uhlí nebo na oxidech kovu. Obsah křemičitanu titanu leží přednostně v oblasti 30 až 60 % hmotn. Poměr atomů křemík-titan činí v nesené fázi 10 až 100. Tyto katalyzátory se používají pro oxidační reakce s peroxidem vodíku za podmínek, jako je teplota 20 až 120 °C a tlaku stejného nebo většího než je atmosférický tlak.

PV 1144 - 95

Úřad průmyslového vlastnictví
Došlo
03 / 95
(21) 950319-6

Oxidační katalyzátor, způsob jeho výroby a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká oxidačního katalyzátoru, způsobu jeho výroby a rovněž použití tohoto katalyzátoru za podmínek jako je teplota 20 °C až 120 °C a tlaku shodného s atmosferickým tlakem nebo vyššího než atmosferický tlak.

Dosavadní stav techniky

Je dosud známo množství oxidačních katalyzátorů, které se používají pro oxidační reakce, u nichž je oxidačním činidlem peroxid vodíku. Tak například v DE-OS 3 309 669 je popsán katalyzátor ze zeolithických materiálů s dalšími prvky. Jako modifikované další prvky jsou uvedeny, chrom, beryllium, titan, vanad, mangan, železo, vápník, zinek, rhodium, stříbro, cín, antimon a bor.

V posledních letech jsou jako oxidační katalyzátory používány přednostně krystalické křemičitany titanu. Jsou známé následující případy použití. Z EP 100 118 je známá synthéza glykolmonomethyletheru, z EP 100 119 je známá epoxidace monoolefinu, z EP 190 609 epoxidace diolefinu na monoolefin, z EP 102 097 přeměna styrolu na ß-fenylaldehyd, z GB 2 116 974 hydroxilace aromátů, z tiskoviny Nature, 345 (1990), 240 oxidace alkanů na alkohol a keton, z EP 102 655 oxidace alkoholů na aldehydy, případně ketony a z EP 208 311 a 226 257 přeměna cyklohexanonu amoniakem a vodou na oxim.

K výrobě krystalických křemičitanů se podle literatury používají různé způsoby. V US 4 410 501 jsou popsány dva způsoby výroby. Oba způsoby zahrnují výrobu gelu oxid titaničitý - oxid křemičitý, který se přemění za přítomnosti tetrapropylamoniumhydroxidu a vody za hydrothermálních podmínek na krystalický křemičitan titanu. Jako výchozí produkt k získání gelu slouží tertraethylorthokřemičitan a tetraethylorthotitaničitan, případně koloidní oxid křemičitý a tetrapropylamoniumperoxotitaničitan. Použití tetrabutylorthotitaničitanu jako zdroje oxidu titaničitého je popsáno v J. Catal. 130, (1991), 1.

Dále se může křemičitan titanu vyrobit zpracováním H-ZSM 5 nebo silikalitu 1 s chloridem titaničitým za vysoké teploty (Catal. Lett. 13 (1992) 229. EP 299 430 chrání způsob výroby křemičitanu titanu, podle něhož se amorfní oxid křemičitý impregnuje sloučeninou titanu a následně krystalizuje za přítomnosti templatu na křemičitan titanu. Přitom vznikající křemičitany titanu mají malou selektivitu při vzniku cyklohexanonoximu. Teprve nákladnou aktivací katalyzátoru peroxidem vodíku a kyselinou sírovou se zlepšuje selektivita při vzniku oximu. Dosažená selektivita je však pro technické potřeby malá.

V EP 314 582 je popsána ekologicky nepříznivá varianta synthézy křemičitanu titanu s reagenciemi oxid křemičitý, kyselina šťavelová, šťavelan titanu, tetrapropylamoniumbromid, amoniumfluorid a zeolithický krystalitický prášek, což obecně vede k velkým krystalům zeolithu. Přitom vznikající velikosti krystalů zeolithu 15 až 20 µm jsou sice z hlediska selektivity příznivé, u početných oxidačních reakcí je však patrná malá aktivita.

Hydrothermální přechod společně vysrážených produktů oxid titaničity a oxid křemičity za přítomnosti templetu na křemičitan titanu je chráněn v EP 311 983.

Všechny tyto katalyzátory z křemičitanu titanu podle stavu techniky mají nevýhodu, že jsou drahé, mají nepříznivou kombinaci mezi lehce přístupným povrchem zeolithu a velikostí částic katalyzátoru a tím se s nimi obtížně manipuluje. Kromě toho je k dosažení vyšší aktivity a selektivity nutná před použitím aktivace peroxidem vodíku a kyselinou sírovou.

