PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 130

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7]:
C 08 G 65/20
C 08 G 65/10

(21) Číslo přihlášky: **1998 - 244**

(22) Přihlášeno: **26.07.1996**

(30) Právo přednosti:
27.07.1995 DE 1995/19527532

(40) Zveřejněno: **15.07.1998**
(Věstník č. 7/1998)

(47) Uděleno: **26.02.2001**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **11.04.2001**
(Věstník č. 4/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/03297**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/05188**

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(73) Majitel patentu:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:
Sigwart Christoph, Schriesheim, DE;
Fischer Rolf, Heidelberg, DE;
Eller Karsten, Ludwigshafen, DE;
Becker Rainer, Bad Dürkheim, DE;
Plitzko Klaus-Dieter, Limburgerhof, DE;
Heilen Gerd, Neustadt, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

Způsob přípravy kopolymerů tetrahydrofuranu a but-2-in-1,4-diolu

(57) Anotace:

Způsob přípravy kopolymerů tetrahydrofuranu a but-2-in-1,4-diolu katalytickou polymerací tetrahydrofuranu prováděný polymerací na heterogenním acidickém polymeračním katalyzátoru, který má aciditu kyselých center $pK_a < +2$ v koncentraci alespoň 0,005 mmol na gram katalyzátoru, za přítomnosti but-2-in-1,4-diolu, zejména v množství od 0,04 do 17 molárních procent, vztaženo na tetrahydrofuran. Pro tento postup je možno použít celé řady polymeračních katalyzátorů. Výhodně katalyzátor obsahuje sloučeninu molybdenu nebo wolframu. Výhodně rovněž tento katalyzátor může být dopován sloučeninou síry nebo fosforu.

CZ 288130 B6

Způsob přípravy kopolymerů tetrahydrofuranu a but–2–in–1,4–diolu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy kopolymerů tetrahydrofuranu (THF) a but–2–in–1,4–diolu katalytickou polymerací THF.

Dosavadní stav techniky

Polyoxytetramethylenglykol, nazývaný také polytetrahydrofuran (PTHF), se vyrábí na celém světě a slouží jako meziprodukt pro přípravu polyuretanových, polyesterových a polyamidových elastomerů, při jejich přípravě se používá jako diolová složka. Vpravení PTHF do těchto polymerů způsobuje jejich změkčení a dodává jim pružnost, a proto je PTHF také označován v těchto polymerech jako „změkčovací segment".

Kationtová polymerace tetrahydrofuranu (THF) s přísadou katalyzátorů byla popsána v publikaci Meerweinem a kol. (Angew. Chem. 72 (1960), str. 927). Podle této publikace jsou používány buď předem připravené katalyzátory, nebo jsou katalyzátory připravovány in situ v reakční směsi. Toho se dosahuje přípravou oxoniových iontů v reakční směsi za současného použití silné Lewisovy kyseliny, jako je fluorid boritý, chlorid hlinitý, chlorid číničitý, chlorid antimoničný, chlorid železitý nebo fluorid fosforečný nebo pomocí silných Brönstedtových kyselin, jako je kyselina chloristá, kyselina tetrafluorboritá, kyselina fluorsulfonová, kyselina chlorsulfonová, kyselina hexachlorcíničitá, kyselina jodičná, kyselina hexachlorantimoničná nebo kyselina tetrachlorželezitá a s přísadou reaktivních sloučenin, označovaných jako promotory, jako jsou alkylenoxidy, například ethylenoxid, propylenoxid, epichlorhydrin, estery ortho–kyselin, acetaly, α–halogenethery, acetylchlorid, anhydridy karboxylových kyselin, thionylchlorid nebo fosforylchlorid, přičemž tyto oxoniové ionty iniciují polymeraci THF. Je však známou skutečností, že jen málo z velkého počtu těchto katalytických systémů má průmyslový význam, neboť některé z nich jsou silně korozivní a/nebo způsobují odbarvení PTHF produktů při přípravě PTHF, což představuje omezení použití. Dále mnoho těchto katalytických systémů nepůsobí katalyticky dostatečně silně nebo se musejí používat v stechiometrických množstvích, v přepočtu na makromolekulu, která má být připravena a je spotřebována v průběhu polymerace.

US 3 358 042 popisuje přípravu PTHF s pomocí fluorsulfonové kyseliny jako katalyzátoru. Konkrétní nevýhodou použití katalytických sloučenin, které obsahují halogen, je to, že během přípravy PTHF mohou vznikat halogenované vedlejší produkty, které je velmi obtížné oddělit od čistého PTHF a které mají nežádoucí vliv na vlastnosti produktu.

Při přípravě PTHF za přítomnosti uvedených promotorů se tyto promotory inkorporují do PTHF molekuly tak, že primární produkt polymerace THF není PTHF, ale je to PTHF derivát. Tak například alkylenoxidy se inkorporují do polymeru jako komonomery, čímž vznikne THF/-alkylenoxid kopolymer s vlastnostmi, konkrétně s vlastnostmi důležitými pro použití produktu, které se liší od vlastností produktu vytvořeného z PTHF.

Použití anhydridů karboxylových kyselin jako promotorů vede primárně ke vzniku diesterů PTHF, ze kterých se musí PTHF uvolnit další reakcí, například hydrolýzou nebo transesterifikací (US 2 499 725 a DE-A-27 60 272).

Podle US 5 149 862 se používá jako kyselý heterogenní polymerační katalyzátor síranem dopovaný oxid zirkoničitý, který je nerozpustný v reakčním médiu. Za účelem urychlení polymerace se přidává do reakční směsi kombinace kyseliny octové a acetanhydridu, neboť polymerace probíhá jen pomalu za přítomnosti uvedených promotorů, takže například konverze

pouhých šesti procent se dosáhne až za 19 hodin. Výsledným produktem při tomto postupu jsou diacetáty PTHF, které se pak musí převést na PTHF hydrolýzou nebo transesterifikací.

JP-A-83 028/1983 popisuje polymeraci THF za přítomnosti acylhalogenidu nebo anhydridu karboxylové kyseliny, přičemž jako katalyzátor se používá heteropolykyselina. Diestery PTHF vznikají podobně a je nutno je hydrolyzovat na PTHF.

Diestery PTHF se také dají připravit polymerací chemicky předem upraveného THF katalyzátory na bázi bělicích zemin v přítomnosti anhydridu karboxylových kyselin, například acetanhydridu, viz postup podle EP-A-0003112. Hlavní nevýhodou tohoto způsobu polymerace THF je zvýšení nákladů spojené s použitím anhydridu kyseliny octové a jeho odstranění z derivátů PTHF (methylesteru), který se tvoří jako primární produkt.

