



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

201534
(11) (B2)

{51} Int. Cl.³
B 01 J 21/06
C 07 C 69/54

{22} Přihlášeno 19 12 75
{21} {FV 8722-75}

{32} {31} {33} Právo přednosti od 19 12 74
{49-146617} Japonsko

{40} Zveřejněno 29 02 80

{45} Vydáno 15 08 83

{72}

Autor vynálezu

ONODA TAKERU, YOKOHAMA a OTAKE MASAYUKI, TOKIO (Japonsko)

{73}

Majitel patentu

MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., TOKIO (Japonsko)

{54} Způsob přípravy pevného katalyzátoru

1

Předmětem vynálezu je způsob přípravy pevného katalyzátoru z kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého, použitelného pro výrobu esterů kyseliny methakrylové reakcí kyseliny methakrylové s alkoholem v plynné fázi.

Estery kyseliny methakrylové jsou důležité sloučeniny, které se dají použít jako polymerovatelné materiály v průmyslu polymerů. Až dosud byly estery kyseliny methakrylové připravovány komerčně reakcí kyanhydrinu acetonu za přítomnosti kyseliny sírové, k vzniklému sulfátu methakrylamidu se přidá voda a alkohol a proběhne hydrolýza a esterifikace. Na druhé straně byl v posledních letech navržen značný počet způsobů přípravy kyseliny methakrylové z různých výchozích sloučenin. Stále zůstává potřeba nalezení způsobu přípravy esterů kyseliny methakrylové přímou reakcí kyseliny methakrylové s alkoholem.

Z literatury je známo, že se dá provést reakce kyseliny methakrylové s alkoholy za zvýšených teplot v kapalně nebo v plynné fázi a za přítomnosti četných katalyzátorů. Tyto postupy však nevyhovují se zřetelem na vysokou schopnost výchozí látky polymerovat, jakož i s přihlédnutím k nesnázím při oddělování a čištění produktů. S přihlédnutím k nutné sukatčnosti, že totiž vý-

2

chozí látka i produkt se vyznačují vysokou snahou polymerovat, má se esterifikace provádět za nejmírnějších podmínek a skončit v nejkratší možné době. Je tedy výhodné provádět takovou reakci v plynné fázi po krátkou dobu kontaktu a za použití vysoce aktivního katalyzátoru.

Určitý počet navržených katalyzátorů pro provádění esterifikace kyseliny methakrylové se uvádí dále:

a) silikagel (japonský patentový spis č. 17 706/1961);

b) kyselina fosforečná a infusoriová hliníka (japonský patentový spis č. 5 222/1967);

c) kysličník křemičitý a kysličník hliníkový (japonský patentový spis č. 6 324/1967);

d) kysličník molybdenu, sírník molybdenu a sulfidovaný katalyzátor s obsahem kobaltu a molybdenanu (japonský patentový spis č. 4 332/1969);

e) sírník molybdenový (japonský patentový spis č. 9 885/1969);

f) kysličník titaničitý, kysličník antimonitý a kysličník křemičitý (japonský patentový spis č. 24 564/1970);

g) kyselina sírová nebo kyselina sulfonová jako složka nosičového katalyzátoru (americký patentový spis č. 3 392 191);

h) kysličník titaničitý, kysličník titaničitý a kysličník antimonitý, kysličník titaniči-

tý a kysličník křemičitý, kysličník titaničitý, kysličník antimoničný a kysličník křemičitý (americký patentový spis č. 3 639 461).

Nevýhodou použití výše uvedených katalyzátorů je nutnost práce za zvýšených teplot, se zřetelem na nízkou aktivitu katalyzátorů, produkty se nesnadno oddělují a čistí v důsledku nízké konverse atd. V některých případech nízká selektivita esteru kyseliny methakrylové vyžaduje přítomnost vodních par v reakčním plynu, což znesnadňuje ještě více problém dělení a čištění. Kromě toho je nevýhodou některých katalyzátorů navíc to, že jejich aktivita není stálá nebo počáteční aktivita velmi rychle mizí, takže takové katalyzátory se skutečně nehodí k použití v průmyslu.