Podstata vynálezu

Úkol předloženého vynálezu sestává ve vytvoření cenově příznivého oxidačního katalyzátoru, který ještě má kromě toho zvýšenou aktivitu a selektivitu.

Tento úkol se vyřeší katalytickým systémem sestávajícím z na aktivním uhlí nebo na oxidu kovu krystalizujícím a neseném křemičitanu titanu s MFI strukturou.

Obsah křemičitanu titanu v katalyzátoru podle vynálezu činí 1 až 90 % hmot., přednostně 10 až 90 % hmot. U katalytického systému s aktivním uhlím leží přednostně obsah křemičitanu titanu v oblasti 40 až 60 % hmot., u systému s oxidem kovu činí přednostně obsah křemičitanu titanu 30 až 50 % hmot.

Poměr atomů křemíku a titanu v nesené fázi činí 10 až 100.

Jako oxidy, na kterých krystalizují křemičitany titanu, se používají oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý nebo $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Je však také možné použít libovolné směsi uvedených oxidů.

Překvapivě bylo zjištěno, že křemičitany titanu nanesené na aktivní uhlí nebo oxidické nosiče, a to na těchto nosičích krystalizující, mají oproti křemičitanům titanu, které nejsou na uvedených nosičích, podstatně lepší aktivitu a selektivitu. Přesto ale také ještě mají dobré sedimentační vlastnosti, poněvadž zrnitost katalyzátoru leží pod 63 µm s maximem v rozdělení zrnitosti v oblasti 8 až 30 µm. Zrnitost čistých křemičitanů titanu, bez použití nosičů, činí přitom maximálně 5 µm.

Příčina těchto překvapivých účinků spočívá v probíhající výměně mezi nosičem a křemičitanem titanu. Oproti čistým křemičitanům titanu, které nejsou na nosičích, jsou patrné silně odlišné fyzikálně chemické znaky. Jedná se o malý objem elementárních částic v nesené fázi křemičitanu titanu a rovněž o posunutí Si-O-Ti pásma při 960 cm^{-1} k menším hodnotám vlnění. Pod pojmem malý objem se rozumí, že zmenšení leží mimo hranice chyby měření u čistých křemičitanů titanů bez nosiče.

Podle literatury, J. of Catalysis 130, (1991), 1. se předpokládá objem elementárních částic při poměru atomů Ti/(Ti

+ Si) O o hodnotě 5.3447 nm^3 a roste v oblasti poměru atomů Ti/(Ti + Si) O až 0.091 lineárně s rostoucím obsahem titanu. Při poměru Ti/(Ti + Si) 0.091 činí hodnota objemu elementárních částic 5,3965 nm^3. U křemičitanů titanu fixovaných na aktivním uhlí, jakož také na nosiči z oxidu kovu byly zjištěny malé elementární částice, viz. tabulka 1, které se dedukují z působení nosiče ovlivňujícího strukturu na zeolithických komponentách.

V tabulce 1 jsou také uvedeny výsledky IR spektrografického měření křemičitanů titanu nesených na aktivním uhlí. U katalyzátorů A, B a C podle vynálezu popsaných v následujících příkladech leží pásmo Si-O-Ti oscilace mezi 946 a 949 cm^{-1} a u čistého křemičitanu titanu V a u opatrně vypáleného katalyzátoru A 1 967, případně 966 cm^{-1}.

Výrobu katalyzátoru tvořeného křemičitanem titanu na aktivním uhlí je možné provést různými způsoby výroby. Tak je například možná varianta, při které se společně nanáší na aktivní uhlí směs TiO_2 - SiO_2 a potom se zpracovává za přítomnosti tetrapropylamoniumhydroxidu po dobu 24 až 240 hodin při teplotě 150 °C až 200 °C.

Další varianta výroby spočívá v nanesení oxidu křemičitého a aktivního uhlí a následném napouštění směsi C-SiO_2 sloučeninami titanu a v následném hydrothermálním zpracování, jako bylo shora uvedeno.

Jako zdroj oxidu křemičitého slouží například vodní sklo a $Si(OC_2H_5)_4$. Vhodné sloučeniny titanu jsou $TiOCl_2$

a $Ti(OC_2H_5)_4$.

Výroba katalyzátorů z křemičitanu titanu nesaného oxidem kovu se může provest nanesením směsi oxid titaničitý - oxid křemičitý za přítomnosti tetrapropylamoniumhydroxidu během 48 h až 240 h při teplotě 150 °C až 200 °C.

Další varianta výroby spočíva v nanesení oxidu křemičitého na nosič s následným napuštěním směsi nosič - oxid křemičitý sloučeninou titanu a následným hydrothermálním zpracováním za přítomnosti templatu.