Jestliže se, na druhé straně, polymerace THF provádí pomocí vody jako telogenu (látka pro zakončování řetězce), vzniká přímo PTHF. Podle US 4 120 903, se dá připravit PTHF z THF a vody přidáním silně kyselé iontoměničové pryskyřice „Nafion^{R}“. Nevýhodou tohoto procesu je příliš vysoká molekulová hmotnost výsledného PTHF, která je asi 10 000. Tato vysoká molekulová hmotnost PTHF způsobuje, že PTHF nemá průmyslový význam.

US 4 568 775 a US 4 658 065 popisují způsob přípravy PTHF a kopolymerace THF s polyoly, při kterém se používají jako katalyzátory heteropolykyseliny. Tyto heteropolykyseliny jsou rozpustné do určitého stupně v polymerační směsi v polymeru a vzhledem k tomu, že způsobují odbarvení produktu PTHF, musejí být z něho odstraňovány nákladným postupem, který spočívá v přidávání uhlovodíku pro sražení heteropolykyseliny, odstraňování sražené heteropolykyseliny a odstraňování přidaného uhlovodíku.

V US 4 303 782, ve kterém je popisován způsob přípravy PTHF, se používají zeolity. THF polymery, získané tímto způsobem, mají však mimořádně vysokou střední molekulární hmotnost (M_n 250 000 až 500 000) a nemohou být používány pro shora zmíněné účely. Vzhledem k výše uvedenému je tento proces nevýhodný a nemá průmyslový význam. Další vážnou nevýhodou tohoto způsobu je malý výtěžek z objemové jednotky reakční zóny za jednotku času (například lze získat za 24 hodin konverzi 4 % PTHF), který se získá při použití zeolitů.

Všechny shora zmíněné způsoby pro přímou přípravu PTHF, zejména pro PTHF o molekulové hmotnosti v rozmezí od 500 do 3500, které jsou průmyslově zajímavé, mají nevýhodu nízkého výtěžku z jednotky objemu reaktoru za jednotku času při heterogenní katalýze nebo nevýhodu drahého odstraňování katalyzátoru při homogenní katalýze.

Podstata vynálezu

Cílem předmětného vynálezu bylo tedy nalezení postupu, pomocí kterého by bylo možno získávat PTHF ve vysokých výtěžcích z objemové jednotky reakční zóny za jednotku času a současně s vysokou selektivitou THF konverze a s jednoduchým odstraňováním katalyzátoru.

Podstata postupu přípravy kopolymerů tetrahydrofuranu a but-2-in-1,4-diolu katalytickou polymerací tetrahydrofuranu podle předmětného vynálezu spočívá v tom, že se provádí polymerací na heterogenním acidickém polymeračním katalyzátoru, který má aciditu kyselých center $pK_a < +2$ v koncentraci alespoň 0,005 mmol na gram katalyzátoru, za přítomnosti but-2-in-1,4-diolu, zejména v množství od 0,04 do 17 molárních procent, vztaženo na tetrahydrofuran.

Ve výhodném provedení podle vynálezu je tímto použitým polymeračním katalyzátorem jeden nebo více následujících katalyzátorů:

(a) nanesený katalyzátor, který obsahuje katalyticky aktivní množství sloučeniny wolframu nebo molybdenu obsahující kyslík nebo směsi těchto sloučenin, na oxidovém nosiči,

(b) síranem dopovaný oxid zirkoničitý,

(c) bělicí hlinka,

(d) zeolity v H formě, které mají molární poměr SiO_2/Al_2O_3 od 4:1 do 100:1 a

(e) perfluorované polymery obsahující skupiny α–fluorsulfonové kyseliny.

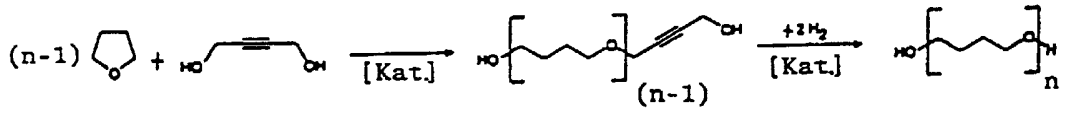
V případě použití katalyzátorů (a) se ve výhodném provedení kalcinace provádí při teplotách 500 až 1000 °C po nanesení prekurzorů sloučenin molybdenu nebo wolframu, obsahujících kyslík, na prekurzor nosiče.

Podle předmětného vynálezu je výhodné jestliže se jako oxidový nosič použije oxid zirkoničitý, oxid titaničitý, oxid hafnia, oxid yttria, oxid železa, alumina, oxid cíničitý, silika, oxid zinečnatý nebo směs těchto oxidů, zejména oxid zirkoničitý nebo oxid titaničitý.

Podle dalšího výhodného provedení se použije katalyzátor na nosiči obsahující 0,1 až 50 % hmotnostních molybdenu nebo wolframu, počítáno jako oxid molybdenový nebo oxid wolframový a vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Rovněž je podle předmětného vynálezu výhodné, jestliže se použije katalyzátor, který je přídavně dopován sloučeninou síry nebo fosforu obsahující kyslík.

Podle předmětného vynálezu byla tedy úloha vyřešena překvapivým způsobem, a sice polymerací tetrahydrofuranu na silně acidickém heterogenním katalyzátoru za přítomnosti but–2–in–1,4–diolu. Po provedení tohoto postupu může případné být provedena katalytická hydrogenace polyoxytetramethylenglykolů obsahujících C–C trojné vazby, čímž se získá polyoxytetramethylenglykol. Průběh reakce může být popsán následující rovnicí, která však uvádí pouze jeden z možných kopolymerů, které se vyskytují jako reakční produkty reakce THF s but–2–in–1,4–diolem:



V tomto provedení je tedy možno připravit polyoxytetramethylenglykoly nebo kopolymery THF a but–2–in–1,4–diolu katalytickou polymerací THF, která se provádí za přítomnosti heterogenního acidického katalyzátoru, který má kyselá centra o kyselosti pKa < +2 v koncentraci alespoň 0,005 mmol/g katalyzátoru, za přítomnosti but–2–in–1,4–diolu. Po provedení tohoto postupu za získání polyoxytetramethylenglykolu, kopolymerů THF a but–2–in–1,4–diolu nebo polyoxytetramethylenglykolů, které obsahují trojné vazby, je možno dále provést postup hydrogenace za přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru působením vodíku při teplotách 20 až 300 °C a tlaku 0,1 MPa až 30 MPa (1 až 300 barů) na výsledný produkt, polyoxytetramethylenglykol nebo výše zmíněné kopolymery tetrahydrofuranu a but–2–in–1,4–diolu neobsahující dvojné vazby.