V rámci tohoto vynálezu byla sledována příprava esterů kyseliny methakrylové z kyseliny methakrylové a alkoholu s tím, aby byly eliminovány výše uvedené nevýhody a nesnáze předchozích postupů za současného zvýšení výtěžku esteru kyseliny methakrylové. Bylo zjištěno, že při použití pevného kyselého katalyzátoru, tvořeného kysličníkem křemičitým a kysličníkem titaničitým a připraveného koprecipitací, se dosáhne při použití v plynné fázi požadovaných zlepšení.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy pevného katalyzátoru z kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého pro výrobu methakrylátu, reakcí methakrylové kyseliny v plynné fázi s alifatickým alkoholem s 1 až 4 atomy uhlíku a s 1 až 2 hydroxylovými skupinami v poměru 0,5 až 100 molů alifatického alkoholu na mol methakrylové kyseliny při teplotě od 160 do 360 °C, který se provádí tak, že se rozpustí sloučenina křemíku ze skupiny zahrnující halogenidy křemíku, soli kyseliny křemičité a estery kyseliny křemičité a sloučenina titanu ze skupiny zahrnující halogenidy titanu, soli titanu a anorganických kyselin a estery kyseliny titaničité v takových poměrech, že hodnota atomového poměru křemíku k titanu je 0,1 až 100, ve vodném médiu, popřípadě v přítomnosti organické sloučeniny obsahující hydroxyl s molekulovou hmotností 300 až 10^7 , pH vzniklého vodného roztoku se upraví tak, že se současně vysráží složky křemíku a titanu, načež se sušením a kalcinací koprecipitátu při teplotě 250 až 1 200 °C vytvoří katalyzátor.

Jako příklady sloučenin křemíku použitelných jako výchozí látky při přípravě kysličníku křemičitého jako složky katalyzátoru lze jmenovat halogenidy křemíku, jako je chlorid křemičitý, soli kyseliny křemičité, jako je křemičitan sodný, estery kyseliny křemičité, jako je ethylester kyseliny orthokřemičité a podobně.

Jako příklady sloučenin titanu použitelných jako výchozí sloučeniny pro přípravu kysličníku titaničitého jako složky katalyzátoru lze uvést halogenidy titanu, jako je

chlorid titaničitý, soli titanu a anorganických kyselin, jako je síran titaničitý, estery kyseliny titaničité, například orthotitaničité a podobně.

Jako přísada při koprecipitaci obou složek, tedy kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého, se používají organické sloučeniny s hydroxylovými skupinami, jejichž molekulová hmotnost je nad 300, a jako příklady takových sloučenin možno uvést polysacharidy, jako je škrob, krystalická celulóza, celulosová drť, dále maltosa, sacharosa atd., deriváty polysacharidů, jako je methylcelulóza, karboxymethylcelulóza, acetylcelulóza atd., polyacetaly paraformaldehydu atd., polyalkylenglykoly, jako je polyethylenglykol, polypropylenglykol atd., polymery nenasycených alkoholů, jako je polyvinylalkohol, kopolymery ethyleny a vinylalkoholu atd., a podobné látky. Výrazem „krystalická celulóza“, jak je zde uveden, se míní nerozpustný zbytek který se získá po působení kyseliny nebo báze na obvyklou celulosu s úmyslem rozložit její nekystalický podíl. Pokud se přidávají při srážení pevné přísady, pak je výhodné používat jich ve formě tak jemných částíček, jak je to jen možné, aby se totiž dosáhlo jejich hodnotné dispergování do vodného roztoku.

Mezi výše uvedenými a popsanými přísadami lze označit za zvláště vhodné látky škrob, krystalickou celulosu, methylcelulosu, polyethylenglykol o molekulové hmotnosti nad 400 (a obvykle do 10^7) jakož i polyvinylalkohol o molekulové hmotnosti nad 500 (a obvykle do 10^7).

Při postupu podle tohoto vynálezu se nejprve rozpustí výše uvedená sloučenina křemíku a sloučenina titanu ve vhodném vodném prostředí za vzniku vodného roztoku těchto složek. Sloučeniny křemíku a titanu se mohou přidávat do uvedeného vodného prostředí současně nebo postupně, nebo je rovněž možno připravit odděleně vodné roztoky jednak sloučeniny křemíku, jednak sloučeniny titanu, a ty potom smíchat.

Jako příklady vodných prostředí použitelných při přípravě vodných roztoků lze uvést vodu, roztoky minerálních kyselin ve vodě, roztoky alkálií ve vodě, roztoky alkoholů ve vodě a podobně. I když je použité vodné prostředí neutrální, může být vodný roztok sloučeniny křemíku nebo vodný roztok sloučeniny titanu kyselý nebo alkalický, v závislosti na vlastnostech použitých sloučenin křemíku a titanu. Tak například roztoky získané použitím chloridu křemičitého a chloridu titaničitého jsou kyselé, protože obě tyto látky se hydrolysují za současného vzniku chlorovodíku, zatímco roztok křemičitanu sodného je alkalický. Může být tedy vodný roztok kyselý nebo alkalický.