Třetí možnost spočívá v napuštění kovového oxidu kyzovým solem obsahujícím titan a v následném hydrothermálním zpracování.

Jako zdroj oxidu titaničitého mohou případně sloužit $TiOCl_2$ a $Ti(OC_2H_5)_4$ a jako zdroj oxidu křemičitého vodní sklo a $Si(OC_2H_5)_4$.

Předmětem vynálezu je dále použití katalyzátoru podle vynálezu pro oxidační reakce za mírných podmínek, jako je teplota 20 °C až 120 °C a při tlaku stejném nebo větším než je atmosférický tlak a při použití peroxidu vodíku.

Také další možnosti použití katalyzátoru podle vynálezu se projevují v následujících reakcích zlepšenou efektivitou:

- hydrolýza aromátů
- oxidace nasycených uhlovodíků,
- oxidace olefinů,
- oxidace alkylalkoholů,
- oxidace alkoholů

Přednostně se katalyzátory používají k výrobě oximů katalytickým rozpadem vhodných karbonylových sloučenin.

Stejně tak bylo překvapivě zjištěno, že tyto katalyzátory mají při přeměně ketonů amoniakem a peroxidem vodíku bez předchozí aktivace peroxidem vodíku a kyselinou sírovou značně vyšší aktivitu, než běžné katalyzátory z křemičitanu titanu - viz. tabulka 2.

Způsob výroby oximů rozpadem vhodných karbonylových sloučenin amoniakem a peroxidem vodíku se provádí za pomoci katalyzátoru podle vynálezu neseného na aktivním uhlí při molovém poměru peroxid vodíku / karbonylova sloučenina 0.8 až 1,2, molovém poměru čpavek / karbonylové sloučenina 1,2 až 2,5, při teplotě 20 °C až 120 °C a při tlaku stejném nebo větším než je atmosferický tlak ve vodě a organickém ředidle za intenzivního míchání.

Jestliže se k tomu použije katalyzátor podle vynálezu nesený oxidem kovu, potom se nastaví molový poměr peroxid vodíku : karbonylová sloučenina 0,8 až 2,0.

Při provádění tohoto způsobu se současně dávkovacim

zařízením přivedou ředidlo a amoniak a odděleně peroxid vodíku a karbonylová sloučenina, přičemž nesmí být u peroxidu vodíku a karbonylové sloučeniny překročena rychlost dávkování 0,5 mol, případně 0,4 mol na kilogram katalyzátoru za hodinu. Vysoké výtěžnosti oximu se dosáhne, když koncentrace katalyzátoru u křemičitanu titanu neseného aktivním uhlím leží v oblasti 0,02 g až 30 g na mol karbonylové sloučeniny. Jako zvláště příznivé se jeví koncentrace 1 g až 6 g katalyzátoru na mol karbonylové sloučeniny. U křemičitanu titanu neseného oxidem kovu má ležet koncentrace katalyzátoru v oblasti 0,05 g až 30 g, přednostně 1 g až 8 g katalyzátoru na mol karbonylové sloučeniny.

K dosažení selektivity a aktivity jsou rovněž příznivé reakční teplota 60 °C až 90 °C a přetlak 200 až 700 torr.

Tato vysoká oxidační aktivita, jak již bylo uvedeno dříve, vyplývá z deformace mřížky zeolithu interakcí křemičitanů titanu s nosičem.

Při použití katalyzátorů podle vynálezu pro shora uvedenou reakci je podstatné, že obsah křemičitanu titanu v nosiči katalyzátoru činí při použití aktivního uhlí jako nosiče 1 až 90 % hmot., přednostně 10 až 90 % hmot., zejména 40 až 60 % hmot., při použití oxidu kovů jako nosiče činí obsah křemičitanu titanu 30 až 50 % hmot. a poměr Si-Ti leží v oblasti 10 až 100.

Velikost částic katalyzátoru leží pod 63 µm. Jako zvláště příznivé se pro provedení způsobu za uvedených technických podmínek jeví spektrum částic katalyzátoru v

oblasti 8 až 30 µm.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je blíže objasněn pomocí příkladů jeho provedení.

Katalyzátory vyrobené podle následujících příkladů 1 až 4 byly popsány postupy a, b, c a katalyzátory vyrobené podle příkladů 5 až 9 byly popsány postupy b a c.

a) IR-spektroskopie ke stanovení vrstvy Si-O-Ti oscilačního pásu.

b) Rentgenografické stanovení objemu základních částic křemičitanu titanu neseného na aktivním uhlí.