Podle vynálezu se s výhodou používá katalyzátor na oxidovém nosičovém materiálu, který obsahuje molybdenovou nebo wolframovou sloučeninu s obsahem kyslíku a dále, v případě potřeby, může být tento katalyzátor dopován síranovými nebo fosfátovými skupinami. Pro konverzi na katalyticky aktivní formu se katalyzátory na nosiči podrobují kalcinaci při teplotách 500 až 1000 °C, provedené po aplikování prekurzorových sloučenin molybdenu a/nebo wolframu obsahujících kyslík na nosičový materiál, načež se nosičový materiál a prekurzor převedou na katalyzátor, který je možno použít v postupu podle vynálezu.

Vhodnými oxidovými nosičovými materiály jsou například oxid zirkoničitý, oxid titaničitý, oxid hafnia, oxid ytria, oxid železitý, oxid hlinitý, oxid cíničitý, oxid křemičitý, oxid zinečnatý a jejich směsi. Oxid zirkoničitý a/nebo oxid titaničitý jsou z této skupiny nejvýhodnější.

Katalyzátory, které mohou být používány podle vynálezu, obsahují obecně od 0,1 do 50 % hmotnostních, výhodně od 1 do 30 % hmotnostních a velmi výhodně od 5 do 20 % hmotnostních katalyticky účinných sloučenin molybdenu nebo wolframu obsahujících kyslík nebo směsí těchto katalyticky aktivních sloučenin těchto kovů obsahujících kyslík, přičemž uvedená procenta jsou vztažena na celkovou hmotnosti katalyzátoru a, jelikož struktura katalyticky účinných kyslík obsahujících sloučenin molybdenu a/nebo wolframu není známa exaktně nebo může být pouze předpokládána, například z údajů o IR spektru používaných katalyzátorů podle vynálezu, je přepočet proveden vždy jako MoO_3 nebo WO_3.

V zásadě, kromě toho, že výše uvedené katalyzátory podle předmětného vynálezu obsahují katalyticky účinné sloučeniny molybdenu a/nebo wolframu obsahující kyslík, mohou být tyto katalyzátory rovněž dopovány přidáním 0,05 až 10 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 5 % hmotnostních, zejména výhodně 0,25 až 3 % hmotnostní sloučenin síry a/nebo fosforu obsahujících kyslík, v každém jednotlivém případě počítáno na celkovou hmotnost katalyzátoru. Jelikož chemická forma těchto sloučenin obsahující síru nebo fosfor, ve které jsou v připravovaném katalyzátoru přítomny, není ve všech podrobnostech zcela známá, obsah těchto skupin v katalyzátoru je počítán dohromady jako SO_4 nebo PO_4.

Pro přípravu těchto katalyzátorů jsou zpravidla používány jako výchozí materiály hydroxidy příslušných komponent nosiče. Pokud jsou tyto hydroxidy obchodně dostupné, používají se pro přípravu těchto oxidových nosičů hydroxidy získané na trhu. Výhodně se však dají připravit oxidové nosiče pomocí čerstvě vysrážených hydroxidů, které se po vysrážení obvykle suší při teplotě 20 až 350 °C, výhodně při teplotě 50 až 150 °C, mimořádně výhodně při teplotě 100 až 120 °C při atmosférickém tlaku nebo při sníženém tlaku.

Obecně se používají jako výchozí sloučeniny pro přípravu těchto hydroxidů ve vodě rozpustné nebo hydrolyzovatelné soli prvků, ze kterých se nosič skládá, například jejich halogenidy, výhodně jejich dusičnany nebo karboxyláty, zejména jejich acetáty. Výhodnými výchozími sloučeninami pro srážení příslušných hydroxidů jsou např. zirkonylchlorid, dusičnan zirkonylu, titanylchlorid, dusičnan titanylu, dusičnan yttritý, octan yttritý, dusičnan hlinitý, octan hlinitý, dusičnan železitý, halogenidy čtyřmocného cínu, zejména chlorid cíničitý, dusičnan zinečnatý nebo octan zinečnatý. Odpovídající hydroxidy se srazí z roztoku příslušných solí výhodně pomocí vodného roztoku amoniaku. Alternativně lze získat hydroxidy přidáním zředěné nebo koncentrované kyseliny, například kyseliny octové, do hydroxo–komplexů rozpustných ve vodě a obsahujících příslušný kov, čímž se srazí odpovídající hydroxid. Je také možno získat hydroxidy hydrolýzou organokovových sloučenin, například alkoholátů nebo příslušných kovů, jako je zirkoniumtetraethylát, zirkoniumtetraisopropylát, titaniumtetramethylát, titaniumtetraisopropylát, atd.

Obecně je možno uvést, že se postup provádí obvykle tak, že v průběhu srážení těchto hydroxidů se tvoří gelovitá sraženina, která po vysušení poskytuje rentgenograficky amorfní prášek. Je možné, že tyto rentgenograficky amorfní sraženiny jsou tvořeny nejen hydroxidy příslušných kovů, ale také velkým množstvím jiných sloučenin obsahujících hydroxylové skupiny. Takovými sloučeninami mohou být například hydratované oxidy, polymerní ve vodě nerozpustné hydroxo–komplexy atd. Nicméně přestože exaktní chemická struktura těchto sraženin nemůže být přesně stanovena, pro účely tohoto popisu se bude zjednodušeně předpokládat, jakoby to byly hydroxidy příslušných kovů. Pro účely tohoto popisu je tedy termín „hydroxidy“ v podstatě definován tak, že znamená sraženiny obsahující hydroxylové skupiny získané shora naznačenými srážecími postupy.

Pokud se jako nosič používá oxid křemičitý, je výchozím materiálem, který se používá pro přípravu katalyzátorů, které mohou být používány podle vynálezu, výhodně oxid křemičitý připravený čerstvě srážením, který lze získat například okyselením roztoku vodního skla a který se výhodně před procesem suší, jak je popsáno shora pro hydroxidové sraženiny.