Poměr sloučeniny křemíku ke sloučenině titanu může při postupu podle tohoto vynálezu kolísat ve velmi širokém rozmezí. Je výhodné použít sloučeniny křemíku a slou-

čeninu titanu v takových poměrech, že hodnota poměru atomů křemíku k atomům titanu, tedy hodnota poměru Si/Ti leží obecně v rozmezí 0,1 až 100, zvláště pak v rozmezí 0,2 až 20 v odpovídajícím vodném roztoku.

Pokud se přidává výše uvedená přísada při srážení, pak tuto přísadu je možno přidat v jakémkoli vhodném a žádoucím stupni během přípravy vodného roztoku sloučeniny křemíku a titanu. Tak například je možno nejprve rozpustit sloučeninu křemíku a sloučeninu titanu ve vodném prostředí, dále se za míchání přidá srážecí přísada do vodného roztoku, kde se tato přísada disperguje. Může přitom jít o dispersi ve vodném roztoku typu buď koloidní, nebo hrubé disperse, nebo i o rozpuštění. Přísada při srážení se přidává obvykle v množství až do 100 % hmot., s výhodou v rozmezí 2 až 20 % hmot., přepočteno na pevný podíl kysličníku křemičitého a titaničitého, za předpokladu, že veškerý podíl sloučenin křemíku a titanu, použitých jako výchozí materiál, byl převeden na kysličník křemičitý a kysličník titaničitý.

Ve shodě s postupem podle tohoto vynálezu se křemíková a titanová složka koprecipitují dohromady úpravou hodnoty pH vodného roztoku, obsahujícího sloučeninu křemíku, sloučeninu titanu a případnou přísadu při srážení, na pH 4 až 9. K dosažení srážení se přidává bazická nebo kyselá látka za míchání do výše uvedeného vodného roztoku. Například se přidá do kyselého vodného roztoku, obsahujícího sloučeninu křemíku a sloučeninu titanu v kyselém vodném prostředí, roztok hydroxidu alkalického kovu, uhličitanu alkalického kovu a podobně, roztok močoviny ve vodě, vodný roztok amoniaku nebo odpovídající pufovací roztok. Úpravou vodného roztoku na hodnotu pH přibližně 7 se s výhodou vyvolá koprecipitace, a to se obvykle provádí za teploty 0 až 80 °C, s výhodou v rozmezí 10 až 60 °C. Doba koprecipitace závisí na vlastnostech látky, pomocí které se upravuje pH. Za použití anorganických sloučenin je koprecipitace skončena za kratší dobu, zatímco při použití močoviny to trvá déle, obvykle celý den.

Vzniklá koprecipitovaná sraženina, obsahující křemíkovou a titanovou složku, se dále zpracovává těmito úpravami:

- (1) sraženina se nechá stárnout 1 až 30 hodin,
- (2) oddělí se filtrací od matečného louhu, popřípadě se oddělí dekantací apod.,
- (3) promývá se obvyklým postupem vodou nebo za použití vodného roztoku obsahujícího amoniové ionty, jako je vodný roztok amoniaku, roztok chloridu amonného nebo dusičnanu amonného ve vodě, pufovacím roztokem amoniaku a chloridu amonného nebo dusičnanu amonného apod.,
- (4) sušením, a
- (5) kalcinováním za zvýšené teploty v

rozmezí 250 až 1 200 °C, s výhodou 250 až 1 100 °C a nejvýhodněji 350 až 950 °C po dobu 1 až 100 hodin v proudě vzduchu nebo plynného kyslíku.

Těmito úpravami se může připravit směs kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého vhodná jako kyselý pevný katalyzátor při postupu podle tohoto vynálezu. Použije-li se při koprecipitaci srážecí přísada, pak se v kalcinování pokračuje tak dlouho, až se uvedená přísada dokonale spálí, popřípadě vypálí.

Získaný pevný kyselý katalyzátor s obsahem kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého se může použít v práškové formě při postupu podle tohoto vynálezu, je-li to třeba, pak po vytržení pomocí síta. V největším počtu případů je výhodné používat lisovanou směs kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého, přičemž se lisování může provádět po výše uvedeném sušení nebo kalcinování.