Výpočet objemu elementárních částic zeolithických komponent se provádí z rentgenografického přesného měření pěti z hlediska intenzity silných interferencí (501), (051), (151), (303) a (133) v oblasti úhlu 2ϑ = 23.0 ° až 2ϑ = 25.8 ° s paprsky Cu - Kα filtrovanými niklem na horizontálním indikačním goniometru záření HZG 4/B z Freiberger Präzisionsmechanik GmbH (podmínky příjmu: kroková délka 2ϑ = 1/100 °, doba měření/měřící bod t = 60 s, divergentní clona b_{div} = 1,09 mm, clona indikátoru záření b_r = 0,13 mm). K nastavení stanoveného obsahu vody se zkouška uloží nejméně 12 hodin před měřením do

nasyceného roztoku chloridu hořečnatého.

Pomocí vnitřního standardu, který tvoří korund, se stanoví pomocí příslušného vyhledávacího programu polohy čar. Výpočtový program používaný pro výpočet objemu základních částic vychází ze symetrie mřížky, do které se vkládá jako stacionární případ systém křemičitanu titanu s MFI strukturou. MFI je IUPAC název pro kalcinovaný ZSM 5 - zeolith.

c) Stanovení katalytické aktivity přeměnou cyklohexanonu amoniakem a peroxidem vodíku na cyklohexanoxim.

V tabulce 1 jsou uvedeny objemy základních částic u čistého křemičitanu titanu jako srovnávacího katalyzátoru V a také u katalyzátorů A až C s křemičitanem titanu na aktivním uhlí podle vynálezu. Kromě toho pro získání křemičitanu titanu bez nosiče, se katalyzátor A podle vynálezu podrobí 20 hodinovému spalování uhlíkatých látek při teplotě 500 °C až 550 °C a u katalyzátorů D až J nesených oxidem kovu. U syntézy katalyzátorů podle vynálezu uvedených v tabulce 1 byla nastavena hodnota Ti/(Ti + Si) na 0,06.

Data v tabulce ukazují, že základní částice neseného křemičitanu titanu podléhají silnému smrštění. Po uvedeném spálení aktivního uhlí má objem základních částic opět stejnou velikost jako u čistého křemičitanu titanu.

Působení nosiče z hlediska vlivu na strukturu

zeolitických komponent ukazují také výsledky IR-spektroskopických měření. Katalyzátory A, B, C podle vynálezu mají pásy Si-O-Ti oscilace u 947, případně 945, případně 945 cm^{-1} a čistý křemičitan titanu (katalyzátor V) a rovněž u uvedený katalyzátor A s vyhořelým nosičem je mají u 967, případně 966 cm^{-1}.

V tabulce 2 jsou shrnuty katalytická aktivita a selektivita katalyzátorů podle vynálezu. Výsledky ukazují jejich přednosti, zvláště ve vztahu k vysoké výtěžnosti oximu při vysoké selektivitě.

Další výhody spočívají v tom, že:

- tyto katalyzátory nevyžadují žádnou předchozí aktivaci peroxidem vodíku a kyselinou sírovou.

- spotřeba katalyzátoru je nižší.

- vzniká méně vedlejších produktů a

- je potřeba méně cenově náročných křemičitanů titanu.

Vedle toho se při použití ukazuje, že se s nesenými křemičitany titanu lépe manipuluje, což je podmíněno velikostí částic maximálně rovnou 63 µm s maximem rozdělení velkosti částic v oblasti 8 až 30 µm.

Příklad 1

K 54,4 g tetraethylorthokřemičitanu bylo přidáno za

proplachu dusíkem a míchání 3,4 g tetraizopropyltitanátu. K této směsi potom bylo po kapkách přidáno 120 g 20 % roztoku tetrahydroxidu propylamonného. Směs byla ponechána jednu hodinu při pokojové teplotě a potom směsí ohřáta na teplotu 78 °C. hodinu byla udržována na této teplotě a následně ohřáta s odstraněním izopropanolu na teplotu 98 °C. Po ochlazení byla tekutina doplněna destilovanou vodou na 200 ml. Získaný produkt byl zpracován v autoklávě při teplotě 175 °C za autogenního tlaku po dobu 10 dnů. Nakonec se reakční produkt ochladil, odfiltroval a promyl až na hodnotu pH 7. 15 hodin se sušil při teplotě 120 °C, potom 10 hodin kalcinoval při teplotě 420 °C. Potom se katalyzátor vystavil za míchání po dvě hodiny při teplotě 70 °C působení směsi z 10 cm^3 peroxidu vodíku (30 % hmot.) a 100 ml kyseliny sírové (5 % hmot.).