Na tyto hydroxidy nosičových komponent nebo oxid křemičitý, které byly připraveny shora uvedeným způsobem a jsou také uváděny jako nosičové prekurzory v tomto popisu, se nanášejí prekurzory katalyticky účinných sloučenin molybdenu a/nebo wolframu obsahujících kyslík, přičemž toto nanášení se s výhodou provádí impregnací vodnými roztoky těchto prekurzorových sloučenin. Tak například ve vodě rozpustné wolframany (soli kyseliny vzorce H_2WO_4), vytvořené například rozpuštěním oxidu wolframového ve vodném amoniaku, to znamená monowolframany a izopolywolframany získané z těchto látek okyselením, například parawolframany nebo metawolframany, a ve vodě rozpustné soli kyseliny molybdenové (H_2MoO_4) se získají například nerozpuštěním oxidu molybdenového ve vodném roztoku amoniaku a okyselením se z něj vytvoří izopolymolybdenany, zejména metamolybdenany a paramolybdenany. Tyto vzniklé produkty lze pak použít jako ve vodě rozpustné prekurzorové sloučeniny katalyticky účinných sloučenin na bázi wolframu nebo molybdenu obsahujících kyslík. Výhodně se přidávají k hydroxidům složek nosiče nebo k oxidu křemičitému postupem impregnace amonné soli těchto wolframových a molybdenových kyselin. Co se týká názvosloví, kompozice a přípravky na bázi molybdenátů a izopolymolybdenátů, wolframanů a izopolywolframanů odkazuje se na publikaci Römpps a Chemie-Lexikon, 8th ed., Volume 74, str. 2659-2660, Francksche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1985, Römpps Chemie-Lexikon, 8th edition, Volume 6, str. 4641-4644, Stuttgart 1985 a Comprehensive Inorganic Chemistry, 1st edition, Vol. 3, str. 738-741 a 766-768, Pergamon Press, New York, 1973. Místo shora uvedených prekurzorů sloučenin molybdenu a wolframu, katalyticky účinných při postupu podle vynálezu, je také možno použít pro aplikaci molybdenu nebo wolframu na hydroxidy, to znamená na prekurzory nosiče s obsahem hydroxylových skupin, heteropolykyseliny molybdenu a wolframu, jako je 12–wolframanokřemičitá kyselina ($H_4[Si\{W_{12}O_{40}\}].26H_2O$) nebo 12–molybdenanokřemičitá kyselina, nebo jejich ve vodě rozpustné soli, výhodně jejich amonné soli. Hydroxidy konkrétních použitých komponent nosiče se impregnují tímto způsobem a impregnovaný oxid křemičitý se suší obvykle při teplotě 80 až 350 °C, výhodně při teplotě 90 až 150 °C při atmosférickém tlaku nebo při sníženém tlaku.

Je také možno zavést uvedené prekurzorové sloučeniny katalyticky aktivních sloučenin molybdenu nebo wolframu obsahující kyslík do následně získaného katalyzátoru řádným promísením s jedním nebo více uvedenými hydroxidy. Kalcinace prekurzorů nosiče, který byl připraven tímto způsobem s cílem získat katalyzátor použitelný v postupu podle vynálezu, se provádí stejným způsobem jako u prekurzorů nosiče impregnovaných těmito prekurzorovými sloučeninami. Pro přípravu těchto katalyzátorů, které je možno použít podle vynálezu se ovšem používá výhodně impregnační metoda.

Prekurzory katalyzátorů impregnované a sušené popsaným způsobem se převádějí na výsledné katalyzátory kalcinací za přítomnosti vzduchu při teplotě od 500 do 1000 °C, výhodně při teplotě od 550 až 900 °C, mimořádně výhodně při teplotách 600 až 800 °C. V průběhu kalcinace se hydroxidy nosičových složek a oxid křemičitý převádějí na oxidy nosiče a prekurzory katalyticky účinných molybdenových a wolframových sloučenin obsahujících kyslík, aplikované na uvedený nosič impregnací, se převádějí na katalyticky účinné komponenty. Kalcinace prováděná při těchto vysokých teplotách je nutná pro dosažení vysoké konverze a tím i vysokého výtěžku na jednotku objemu reaktoru za jednotku času při THF–polymeraci. Při nižších kalcinačních teplotách se získají katalyzátory, na nichž se také může uskutečnit THF polymerace, ale pouze při neekonomicky nízké konverzi. Pomocí IR metod testování katalyzátorů připravených tímto způsobem (Yinyan a kol., Rare Metals 11 (1992), 185), lze dojít k závěru, že například v případě nanesených katalyzátorů na bázi oxidu zirkoničitého dopovaného wolframem, kdy prekurzorovou sloučeninou je katalyticky aktivní wolframová sloučenina obsahující kyslík, přičemž tento prekurzor se aplikoval na hydroxid zirkoničitý impregnací, vznikne při použití vysokých kalcinačních teplot chemická vazba s hydroxylovými skupinami prekurzoru nosiče, čímž se

připraví katalyticky aktivní wolframová sloučenina obsahující kyslík, která je z hlediska chemické struktury a chemické aktivity podstatně odlišná, zejména po stránce katalytických vlastností, od wolframových sloučenin s obsahem kyslíku běžným způsobem absorbovaných na nosiči tvořeném oxidem zirkoničitým. Tato situace se také předpokládá v případě katalyzátorů na nosičích obsahujících molybden, které je možno použít podle vynálezu.

Jak bylo uvedeno shora, katalyzátory na nosičích, které kromě sloučenin molybdenu a/nebo wolframu jsou navíc dopovány sloučeninami obsahujícími síru a/nebo fosfor, je možno rovněž výhodně použít v postupu podle vynálezu. Tyto katalyzátory se připravují způsobem podobným tomu, který je popsaný shora pro katalyzátory obsahující samotné molybdenové a/nebo wolframové sloučeniny, přičemž sloučeniny obsahující síru a/nebo fosfor se dodatečně aplikují impregnací na hydroxidy nosičových komponent, připravené podobným způsobem, nebo na oxid křemičitý. Sloučeniny obsahující síru a/nebo fosfor se mohou na nosič aplikovat simultánně s aplikací komponent molybdenu a nebo wolframu ve formě vhodné sloučeniny nebo může být tato aplikace provedena potom. Komponenty obsahující síru a/nebo fosfor se výhodně připraví impregnací hydroxidů složek nosiče nebo oxidu křemičitého vodným roztokem sloučeniny obsahující síranové nebo fosfátové skupiny, například kyseliny sírové nebo kyseliny fosforečné. Pro impregnaci je možno rovněž výhodně použít roztoky ve vodě rozpustných síranů nebo fosforečnanů, přičemž sírany amonné a fosforečnany amonné jsou mimořádně výhodné. Další metodou pro aplikaci prekurzorových sloučenin obsahujících fosfor spolu s prekurzorovými sloučeninami obsahujícími wolfram nebo molybden na hydroxidový prekurzor nosiče, je zpracování prekurzorů hydroxidového nosiče heteropolykyselinami obsahujícími fosfor metodami popsanými výše. Příklady takovýchto heteropolykyselin jsou 12–wolframfosforečná kyselina ($H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$) a 12–molybdenfosforečná kyselina ($H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$). Heteropolykyseliny molybdenu nebo wolframu spolu s organickými kyselinami fosforu například fosfonovými kyselinami, představují další variantu, která může být pro tento účel použita. Uvedené heteropolykyseliny mohou být pro tento účel použity ve formě solí, a to výhodně jako soli amonné.

V průběhu kalcinace za shora uvedených podmínek se heterokyseliny rozkládají na katalyticky účinné sloučeniny molybdenu nebo wolframu obsahující kyslík.