Pevný kyselý katalyzátor s obsahem kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého má tyto vlastnosti:

Protože se tento pevný kyselý katalyzátor připravuje koprecipitací ve shodě s postupem podle tohoto vynálezu, liší se v podstatě od běžných katalyzátorů typu nosiče, což je katalyzátor připravovaný ze dvou složek, z nichž jedna je pevná a druhou je rozpustná sloučenina, přičemž tato látka nebo její rozkladný produkt se nanese na látku prvou. Se zřetelem na pevný kyselý katalyzátor s obsahem kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého podle tohoto vynálezu bylo nalezeno, že kyselost pevného kyselého katalyzátoru se podstatně zvýší, smíchají-li se dohromady velmi jemně a homogenně křemíková a titanová složka, které jsou dispergovány v pevném podílu a v důsledku toho dochází mezi nimi v pozoruhodné míře k interakcím. Bylo zjištěno experimentálními měřeními, že katalyzátor podle tohoto vynálezu se vyznačuje kyselostí v pevném stavu (hodnota pKa) —8,2 až —5,2, pokud se uvažuje o výše zmíněném atomovém poměru křemíku k titanu. Na druhé straně katalyzátor charakteru nosiče, který se připravuje například impregnováním kysličníku křemičitého vodným roztokem chloridu titaničitého a následující hydrolysou impregnovaného nosiče (to jest tedy rovněž katalyzátor typu kysličník křemičitý + kysličník titaničitý), se vyznačuje hodnotou pKa řádově —3,0. Z této skutečnosti je patrné, že kyselost katalyzátoru podle tohoto vynálezu v pevném stavu je vyšší.

Je třeba ještě poznamenat, že přidáním výše uvedené koprecipitační přísady se může aktivita katalyzátoru ještě dále zvýšit. Podle předchozích postupů je známo, že se práškový katalyzátor nebo katalyzátor na nosiči lisuje za přidání polymeru rozpustného ve vodě, jako je methylcelulosa, polyethylenglykol, polyvinylalkohol atd., se zřetelem na zlepšení lisovatelnosti. Dále se po-

pisuje v japonském patentovém spise číslo 28 598/1972, že se ke katalyzátorovému základu přidává nerozpustná pevná látka o velikosti částecek v určitém rozmezí, například krystalická celulóza, načež se lisovaný produkt dostatečně dlouho kalcinuje, až se vypálí přidaná pevná látka, což vede k získání produktu s mikropóry o distribuci průměru v rozmezí $3 \cdot 10^{-7}$ až $5 \cdot 10^{-7}$. Na rozdíl od přísad používaných při lisování, jakož i přísad povrchově aktivních látek, se přísadou při koprecipitaci podle tohoto vynálezulepší dispergování křemíkové a titanové složky během koprecipitování. Tak například používá-li se přísada při koprecipitování, jež je rozpustná ve vodě, pak část nebo i velká část této přísady zůstane ve vodném roztoku po filtraci nebo se strhne do vody při promývání sraženiny, takže poměrně jen malá část přísady je v připraveném produktu, ale to je spojeno s patrným zlepšením katalytické aktivity produktu. Distribuce mikropórů není nijak patrně ovlivněna, použije-li se při srážení přísada, nebo nikoli.

Ve shodě s postupem podle tohoto vynálezu se provádí reakce kyseliny methakrylové s alkoholem v plynné fázi za přítomnosti výše uvedeného pevného a kyselého katalyzátoru, obsahujícího kysličník křemičitý a kysličník titaničitý, čímž se získá ester kyseliny methakrylové s vysokou konverzí a selektivitou.

Jako alkohol se používá alifatický alkohol s 1 až 4 atomy uhlíku a 1 až 2 hydroxylovými skupinami. Mezi specifické příklady patří methylalkohol, ethylalkohol, propylalkohol, isopropylalkohol, butylalkohol, isobutylalkohol, ethylenglykol, propylenglykol, butandiol, allylalkohol atd.

Katalyzátor se může použít ve formě pevného lože, pohyblivého lože nebo vířivého lože. Výhodné je pevné lože.

Molární poměr alkoholu ke kyselině methakrylové je v rozmezí 0,5 až 100 : 1, s výhodou 1 až 20 : 1.

Obě reakční složky, tj. alkohol a kyselina methakrylová, se mohou použít přímo při esterifikaci, ale reakční složky je možné též ředit plynem, který je inertní za reakčních podmínek, jako je například dusík, vzduch, kysličník uhličitý, před prováděním vlastní esterifikace. Protože se katalyzátor podle tohoto vynálezu vyznačuje dostatečně vysokou selektivitou, není třeba přidávat při esterifikování vodu. Spíše je výhodné použít reakční složky, ve kterých je obsah vody tak malý, jak je to možné.