Nakonec se tekutina separovala dekantací a zpracování peroxidem vodíku a kyselinou sírovou se ještě dvakrát opakuje. Krystalický produkt se následně pere až na hodnotu pH 7. 15 hodin při 120 °C se suší a potom se dvě hodiny temperuje při 550 °C.

Přitom vzniklý produkt je v tabulce 2 označen jako katalyzátor V. jehož zrnitost je maximálně rovna 5 μm.

Příklad 2

K 78,66 g tetraethylorthokřemičitanu se přidá za proplachu inertním plynem a míchání 2,21 g tetraethylorthotitanátu. Nakonec se přidá k této směsi, rovněž za proplachu inertním plynem 172.5 g 20 % roztoku tetrapropylhydroxidu amonného. Tato směs se zpracovává za

míchání hodinu při teplotě 78 °C a zředí se 157.32 g vody. Do tohoto roztoku se přidalo 15 g aktivního uhlí ze smrkového dřeva (DARCO, zrnitost menší než 37 um). Homogenní suspenze se převedla při pokojové teplotě do autoklávu vyloženého teflonem, který se ohřál v průběhu 90 min. na teplotu 175 °C. Reakční směs se ponecha 120 hodin za autogenního tlaku a při míchání na této teplotě. Po ochlazení na teplotu místnosti a otevření autoklávu se na tavenině matečného louhu separuje krystalický produkt, několikrát se pere destilovanou vodou a následně se 5 hodin při teplotě 120 °C suší na vzduchu. Nakonec se katalyzátor v inerním plynu (10 l/hod) ohřeje při rychlosti ohřevu 10 °C/min na teplotu 550 °C a ponechá se 4 hodiny na této teplotě a následně se ochladí na pokojovou teplotu v proudu dusíku.

Vzniklý produkt je označen jako katalyzátor A.

Příklad 3

Jako v příkladě 2, jen na místo 15 g aktivního uhlí bylo v tomto příkladě přidáno 20.7 g aktivního uhlí. Vzniklý produkt je označen jako katalyzátor B.

Příklad 4

86.5 ml vodního skla (347 g SiO_2/l) se rozpustilo v 500 ml vody. K tomuto roztoku se přidalo 30 g aktivního uhlí (DARCO, zrnitost maximálně rovna 37 um). Vzniklá suspenze se po dobu 30 min míchá při pokojové teplotě. Následně se během 30 min sráží zředěnou kyselinou sírovou (3,8 % hmot.) na hodnotu pH 5,8. Získaná suspenze se 30 min. míchá při pokojové teplotě. Sražený oxid křemičitý se filtruje na aktivním uhlí, pere se

a 24 hodin se suší při 80 °C na vzduchu.

Nakonec se 8,84 g tetraethylorthotitanatu zředí za působení inertního plynu v 400 ml ethanolu. Do čirého roztoku se vloží vyrobený produkt aktivní oxid křemičitý. Přitom vznikající suspenze se zpracovává na vakuovém rotačním výparníku za vakua 16 mbar až do usušení nosiče. Napuštěný nosič se suspenduje v 690 g 20 % -ho roztoku tetrapropylhydroxidu amonného a v 840 g vody a převede se do autoklávu. V průběhu 90 min. se ohřeje na 175 °C a 120 hodin se ponechá na této teplotě. Po ochlazení na pokojovou teplotu a otevření autoklávu se produkt oddělí na filtru od matečného louhu a několikrát se propírá vodou. Následně se produkt po dobu 6 hodin při teplotě 120 °C suší na vzduchu a nakonec se ohřeje rychlostí ohřevu 10 °C/min v proudu dusíku na teplotu 550 °C a na této teplotě se udržuje 4 hodiny a potom se za proplachu dusíkem ochladí na pokojovou teplotu. Získaný katalyzátor je v tabulce 2 veden pod označením katalyzátor C.

Příklad 5

2,21 g tetraethylenorthotitanatu se za míchání a proplachu inertním plynem přidalo k 78,66 g tetraethylenorthosilikatu. Následně se k této směsi přidalo, rovněž za proplachu inertním plynem, 172,5 g roztoku 20 % hmot. tetrapropylenhydroxidu amonného. Tato směs se jednu hodinu při teplotě 78 °C míchala a zředila se 157,32 g vody. Do tohoto roztoku se přidalo 15 g oxidu křemičitého (povrch 385 m^2/g, zrnitost maximálně rovná 32 μm). Homogenní suspenze se převedla při pokojové teplotě do autoklávu obloženého teflonem a během 90 min. se ohřála na 175 °C. Reakční směs se ponechala na této teplotě za autogenního tlaku. Po ochlazení na pokojovou teplotu

s otevření autoklávu se reakční produkt oddělí na filtru od matečného louhu, několikrát se propírá destilovanou vodou a následně se suší při 120 °C na vzduchu. Následně se usušený produkt ohřeje při rychlosti ohřevu 10 °C/min v proudu vzduchu (10 l/hod) na teplotu 550 °C a temperuje se dvě hodiny na této teplotě. Následně se katalyzátor ochladí na pokojovou teplotu.