Některé z katalyzátorů, které se dají použít podle vynálezu jsou známé, přičemž jejich příprava je popsána například v JP-A-288339/1989, JP-A-293375/1993, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1989) 1295 a v Rare Metals 71 (1992, str. 185). Tyto katalyzátory se nyní používají přednostně pouze při petrochemických procesech, například jako katalyzátory pro alkylace, izomerace a podobně, krakování uhlovodíků, to znamená procesů, které nemají vztah k postupu podle vynálezu.

Kromě shora zmíněného oxidu zirkoničitého s obsahem wolframu a molybdenu se může také použít oxid zirkoničitý dopovaný síranem. Vlastnosti a příprava oxidu zirkoničitého dopovaného síranem jsou popsány, např. v publikaci M. Hino a K. Arata, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1980), str. 851.

Jako katalyzátory pro polymeraci se mohou při postupu podle vynálezu použít také bělicí hlinky. V mineralogické terminologii jde o směsné zeminy nebo Fuellerovy hlinky, náležející do třídy montmorillonitů. Tyto hlinky jsou hydratovanými hydrosilikáty hliníku, které se vyskytují v přírodě, a které obvykle mají některé hlinité ionty zaměněné železem, hořčíkem nebo jiným alkalickým kovem nebo kovem alkalické zeminy. Poměr oxidu křemičitého k oxidům dvojmocných nebo trojmocných kovů v těchto minerálech je obecně 4 : 1. Obchodní produkty, které se obecně aktivují působením kyselin a mají obsah vody od 4 do 8 % hmotnostních, počítáno na celkovou hmotnost, jsou v širokém měřítku používány při rafinaci jedlých olejů, tuků a minerálních olejů a jako absorbenty a plnidla.

Bělicí zeminy, které jsou k dispozici pod obchodním označením Tonsil^R typů K10, KSF–O, KO a KS od Süd–Chemie AG, Mnichov, jsou pro předmětný postup mimořádně výhodné.

Při tomto postupu podle vynálezu je možno také použít jako polymerační katalyzátory zeolity. Zeolity, tak jak jsou definovány, představují třídu aluminosilikátů (hlinitokřemičitanů), které mají chemickou strukturu tvořící třírozměrné sítě s definovanými póry a kanály v krystalu. V závislosti na složení, zejména poměru $SiO_2 : Al_2O_3$ (molárně) a jejich krystalické struktuře, která je určena nejen určitým poměrem atomů, ale také způsobem přípravy zeolitu, existují mezi různými typy zeolitů odlišnosti, které jsou někdy vyjádřeny pojmenováním ve vztahu v přírodě se vyskytujícím zeolitovým materiálům o podobném složení a struktuře například faujasity, mordenity nebo klinoptilolity, nebo jsou zeolity označované akronymy, které nemají žádné specifické analogy v přírodě, což je používáno pro synteticky připravované zeolity, nebo pokud zeolit tvoří strukturální skupinu v přírodě se vyskytujících zeolitů, používá se toto označení pro danou skupinu zeolitů, tak například Y a X zeolity náleží k typu faujasitů nebo zeolitů, které mají pentasilovou strukturu, jako např. ZSM–5, ZSM–11 nebo ZBM–10. Sumární chemické složení zeolitů, jejich trojrozměrná a chemická struktura a způsoby jejich přípravy je možno nalézt například v publikaci D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974.

Zeolity, které jsou vhodné pro postup podle vynálezu, mají molární poměr SiO_2/Al_2O_3 od 4 : 1 do 100 : 1, výhodně od 6 : 1 do 90 : 1, zejména výhodně od 10 : 1 do 80 : 1. Primární krystality těchto zeolitů mají velikost částic do 0,5 μm, výhodně do 0,1 μm, zejména výhodně do 0,05 μm.

Tyto zeolity, které se mohou použít jako polymerační katalyzátory při tomto postupu, se používají v H formě. V této formě jsou v zeolitu přítomny acidické OH skupiny. Jestliže nejsou zeolity získány při jejich přípravě v H formě, lze je snadno převést na katalyticky aktivní H formu například působením minerálních kyselin, jako je například kyselina chlorovodíková, kyselina sírová nebo kyselina fosforečná, nebo tepelným zpracováním vhodného prekurzoru zeolitu, který obsahuje například amoniové ionty, například zahříváním na teplotu 450 až 600 °C, výhodně 500 až 550 °C.

Všechny zeolity, které splňují shora uvedené požadavky, se mohou používat jako polymerační katalyzátory v postupu podle vynálezu. Příklady těchto zeolitů jsou zeolity skupiny mordenitu a zeolity skupiny faujasitu, zejména syntetické X a Y zeolity. Lze také použít hlinitofosforečnany nebo křemičitohlinitofosforečnany, které mají zeolitovou strukturu.

Zeolity, které mají pentasilovou strukturu, například ZSM–5, ZSM–11 a ZBM–10 zeolity, jsou mimořádně výhodné pro použití v tomto postupu podle vynálezu. Mezi tyto zeolity skupiny pentasilu, které mají zejména výhodné vlastnosti, patří zeolity, které byly připraveny takovým způsobem, že jsou v podstatě prosté sloučenin alkalických kovů, to znamená, že jejich obsah alkalických kovů je všeobecně menší než 50 ppm hmotnostních. Příprava zeolitu ZBM–10 prostých alkalických kovů je popsáno v EP–A–0007081 a způsob přípravy ZSM–5 zeolitů, v podstatě prostých alkalických kovů, je popsán v publikaci Müllerem a kol. Occelli, Robson (vydavatelé), Zeolite Synthesis, A.C.S. Symp. Series 398 (1989), str. 346. Zeolity připravené těmito metodami jsou přítomny v H formě po tepelném zpracování, například po zahřátí na teplotu od 500 do 600 °C.

Kromě zeolitů je možno jako polymeračních katalyzátorů použít také polymerů s obsahem α–fluorsulfonové kyseliny. Perfluorované polymery, které obsahují α–fluorsulfonové kyseliny tohoto typu, jsou běžně na trhu k dispozici, přičemž je možno je získat například pod označením Nafion^R od firmy E.I. du Pont de Nemours and Company. Tyto obchodní produkty jsou jako konkrétní sloučeniny pro toto použití výhodné.

Katalyzátory, kterých se používá podle vynálezu, mohou být použity ve formě prášku, například pokud se tento postup provádí v suspenzi, nebo výhodně ve formě tvarovaných tělísek, například jako válcové, kulovité, kroužkovité nebo spirálovité nebo sedlovité částečky, zejména při uspořádání katalyzátoru na pevném loži, což je výhodné uspořádání v případě, že se používají reaktory s uzavřeným okruhem nebo pokud je prováděn postup kontinuálně.

V principu lze jako monomer použít libovolný požadovaný THF. Ve výhodném provedení se používá běžně obchodně dostupný THF nebo předčištěný THF pomocí kyselého čištění (EPA 0003112) nebo destilací.