Esterifikace se provádí za teploty 160 až 360 °C. Prostorová rychlost se pohybuje v rozmezí 0,03 až 30 s⁻¹, s výhodou v rozmezí 0,3 až 3 s⁻¹. Plynný produkt se kondenzuje, vzniklý ester kyseliny methakrylové se potom odděluje z kondensátu obvyklým způsobem extrakce, destilace apod.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu je stabilní a může si podržet svoji vysokou akti-

vitě po poměrně dlouhou dobu. Pokud katalyzátor ztratí svoji aktivitu z určité míry, dá se snadno regenerovat kalcinováním za přítomnosti plynu obsahujícího molekulární kyslík, jako je vzduch, a to za stejných podmínek, jaké byly použity při vlastní přípravě.

Z předchozího je jasné patrné, že katalyzátor podle tohoto vynálezu je vysoce cenový pro komerční využití, a to právě proto, že se vyznačuje tak vysokou účinností a selektivitou a že se takto získává ester kyseliny methakrylové ve vysokých výtěžcích za poměrně nízké teploty.

Vynález je podrobněji popsán v dalších příkladech provedení.

Příklad 1

Příprava katalyzátoru

Katalyzátor A1

Do 50 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové, vychlazené ledovou vodou, se vlije 16,8 gramu chloridu titaničitého za rozpuštění této látky a přidá se 200 ml vody. K získání roztoku, chlazenému ledovou vodou, se přikapává 59 g chloridu křemičitého. Po skončení přidávání se za energického míchání získaného roztoku přidává zředěný vodný roztok amoniaku (získaný zředěním 28% vodného amoniaku stejným objemem vody), a to v množství dostačujícím k úpravě pH roztoku na 7,0. Roztok po úpravě pH se zahřívá 2 hodiny na 60 °C za neustálého míchání, dále se nechá stát přes noc, vzniklá sraženina se odfiltruje, promyje, suší za teploty 100 °C a potom se kalcinuje při 400 °C v proudu vzduchu. Kalcinovaný produkt se vytřídí na sítu a jímají se částecčky velikosti v rozmezí 16 až 60 ok. Získaný pevný a kyselý katalyzátor s obsahem kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého o hodnotě atomového poměru křemíku k titanu (Si/Ti) 4 má měrný povrch 165 m²/gram. U pevného produktu po kalcinování při 400 °C se stanoví kyselost v pevném stavu za použití Hammettova indikátoru; zjištěná hodnota pK_a = -8,2.

Katalyzátor A2

V 100 ml směsi ethanolu a vody (objemový poměr 4 : 1) se rozpustí 26,0 g ethylesteru kyseliny orthokřemičité. Odděleně se vnese 23,7 g chloridu titaničitého pomalu do vody chlazené ledem, takže vzniká homogenní roztok. Oba dva roztoky se smíchají, načež se smíchaný roztok za energického míchání neutralizuje potřebným množstvím zředěného roztoku amoniaku (získaného zředěním 28% vodného amoniaku pětinásobným objemem vody) a přidá se další podíl 80 ml vody. Hodnota pH se tím upraví na 7,0. Získaný roztok se smíchá další 2 hodiny, načež se ponechá stát přes noc.

Vzniklá sraženina se odfiltruje, dostatečně se promyje, vysuší a kalcinuje se zahříváním na 400 °C v proudě vzduchu. Kalcinovaný produkt se vytrídí prosetím, takže se oddělí částičky katalyzátoru. Hodnota atomového poměru Si/Ti v získaném pevném, kyselém katalyzátoru = 1 a měrný povrch katalyzátoru činí 320 m²/g. Stanovení kyselosti v pevném stavu za použití titrace s Hammettovým indikátorem: pKa = -8,2.

Katalyzátor C1

Kysličník křemičitý (měrný povrch 380 m²/g) se proseje sítem a použije se 9,0 g podíl z částic o velikosti v rozmezí 30 až 60 ok. Částičky kysličníku křemičitého se namočí do roztoku 2,38 g chloridu titaničitého v 15,0 ml studené vody; takto impregnovaný kysličník křemičitý se suší za teploty 100 °C ve vodní lázni a potom se hydrolysuje. Získaný produkt se zahřívá hodinu na 80 až 150 °C v křemenné trubici, kterou se vede vzduch o teplotě 60 °C, nasycený vodní párou. Potom se produkt dále kalcinuje za teploty 400 °C v suchém vzduchu a získá se tím katalyzátor obsahující kysličník titaničitý. Bylo zjištěno, že množství kysličníku titaničitého činí 10 hmot. % a měrný povrch = 250 m²/g. Stanovení kyselosti v pevném stavu titrací za použití Hammettova indikátoru — hodnota pKa = -3,0.

Katalyzátor C2

Chlorid titaničitý se hydrolysuje vodou, hydrolysovaný produkt se odfiltruje, promyje, suší a kalcinuje jako při přípravě katalyzátoru A1, takže se tím získá kysličník titaničitý jako katalyzátor bez nosiče. Tento katalyzátor má měrný povrch 25 m²/g.