Získaný produkt je označen jako katalyzátor D.

Příklad 6

Jako příklad 5. na místo oxidu křemičitého se používá 15 g Al_2O_3 . SiO_2 (20 % hmot. oxidu křemičitého. 226 m^2/g. zrnitost maximálně 32 µm).

Katalyzátor je označen v tabulkách 1 a 2 jako katalyzátor E.

Příklad 7

Jako příklad 5. na místo oxidu křemičitého se používá jako nosič oxid zirkoničitý (15,5 m^2/g. zrnitost maximálně 32 µm). Katalyzátor je uveden v tabulce 1 a v tabulce 2 pod označením katalyzátor F.

Příklad 8

21,6 ml vodního skla s obsahem oxidu křemičitého 347 g/l se zředí ve 125 ml vody. K tomuto roztoku se přidá 7,5

g γ-oxidu hlinitého (186 m^2/g, zrnitost maximálně 32 μm). Tato suspenze se 20 min míchá při pokojové teplotě a potom se zředí během 20 min ohřátou kyselinou sírovou (3,8 % hmot.) na hodnotu pH 5,9. Dále se suspenze při pokojové teplotě po dobu 30 min míchá. Oxid křemičitý vysrážený na oxidu hlinitém se filtruje, promývá se a 6 hodin se suší na vzduchu při teplotě 120 °C. Potom se 2,21 g tetraethylenorthotitanatu rychle zředí při promývání inertním plynem ve 100 ml ethylalkoholu. Do tohoto roztoku se přidá vyrobený produkt Al_2O_3 - SiO_2. Takto vzniklá suspenze se zpracuje ve vakuovém reakčním výparníku za vakua 16 mbar až na suchou směs pevných látek. Směs se suspenduje ve 172,5 g roztoku 20 % hmot. tetrapropylhydroxidu amonného a převádí se do autoklávu vyloženého teflonem. Tato suspenze se během 90 min. ohřeje na 178 °C a 120 hodin se na této teplotě ponechá. Po ochlazení na teplotu místnosti a otevření autoklávu se produkt filtrací oddělí od matečného louhu a několikrát se promyje vodou. Nakonec se produkt po dobu 8 hodin suší při teplotě 120 °C na vzduchu, následně se ohřeje při rychlosti ohřevu 10 °C/min na teplotu 550 °C. 3 hodiny se ponechá na této teplotě a potom se ochladí na pokojovou teplotu. Získaný produkt je označen jako katalyzátor G.

Příklad 9

Jako příklad 8, na místo oxidu hlinitého se použije 16 g oxidu titaničitého (21,0 m^2/g, zrnitost maximálně 32 μm). Vytvořený produkt je katalyzátor H.

Příklad 10

Jako příklad 8, na místo oxidu hlinitého se použije pro výrobu katalizátoru směs z 5 g oxidu zirkoničitého.

4 g γ - oxidu hlinitého a 6 g oxidu křemičitého.

Získaný produkt je v tabulce 2 uveden jako katalyzátor J.

Příklad 11

Stanovení katalytické aktivity katalyzátorů podle vynálezu a také srovnávacího katalyzátoru se provádí jejich použitím k převodu cyklohexanonu amoniakem a peroxidem vodíku na cyklohexanonoxim.

K tomu se do reakční nádoby přidá 1,0 g katalyzátoru. 48 ml $NH_3.H_2O$ (13,8 % hmot.) a 42 ml t-butanolu. Tato suspenze se za intenzivního míchání ohřeje na 80 °C. Po dosažení reakční teploty se pomocí dvou dávkovacích zařízení přidá během 270 min a za míchání do jímače 19 g peroxidu vodíku (30 %) a 17 g cyklohexanonu. Nakonec se reakční směs udržuje ještě 30 min. na reakční teplotě a potom se ochladí na teplotu místnosti. Při reakci se nastaví na začátku přetlak na 630 až 760 torr, který se na konci reakce vrátí na hodnotu cca 300 torr.