Podle vynálezu se používá jako telogen but–2–in–1,4–diol, což je látka, která působí jako činidlo pro zakončování řetězce při polymerační reakci.

Telogen se výhodně přidává do polymerační reakce ve formě roztoku v THF. Jelikož telogen ukončuje polymeraci, je možno proměnlivým množstvím použitého telogenu kontrolovat výslednou střední molekulovou hmotnost nenasyceného PTHF kopolymeru, který při této reakci vzniká. Větší množství telogenu přítomné v reakční směsi má za následek nižší střední molekulovou hmotnost nenasyceného PTHF kopolymeru. V závislosti na obsahu telogenu v polymerační směsi je možno tímto kontrolovaným způsobem připravit odpovídající PTHF kopolymery o střední molekulové hmotnosti od 250 do 10 000. Tento způsob je výhodně použitelný pro přípravu příslušných PTHF kopolymerů se střední molekulovou hmotností 500 až 5000, zejména výhodně v rozmezí od 650 do 3500. Pro tento účel se přidává telogen v množstvích od 0,04 do 17 molárních procent, výhodně od 0,2 do 8, zejména výhodně od 0,4 do 4 molárních procent, vztaženo na množství použitého THF.

Polymerace se obecně provádí při teplotách v rozmezí od 0 do 100 °C, výhodně 25 °C do teploty varu THF. Tlak, který se používá, není zpravidla příliš podstatný pro výsledek polymerace a tak se postup provádí při atmosférickém tlaku nebo při autogenním tlaku polymeračního systému.

Za účelem odstranění tvorby etherperoxidů se polymerace výhodně provádí v atmosféře inertního plynu. Inertními plyny, kterých se pro tento účel používá, mohou být například dusík, vodík, oxid uhličitý nebo vzácné plyny, přičemž dusík je v tomto případě nejvýhodnější.

Polymeraci je možno provádět vsázkovým způsobem nebo kontinuálně, přičemž kontinuální postup je obecně z ekonomických důvodů výhodnější.

Při vsázkovém způsobu se obecně nechají reagovat reakční složky THF a but–2–in–1,4–diol s katalyzátorem v promíchávaném nebo reaktoru s recyklem při vhodné teplotě, dokud se nedosáhne požadované konverze THF. Reakční doba může být od 0,3 do 40 hodin, výhodně od 1 do 30 hodin, v závislosti na množství přidaného katalyzátoru. K provedení polymerace se přidává katalyzátor obecně v množství od 1 do 90 % hmotnostních, výhodně od 4 do 70 %, zejména výhodně od 8 do 60 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost použitého THF.

Při provádění tohoto postupu vsázkovým způsobem se reakční směs odděluje od katalyzátoru, který je s ní promíchán, výhodně filtrací, dekantací nebo odstředěním.

Získaná polymerační směs, zbavená katalyzátoru, se obvykle zpracovává destilací, nezreagovaný THF se výhodně oddestiluje v prvním stupni a ve druhém čisticím stupni se odděluje nízkomolekulární PTHF v případě potřeby od polymeru destilací za sníženého tlaku, přičemž se může recyklovat zpět do polymerační reakce. Alternativně se mohou těkavé oligomery THF depolymerovat, například metodou podle DE-A-3042960, a recyklovat do reakce v této podobě.

Ve výhodném provedení se konverze kopolymerů obsahujících C–C trojné vazby a obsahující THF a but–2–in–1,4–diol na PTHF provádí katalytickou hydrogenací.

Při této hydrogenaci se kopolymery obsahující C–C trojné vazby a vodík nechávají reagovat za přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru obecně při tlaku v rozmezí od 0,1 do 30 MPa (1 až 300 barů), výhodně 2 až 25 MPa (20 až 250 barů), zejména 4 až 20 MPa (40 až 200 barů) a při teplotě 20 až 300 °C, výhodně 60 až 200 °C a mimořádně výhodně 100 až 160 °C, čímž vznikne požadovaný polyoxytetramethylenglykol.

Hydrogenace je možno provádět bez rozpouštědla nebo výhodně za přítomnosti rozpouštědla, které je inertní při reakčních podmínkách. Takováto rozpouštědla jsou například ethery, jako tetrahydrofuran, methyl–terc.–butylether, nebo di–n–butylether, alkoholy jako je methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol nebo terc.–butanol, uhlovodíky, jako je n–hexan, n–heptan nebo n–oktan a N–alkyllaktamy, mezi které patří například N–methylpyrrolidon nebo N–oktylpyrrolidon. Výhodným rozpouštědlem je tetrahydrofuran. Zreagované polymerační směsi, které se získají po polymeraci, se zbavují katalyzátoru a s výhodou se dále hydrogenují.

Obecně lze používat všechny katalyzátory, které jsou vhodné pro hydrogenaci C–C trojné vazby. Hydrogenační katalyzátory, které se rozpouštějí v reakční směsi na homogenní roztok jsou popsány například v publikaci Houben–Weyl, Methoden der Organischen Chemie, svazek IV/1c, str. 16 až 26. Tyto katalyzátory mohou být použity pro účely vynálezu.

Nicméně, výhodné je použít hydrogenačních heterogenních katalyzátorů, to znamená hydrogenačních katalyzátorů, které jsou v podstatě nerozpustné v reakční směsi. V principu lze použít prakticky všechny heterogenní hydrogenační katalyzátory, které se používají pro hydrogenaci C–C dvojných vazeb kopolymerů na C–C jednoduché vazby. Mezi těmito katalyzátory jsou výhodné katalyzátory obsahující jeden nebo více prvků ze skupiny Ib, VIIb a VIIIb periodické tabulky prvků, zejména nikl, měď a nebo palladium.

Kromě těchto sloučenin a v případě potřeby nosiče mohou tyto katalyzátory obsahovat jeden nebo více prvků jako například chrom, wolfram, molybden, mangan a/nebo rhenium. V závislosti na přípravě mohou obsahovat tyto katalyzátory také sloučeniny fosforu, například fosforečnany.

Při provádění tohoto postupu je možno použít heterogenní hydrogenační katalyzátory, které sestávají z kovů v aktivované jemně rozmělněné formě a které mají velkou povrchovou plochu, jako je například Raneyův nikl, Raneyova měď nebo palladiová houba.