Katalyzátor A3

25 g roztoku síranu titaničitého o koncentraci 40 % běžné komerční kvality (s obsahem 30% nadbytku kyseliny sírové) se přidá k roztoku 28,5 g křemičitanu sodného běžné kvality (s obsahem 35 až 38 % SiO₂ a 17 až 19 % Na₂O) v 500 ml vody. Získaný roztok má podle zjištění hodnotu pH pod 1, a je proto silně kyselý. K tomuto roztoku se přidá vhodné množství vodného roztoku amoniaku (28%) k úpravě hodnoty pH na 7,5 a reakční směs se nechá stát přes noc. Vzniklá sraženina se odfiltruje a promyje 0,1% roztokem chloridu sodného, suší se za teploty 100 °C, načež se kalcinuje 2 hodiny zahříváním na 400 °C v proudě vzduchu. Bylo zjištěno, že hodnota atomového poměru Si/Ti v kalcinovaném produktu = 4 a že povrch se dá srovnat se stejnou hodnotou katalyzátoru A1.

Katalyzátor B1

K 500 ml vodného roztoku, obsahujícího

10,0 g roztoku síranu titaničitého (hmotnostně 40%) a okyseleného kyselinou sírovou, se přidá 25,7 g 30% (hmot.) roztoku vodního skla ve vodě a potom 5 g mikrokrystalické práškové celulosy. Za neustálého míchání se k tomuto roztoku přidá 20 ml zředěného vodného roztoku amoniaku (získaného zředěním 28% roztoku amoniaku pětinasobným objemem vody), takže se tím upraví hodnota pH na 7,0. Získaný roztok se nechá stárnout nějakou dobu za zahřívání a potom se nechá stát přes noc. Vzniklý koprecipitát se dostatečně promyje pufovacím roztokem obsahujícím amoniak a chlorid amonný (pH 7,5), suší se a kalcinuje se za teploty 400 °C v proudě vzduchu. Získá se tak kalcinovaný produkt o hodnotě atomového poměru Si/Ti = 9, který se může použít jako katalyzátor.

Katalyzátor A4

Opakují se postupy popsané při přípravě katalyzátoru B1, s tou výjimkou, že se nepřidává prášková celulósa. Získá se tím kalcinovaný produkt o hodnotě atomového poměru Si/Ti = 9.

Katalyzátor C3

Směs 4,00 g kysličníku titaničitého, získaného hydrolysováním chloridu titaničitého, 27,0 g běžného kysličníku křemičitého a 1,55 g krystalické práškové celulosy se důkladně prohněte v kulovém mlýně a potom se vylisují tablety o průměru 5 mm na (tloušťku) 2 mm za použití tabletovacího stroje. Tyto tablety se kalcinují za teploty 450 °C v proudě kyslíku; získá se tím katalyzátor s hodnotou atomového poměru Si/Ti = 9.

Katalyzátor A5

Směs 5,0 g katalyzátoru A4 a 0,25 g krystalické práškové celulosy se dokonale prohněte v kulovém mlýně a z produktu se lisováním a kalcinováním za použití postupu popsaného při přípravě katalyzátoru C3 získá katalyzátor s hodnotou atomového poměru Si/Ti = 9.

Katalyzátor B2

Do 500 ml vodného roztoku s obsahem 43,7 g roztoku síranu titaničitého (40% hmot.), okyseleného kyselinou sírovou, a 60,0 g roztoku vodního skla ve vodě (hmot. obsah 30 %) se přidá 10 g methylcelulosy. Roztok se zpracuje za použití postupů popsaných při přípravě katalyzátoru B1. Získá se tím kalcinovaný produkt o hodnotě atomového poměru Si/Ti = 4.

Katalyzátor B3

Opakuje se postup popsaný při přípravě katalyzátoru B2 s tou výjimkou, že se 5 g

polyethylenglykolu (průměrný stupeň polymerace 4000) použije místo methylcelulosy. Získá se tím katalyzátor o hodnotě atomového poměru Si/Ti = 4.

Katalyzátor B4

Opakuje se postup popsáný při přípravě katalyzátoru B2 s tou změnou, že se použije místo methylcelulosy 5 g polyvinylalkoholu (střední polymerační stupeň 2000). Získá se tím katalyzátor o hodnotě atomového poměru Si/Ti = 4.

Katalyzátor A6

Opakuje se postup při přípravě katalyzátoru B2 s tou změnou, že se nepřidává methylcelulosa. Získá se tím katalyzátor s hodnotou atomového poměru Si/Ti = 4.