K získání katalyzátoru se reakční směs zpracuje na centrifuze a přidá se tekutý produkt s 20 ml cyklohexanonu, který se předtím použil k oplachování zařízení a 20 g síranu amonného. Po pětiminutové extrakci se fáze oddělí a vodná fáze se ještě pětkrát extrahuje 10 ml cyklohexanu. Organické extrakty se čistí a analyzují plynovou chromatografií.

Výsledky zkoušek jsou obsaženy v tabulce 2.

Příklad 12

Do autoklávu vymývaného dusíkem (kapacita 200 ml) se přidá 7,4 g n-hexanu, 17,8 g acetonu, 17,5 g peroxidu vodíku (35 %) s 0,25 g katalyzátoru V, případně 0,3 g katalyzátoru H (odpovídá obsahu zeolithu 0,15 g). Reakční směs se nechá 60 min. při teplotě 95 °C a za míchání (600 ot/min) reagovat a následně po ochlazení na pokojovou teplotu se analyzuje. N-hexan se přitom přemění na 1-hexanol, 2-hexanol, 2-hexanon a 3 hexanon. Reakce n-hexanu činí u katalyzátoru V 54 % a u katalyzátoru H podle vynálezu 63 %.

Příklad 13

48 g 1-heptanolu, 80 g acetonu a 5,5 g katalyzátoru V, případně 12 g katalyzátoru E podle vynálezu (odpovídá obsahu 5,8 g zeolithu) se přidá do reakční nádoby opatřené zpětným chladičem, nádoba se ohřeje na 65 °C, následně se smísí během 30 min s 10 g peroxidu vodíku (35 %) a poté se zpracovává 5 hodin za míchání. Po ochlazení na pokojovou teplotu se reakční směs analyzuje. Na katalyzátoru V bylo zreagováno 14,5 % a na katalyzátoru E podle vynálezu 16,8 % heptanolu na heptanal.

Příklad 14

12 g alylalkoholu, 30 g terciálního butylalkoholu, 100 g vody, 22 g peroxidu vodíku (35 %) se vloží do reakční nádoby s 3,5 g katalyzátoru V, případně 6,9 g katalyzátoru E podle vynálezu (odpovídá 3,4 g podílu zeolithu) a 8 hodin se

míchá při teplotě 30 °C. Potom se reakční směs analyzovala. Na katalyzátoru V byl zjištěn výtěžek glycerinu 78.2 %, vztaženo na použitý alylalkohol a 83.7 % na katalyzátoru E podle vynálezu.

Příklad 15

47 g fenolu, 10 g vody, 25 g acetonu, 16,3 g peroxidu vodíku (35 %) a 4,5 g katalyzátoru V, případně 7 g katalyzátoru G podle vynálezu (odpovídá 3,4 g podílu zeolithu) se vloží do reakční nádoby opatřené zpětným chladičem a míchá se 5 hodin při teplotě 60 °C. Nakonec se reakční směs ochladí a analyzuje. Z analyzy vyplývá reakce 28,9 % fenolu na katalyzátoru V a 30.9 % na katalyzátoru G podle vynálezu. Složení reakčních produktů činí v obou případech 48 % hydrochinonu a 52 % katecholu.

Příklad 16

10 g 1-octenu a 40 g methanolu se vloží se 4,5 g katalyzátoru V, případně 6 g katalyzátoru F (odpovídá podílu 2,9 g zeolithu), případně 6,4 g katalyzátoru J (odpovídá podílu 3,2 g zeolithu) do reakční nádoby a ohřeje se na 48 °C. Potom se po kapkách za míchání přidá 5 g peroxidu vodíku (35 %). Po 90 min se reakční směs ochladí a analyzuje. Přitom se docílí následující výsledky:

Katalyzátor	obrat 1-octenu	selektivita vzniku 1,2 epoxidu
V	50,1 %	92,5 %
F	54,4 %	93,4 %
J	55,9 %	93,5 %

Příklady 12 až 16 zdůrazňují, že oxidační aktivita křemičitanu titanu na nosiči, vztaženo k podílu zeolithu, je větší než u zeolithické fáze bez nosiče.

Tabulka 1

Katalyzátor	objem základních částic nm^3	poloha IR-pole (Si-O-Ti) cm^{-1}
V	5,3794	957
A	5.3390	947
B	5,3379	948
C	5,3501	949
A 1 [1)]	5,3744	956
D	5,3632	nestanoveno
E	5.3594	nestanoveno
F	5,3580	nestanoveno
G	5.3619	nestanoveno
H	5,3625	nestanoveno

1) U A 1 byly z katalyzátoru A po 20 hodin spalovány při teplotě 500 až 550 °C uhlíkaté látky.