Při provádění tohoto postupu je možno rovněž použít vysrážené katalyzátory. Tyto katalyzátory je možno připravit vysrážením jejich katalyticky aktivních komponent z roztoků jejich solí, zejména z roztoků jejich dusičnanů a/nebo acetátů, například přidáváním roztoku hydroxidu alkalického kovu a/nebo kovu alkalické zeminy a/nebo uhličitanu, jako například částečně rozpustné hydroxidy, hydratované oxidy, zásadité soli nebo uhličitany. Po vysrážení se získané sraženiny suší a poté převádějí na příslušné oxidy, směsné oxidy a/nebo oxidy s různým mocenstvím současně přítomné ve směsi, kalcinací obvykle při teplotě 300 až 700 °C, výhodně při teplotě 400 až 600 °C. Získané produkty se redukují působením vodíku nebo plynu s jeho obsahem, zpravidla při teplotě 100 až 700 °C, zejména při teplotě 150 až 400 °C na odpovídající kovy a/nebo sloučeniny obsahující kyslík, v nichž je příslušný kov v nižším oxidačním stupni, načež jsou převáděny na účinnou, katalyticky aktivní formu. Zpravidla se redukce ukončí tehdy, když se už netvoří žádná voda.

Při přípravě vysrážených katalyzátorů, které obsahují nosič, se může provádět srážení katalyticky aktivních složek za přítomnosti příslušného nosiče. Katalyticky aktivní složky se však mohou výhodně také vysrážet současně s nosičem z roztoků příslušných solí.

Kromě toho se k provádění tohoto postupu mohou použít jako heterogenní hydrogenační katalyzátory, katalyzátory na nosičích, které se připravují běžným způsobem a které obsahují jeden nebo více shora zmíněných katalyticky účinných prvků. Tyto nanesené katalyzátory se výhodně připraví impregnací nosiče roztokem soli kovu příslušného prvku, načež následuje sušení a kalcinace, obecně při teplotě 300 až 700 °C výhodně 400 až 600 °C a redukce v proudu plynu s obsahem vodíku. Impregnovaný nosič se obvykle suší při teplotách 20 °C až 200 °C, výhodně 50 °C až 150 °C, při atmosférickém nebo sníženém tlaku. Vyšší sušicí teploty se mohou také občas používat. Redukce katalyticky účinných složek katalyzátoru se provádí obvykle za podmínek uvedených shora pro srážené katalyzátory.

Jako nosiče se mohou používat obvykle oxidy kovů alkalických zemin, hliníku a oxidy titanu, oxid zirkoničitý, oxid křemičitý, křemelina, silikagel, aluminy, křemičitany, jako například hořečnatokřemičitany nebo hlinitokřemičitany, síran barnatý nebo aktivní uhlík. Výhodnými nosiči jsou oxid zirkoničitý, alumina, oxid křemičitý a aktivní uhlík. Je samozřejmě také možné používat směsi několika nosičů.

Mezi hydrogenační katalyzátory, které se s výhodou používají při tomto postupu podle vynálezu, je možno zahrnout Raneyův nikl, Raneyovu měď, palladiovou houbu, impregnované katalyzátory na nosičích, jako je palladium na aktivním uhlíku, palladium na alumině, palladium na oxidu křemičitém (silika), palladium na oxidu vápenatém, palladium na síranu barnatém, nikl na alumině, nikl na oxidu křemičitém (silika), nikl na oxidu zirkoničitém, nikl na oxidu titaničitém, nikl na aktivním uhlí, měď na alumině, měď na oxidu křemičitém (silika), měď na oxidu zirkoničitém, měď na oxidu titaničitém, měď na aktivním uhlí nebo nikl a měď na oxidu křemičitém (silika) a srážené katalyzátory, jako je Ni/Cu na oxidu zirkoničitém, Ni/Cu na alumině nebo Ni/Cu na oxidu titaničitém.

Při hydrogenačním procesu pro přípravu polytetrahydrofuranu se výhodně může použít Raneyův nikl, shora uvedené palladiové katalyzátory na nosičích, zejména palladium na alumině nebo palladium na nosiči obsahujícím aluminu a oxid vápenatý, a nikl a měď na vysráženém katalyzátoru na nosiči, zejména nikl a měď na oxidu zirkoničitém.

Palladiové katalyzátory na nosičích, které přicházejí v úvahu při provádění postupu podle vynálezu, obsahují obvykle 0,2 až 10 % hmotnostních palladia, výhodně 0,5 až 5 % hmotnostních, počítáno jako Pd na celkovou hmotnost katalyzátoru. Nosič na bázi alumina/vápník může obecně obsahovat, v případě že účinným katalyzátorem je palladium, do 50 % hmotnostních oxidu vápenatého, výhodně do 30 % hmotnostních oxidu vápenatého, vztaženo na hmotnost nosiče.

Dále jsou výhodnými katalyzátory na nosiči nikl a měď na oxidu křemičitém (silika), s obsahem niklu obvykle od 5 do 40 % hmotnostních, výhodně od 10 do 30 % hmotnostních, počítáno jako NiO, s obsahem mědi obvykle od 1 do 15 % hmotnostních, výhodně od 5 do 10 % hmotnostních, počítáno jako CuO, a obsah SiO_2 je obvykle od 10 do 9 % hmotnostních, výhodně od 30 do 80 % hmotnostních, počítáno vždy na celkovou hmotnost neredukovaného oxidového katalyzátoru. Tyto katalyzátory mohou přídavně také obsahovat od 0,1 do 5 % hmotnostních manganu, počítáno jako Mn_3O_4, od 0,1 do 5 % hmotnostních fosforu, počítáno jako H_3PO_4, vztaženo vždy na celkovou hmotnost neredukovaného oxidového katalyzátoru. Pochopitelně shora zmíněné složení katalyzátorů je vyjádřeno tak, že suma všech komponent vyjádřených v procentech, činí 100 % hmotnostních těchto komponent v katalyzátoru. Tyto katalyzátory se výhodně připravují impregnací tělísek oxidu křemičitého roztoky solí katalyticky účinných komponent, například roztoky jejich dusičnanů, octanů nebo síranů, následným sušením impregnovaných nosičů při teplotě 20 až 200 °C, výhodně při teplotě 100 až 150 °C za atmosférického nebo sníženého tlaku, kalcinací při teplotách 400 až 600 °C, výhodně 500 až 600 °C a redukcí plynem s obsahem vodíku. Tyto katalyzátory jsou popsány například v evropském patentu EP-A-293433.

Srážené katalyzátory obsahující nikl a měď na oxidu zirkoničitém mohou obsahovat obvykle od 20 do 70 % hmotnostních niklu, výhodně od 40 do 60 % hmotnostních niklu, počítáno jako NiO, obecně 5 až 40 % hmotnostních mědi, výhodně 10 až 35 % hmotnostních mědi, počítáno jako CuO, a obecně od 25 do 45 % hmotnostních oxidu zirkoničitého, vztaženo vždy na celkovou hmotnost neredukovaného oxidového katalyzátoru. Kromě toho mohou tyto katalyzátory obsahovat 0,1 až 5 % hmotnostních molybdenu, počítáno jako MoO_3 vztaženo na celkovou hmotnost nezredukovaného oxidového katalyzátoru. Takovéto katalyzátory včetně postupů jejich přípravy, jsou popsány v americkém patentu US 5 037 793.