Katalyzátor A7

Opakuje se postup přípravy katalyzátoru B2 s tou výhradou, že se použije místo methylcelulosy 10 g práškového polymethylmethakrylátu (jemné částčky o velikosti nad 100 ok). Získá se tím katalyzátor o hodnotě atomového poměru Si/Ti = 4.

Katalyzátor B5

Opakuje se postup přípravy katalyzátoru B1 s tou změnou, že se kalcinování provádí za teploty 650 °C.

Katalyzátor B6

Opakuje se postup přípravy katalyzátoru B1 s tou změnou, že se kalcinování provádí za teploty 800 °C.

Příklad 2

Esterifikace

Pokus 1

Do reakční nádoby z tvrdého skla se vneše 1,6 ml katalyzátoru A1 a dále se zavádí mikrozaváděcím zařízením směs methanolu a kyseliny methakrylové v molárním poměru 4 : 1, přičemž se jako nosný plyn používá dusík. Reakce se provádí za teploty 220 stupňů C a po kontaktní dobu 0,5 sekundy. Reakční produkt se jímá v roztoku methylcelosolu a vody (1 : 1). Z analýsy titrací kyselinou a z plynové chromatografie je jasné, že výtěžek methylesteru kyseliny methakrylové při jednom průchodu činí 97,1 % a selektivita činí takřka 100 %. Ztěžší lze zjistit jakékoli množství dimethyletheru, vzniklé dehydratací methanolu.

Pokus 2

Opakuje se pokus 1 s tou změnou, že se reakční teplota sníží na 200 °C. Bylo zjištěno, že konverze kyseliny methakrylové činí 98,6 % a výtěžek methylesteru kyseliny methakrylové při jednom průchodu činí 97,0 procenta. Regeneruje se více než 98 % methanolu, přepočteno na celkový výtěžek vzniklého methylesteru kyseliny methakrylové a nezreagovaného methanolu.

Pokus 3

Za přítomnosti katalyzátoru B1 se provede esterifikace kyseliny methakrylové a ethylenglykolu v plynné fázi za těchto dále uvedených podmínek:

Přívodní rychlost:

ethylenglykol	23,94 $\mu\text{mol/s}$
kys. methakrylová	11,26 $\mu\text{mol/s}$
plynný dusík	43,37 $\mu\text{mol/s}$
množství použitého katalyzátoru	1,0 ml
kontaktní doba	0,568 sekund
reakční teplota	200 až 320 °C
reakční tlak	101,325 kPa

Produkty se zjistí hmotnostně; výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

reakční teplota	množství vzniklého β -hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové	množství nezreagovaného ethylenglykolu	množství nezreagované kyseliny methakrylové
210 °C	1,03 $\mu\text{mol/s}$	22,91 $\mu\text{mol/s}$	10,23 $\mu\text{mol/s}$
310 °C	7,18 $\mu\text{mol/s}$	13,61 $\mu\text{mol/s}$	4,09 $\mu\text{mol/s}$

Pokusy 4 až 19

Za přítomnosti různých katalyzátorů se z methanolu a kyseliny methakrylové kontinuální esterifikací v plynné fázi za teploty 200 °C a za atmosférického tlaku získává

produkt. Molární poměr methanolu k přívodu kyseliny methakrylové činí 4 : 1. Aktivita odpovídajících katalyzátorů se porovnávají se zřetelem na rychlostní konstantu k reakce, vypočtenou z dále uvedené reakční rovnice

$$\frac{d(\text{MMA})}{dt} = k \cdot P_A \cdot P_M,$$

kde

MAA = methylester kyseliny methakrylové,

P_A = parciální tlak kyseliny methakrylové a

P_M = parciální tlak methanolu.

Hodnoty rychlostní konstanty k , odpovídající tomu nebo onomu katalyzátoru, jsou uvedeny v tabulce 2. Čísla pokusů 17 až 19 v tabulce 2 jsou srovnávací příklady.

Tabulka 2

pokus č.	Katalyzátor	$k(\text{s}^{-1})$
4	A1	6,31
5	A2	8,46
6	A3	5,14
7	A4	7,78
8	A5	8,33
9	A6	8,06
10	A7	3,47
11	B1	27,86
12	B2	14,72
13	B3	15,78
14	B4	19,03
15	B5	33,33
16	B6	39,44
17	C1	1,83
18	C2	0,081
19	C3	0,208

katalyzátor č.	konečné upravené pH	výtěžek v % (vztaženo na teorii)
A8	3	35 %
A9	4,5	100 %
A10	8,5	100 %
A11	10	100 %

Z výsledků je patrné, že pH hodnota konečně upraveného neutralizačního stupně je výhodně vyšší než 4.