Tabulka 1

Katalyzátor	výtěžek oximu %	selektivita +) %
V	88.7	94.5
A	90.8	98.4
B	91.3	98.1
C	91,0	98.3
D	92.4	98.1
E	90.9	98.0
F	91.4	98.3
G	92.1	98.1
H	92.2	97.9
J	91.7	98.5

+) vztaženo na obrat cyklohexanonu

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Oxidační katalyzátor **vyznačující se tím**, že sestává z křemičitanu titanu se strukturou kalcinovaného ZSM 5 zeolithu, krystalizujícího a neseného na nosiči z aktivního uhlí nebo oxidu kovu.

2. Oxidační katalyzátor podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že obsah křemičitanu titanu činí 1 až 90 % hmot.

3. Oxidační katalyzátor podle nároků 1 a 2 **vyznačující se tím**, že obsah křemičitanu titanu činí 10 až 90 % hmot.

4. Oxidační katalyzátor podle nároků 1 až 3 **vyznačující se tím**, že sestává z křemičitanu titanu krystalizujícího a neseného na aktivním uhlí, přičemž obsahuje 40 až 60 % hmot. křemičitanu titanu.

5. Oxidační katalyzátor podle nároků 1 až 3 **vyznačující se tím**, že sestává z křemičitanu titanu krystalizujícího a neseného na oxidu kovu, přičemž obsahuje 30 až 50 % hmot. křemičitanu titanu.

6. Oxidační katalyzátor podle nároků 1 až 5 **vyznačující se tím**, že poměr atomů křemíku a titanu v nesené fázi činí 10 až 100.

7. Oxidační katalyzátor podle nároků 1 až 3, 5 a 6 **vyznačující**

se tím, že nosičem je oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid titaničitý nebo Al_2O_3 . SiO_2 nebo směs těchto oxidů.

8. Oxidační katalyzátor podle nároků 1 až 7 **vyznačující se tím**, že objem základních částic neseného křemičitanu titanu je menší než u odpovídajícího volného křemičitanu titanu.

9. Způsob výroby oxidačního katalyzátoru podle nároků 1 až 4, 6 a 8 **vyznačující se tím**, že se na aktivní uhlí nanese směs oxid titaničitý, oxid křemičitý nebo oxid křemičitý a napustí se sloučeninou titanu a zpracuje se v autoklávu za přítomnosti templatu, za autogenního tlaku, při teplotě 150 až 200 °C, po dobu 24 až 240 hodin.

10. Způsob výroby oxidačního katalyzátoru podle nároků 1 a 2 a 5 až 8 **vyznačující se tím**, že se kovový oxid napustí kyzovým solem obsahujícím titan a na kovový oxid se nanáší směs oxid titaničitý, oxid křemičitý, nebo se na kovový oxid nanáší oxid křemičitý a napustí se sloučeninou titanu a zpracuje se v autoklávu za přítomnosti templatu, za autogenního tlaku a za teploty 150 až 200 °C, po bodu 48 až 240 hodin a následně se pere, filtruje a temperuje.

11. Použití oxidačních katalyzátorů podle nároků 1 až 4, 6 a 8 k výrobě oximů katalytickou přeměnou karbonylových sloučenin amoniakem a peroxydem vodíku při molovém poměru peroxid vodíku ke karbonylové sloučenině 0,8 až 1,2 a amoniaku ke karbonylové sloučenině 1,2 až 2,5, teplotě 20 až 120 °C, tlaku stejném nebo větším než je atmosférický tlak, ve vodě nebo organickém rozpouštědle a za

intenzivního míchání.

12. Použití katalyzátorů podle nároků 1 až 3 a 5 až 8 k výrobě oximů katalytickou přeměnou karbonylových sloučenin amoniakem a peroxidem vodíku při molovém poměru peroxid vodíku ke karbonylové sloučenině 0,5 až 2.0 a amoniak ke karbonylové sloučenině 1.2 až 2.5, teplotě 10 až 120 °C, tlaku stejném nebo vyšším než je atmosferický tlak, ve vodě nebo v organickém rozpouštědle a za intenzivního míchání.

13. Použití katalyzátorů podle nároků 1 až 8 k hydrolýze aromátů.

14. Použití katalyzátorů podle nároků 1 až 4 a 5 až 8 k oxidaci nasycených uhlovodíků.

15. Použití katalyzátorů podle nároků 1 až 8 k oxidaci olefinů.

16. Použití katalyzátorů podle nároků 1 až 8 k oxidaci allylalkoholu.

17. Použití katalyzátorů podle nároků 1 až 8 k oxidaci alkoholů na aldehydy.