Příklad 4

Katalyzátor B7 se připraví postupem pro přípravu B1 s tou výjimkou, že přebytkem vodného roztoku amoniaku se upraví pH roztoku na 9,8, načež se provede zrání, filt-

Příklad 3

Katalyzátory A8 až A11 s atomovým poměrem Si/Ti = 85/15 se připraví postupem podle přípravy katalyzátoru A3 použitím 40% síranu titaničitého (obsahujícího 30% přebytek kyseliny sírové) a roztoku křemičitanu sodného (obsahujícího 29 % SiO_2 a 9 % Na_2O) a 1,6 N roztoku amoniaku ve vodě tímto způsobem:

29,6 g roztoku křemičitanu sodného se rozpustí v 520 ml vody a přidá se 15,7 g roztoku síranu titaničitého; 1,6 N vodný roztok amoniaku se pak přidá za míchání a v získaných roztocích se upraví pH na hodnoty 3, 4,5, 8,5 a 10. Příslušné roztoky se nechají stát přes noc.

Roztok, jehož neutralisace byla přerušena na hodnotě pH 3, poskytl gel $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ v téměř koloidním stavu pod opaleskujícím kapalným supernatantem, který byl těžko filtrovatelný. Filtrát přes kvalitativní filtrační papír č. 2 byl opaleskující.

Procenta výtěžku katalyzátoru, vztažená na teoretická množství, jsou:

race, promytí, sušení a kalcinace postupem, jaký byl uveden pro přípravu katalyzátoru B1.

Vzniklý produkt má při změření aktivity postupem popsaným u pokusu č. 4 až 19 rychlostní konstantu $18,39 \text{ s}^{-1}$, což ukazuje asi na 30% snížení aktivity ve srovnání s katalyzátorem B1. Z tohoto hlediska je patrné, že výhodná hodnota pH roztoku nemá být vyšší než 9.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy pevného katalyzátoru z kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého pro výrobu methakrylátů reakcí methakrylové kyseliny v plynné fázi s alifatickým alkoholem s 1 až 4 atomy uhlíku a 1 až 2 hydroxylovými skupinami v poměru 0,5 až 100 molů alifatického alkoholu na mol methakrylové kyseliny při teplotě od 160 do 360 °C, vyznačený tím, že se rozpustí sloučenina křemíku ze skupiny halogenidů křemíku, soli kyseliny křemičité a esterů kyseliny křemičité a sloučenina titanu ze skupiny halogenidů titanu, soli titanu a anorganických kyselin a esterů kyseliny titaničité, přičemž hodnota atomového poměru křemíku k titanu je 0,1 až 100, ve vodném médiu, popřípadě v přítomnosti organické sloučeniny obsahující hydroxyl s molekulovou hmotností 300 až 10^7 , pH vzniklého vodného roztoku se upraví na hodnotu 4 až 9, při níž se současně vysráží složky křemíku a titanu, načež se sušením a kalcinací koprecipitátu při teplotě 250 až 1 200 °C vytvoří katalyzátor.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako křemíkové složky používá chloridu křemičitého, soli nebo esteru kyseliny křemičité.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako soli kyseliny křemičité používá křemičitanu sodného.

4. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako esteru kyseliny křemičité používá ethylesteru kyseliny orthokřemičité.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako sloučeniny titanu používá chloridu titaničitého, síranu titaničitého nebo esteru kyseliny titaničité.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako vodného prostředí používá vody, roztoku minerální kyseliny ve vodě, roztoku hydroxidu alkalického kovu ve vodě nebo roztoku alkoholu ve vodě.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se organická sloučenina s hydroxylovými skupinami přidává v množství 1 až 100 % hmot., přepočteno na získaný pevný podíl kysličníku křemičitého a kysličníku titaničitého.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako organická sloučenina s hydroxylovými skupinami používá polysacharid nebo derivát polysacharidu, polymer nenasyceného alkoholu, polyacetal nebo polyalkylenglykol.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se jako polysacharid používá škrob nebo krystalická celulóza.

10. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se jako polysacharid používá methylcelulóza.

11. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se jako polyalkylenglykol používá polyethylenglykol s molekulovou hmotností nad 400.

12. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se jako polymer nenasyceného alkoholu používá polyvinylalkohol s molekulovou hmotností nad 500.

13. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se sloučeniny křemíku a titanu rozpustí ve vodném médiu v poměru odpovídajícím hodnotě atomového poměru křemíku k titanu 0,2 až 8.