Srážené katalyzátory, stejně jako katalyzátory na nosičích, mohou být také aktivovány in situ v reakční směsi vodíkem, který je zde přítomen. Ve výhodném provedení podle vynálezu se však katalyzátory redukují vodíkem při teplotách 20 až 300 °C, výhodně 80 až 250 °C, před jejich použitím.

Hydrogenační stupeň tohoto postupu se může provádět buď kontinuálně nebo vsázkovým způsobem. Při kontinuálním způsobu lze používat například trubkové reaktory, ve kterých je katalyzátor výhodně uspořádán v podobě pevného lože, přes které může reakční směs procházet, dále v kapalné fázi nebo může být katalyzátor uspořádán jako zkrápěná vrstva. Při vsázkovém postupu je možno použít jakékoliv reaktory s jednoduchým promícháváním nebo výhodně lze použít reaktor pracující v uzavřeném okruhu. Pokud se používají takovéto reaktory, katalyzátor se výhodně používá v podobě pevného lože. Hydrogenace se při tomto postupu dá výhodně provádět v kapalné fázi.

Hydrogenační produkt, polytetrahydrofuran (PTHF) se obecně odděluje ze získané hydrogenační směsi obvyklým způsobem, například destilací rozpouštědla obsaženého v hydrogenační směsi a ostatních nízkomolekulárních sloučenin, které jsou přítomny.

Při provádění tohoto postupu je možno získat polytetrahydrofuran, který má velmi nízké číslo zbarvení ve velmi vysokých výtěžcích z jednotky reaktoru za jednotku času a při jednoduchém způsobu odstraňování katalyzátoru. Zároveň má tento polytetrahydrofuran připravený podle vynálezu molekulovou hmotnost v rozmezí 500 až 3500, což je rozmezí, které je průmyslově využitelné.

Podle dalšího případného provedení se trojné vazby, přítomné v kopolymerech THF a but–2–in–1,4–diolu, převádějí na dvojné vazby parciální hydrogenací, přičemž vzniká polymer, který odpovídá svou chemickou strukturou THF/but–2–in–1,4–diol kopolymeru. Takovéto kopolymery se používají například jako diolové komponenty při přípravě polyuretanů a polyesterů odolných proti záření.

Katalyzátory, uvedené shora pro hydrogenaci trojných vazeb na jednoduché vazby, se mohou použít pro hydrogenaci trojných vazeb na dvojné vazby, přičemž obecně je třeba zajistit, aby množství vodíku, které se použije pro parciální hydrogenaci, nepřesáhlo stechiometrické množství, které je přesně nutné pro parciální hydrogenaci trojných vazeb na dvojné vazby.

Parciální hydrogenace trojných vazeb na dvojné vazby se výhodně provádí pomocí částečně nasycených hydrogenačních katalyzátorů, například za použití Lindlarova palladia, které se mohou připravit impregnací nosiče, například uhličitanu vápenatého, sloučeninou palladia rozpustnou ve vodě, například $Pd(NO_3)_2$, redukcí nanesené palladiové sloučeniny, například vodíkem, čímž vznikne kovové palladium, a následným částečným otrávením výsledného palladia na nosiči sloučeninou olova, například octanem olovnatým. Takovéto Lindlarovy katalyzátory jsou běžně obchodně k dispozici.

Další výhodné parciálně otrávené palladiové katalyzátory jsou popsány v německé patentové přihlášce DE 43 33 293. Tyto katalyzátory je možno připravit postupným ukládáním nejprve palladia a potom olova a/nebo kadmia v plynné fázi na tkaný kovový materiál nebo kovovou fólii.

Parciální hydrogenace trojných vazeb kopolymerů tetrahydrofuran/but–2–in–1,4–diol se provádí obvykle při teplotě 0 až 100 °C, výhodně při teplotě 0 až 50 °C a zejména výhodně při teplotě 10 až 30 °C a při tlaku 0,1 až 5 MPa (1 až 50 barů), výhodně 0,1 až 0,5 MPa (1 až 5 barů), zejména výhodně při 0,2 až 0,3 MPa (2 až 3 bary). Vodík se s výhodou používá ve stechiometrickém množství, nutném pro parciální hydrogenaci trojných vazeb. Pokud není požadována hydrogenace všech trojných vazeb na dvojné vazby, může se vodík také přivádět v množství, které je menší než množství stechiometrické. Hydrogenaci lze provádět vsázkovým způsobem, například

v promíchávaných nádobách s použitím suspenze katalyzátoru nebo kontinuálně, například v trubkových reaktorech s pevným ložem katalyzátoru.

Příklady provedení vynálezu

Příklady, které následují, jsou určeny pouze k bližšímu ilustrování vynálezu a představují výhodná provedení, která rozsah vynálezu nijak neomezují.

Příprava katalyzátorů

Katalyzátor A:

Jako katalyzátor A byla použita práškovitá bělicí hlinka K10 (kyselinou zpracovaný montmorillonit od Süd-Chemie), která byla navíc kalcinovaná 2 hodiny při teplotě 350 °C.

Katalyzátor B:

Jako výchozí materiál pro katalyzátor B byla použita bělici hlinka K10 v práškové formě od Süd-Chemie, přičemž tento materiál byl tvarován na extrudáty o velikosti 2,5 milimetru, které byly potom kalcinovány při 350 °C.

Katalyzátor C:

Katalyzátor C byl připraven přidáním 2600 gramů hydroxidu zirkoničitého k 2260 gramům roztoku MoO_3 o koncentraci 26,5 % hmotnostních v 12 % amoniaku. Tato směs byla míchána 30 minut a pak sušena 16 hodin při teplotě 120 °C. Vysušený materiál byl smísen se 40 gramy 75 % kyseliny fosforečné a 1,4 litru vody, přičemž doba mísení byla 30 minut. Poté bylo prováděno sušení získané směsi po dobu 2 hodin při teplotě 120 °C. Vzniklý prášek byl proséván a pak peletizován, přičemž získané pelety byly pak kalcinovány při teplotě 600 °C po dobu 2 hodin. Katalyzátor získaný tímto postupem měl obsah molybdenu 20 % hmotnostních, počítáno jako oxid molybdenitý, a obsah fosforu 1 % hmotnostní, počítáno jako PO_4, přičemž se při výpočtu procent bere za základ celková hmotnost katalyzátoru.

Katalyzátor D:

Katalyzátor D byl připraven přidáním 2600 gramů hydroxidu zirkoničitého k roztoku obsahujícího 640 gramů kyseliny wolframové (H_2WO_4) ve 3470 gramech 25 % roztoku amoniaku. Tato směs byla mísena po dobu 30 minut a pak sušena 2 hodiny při teplotě 120 °C. Vzniklý prášek byl po prosetí peletizován a získané pelety (3 x 3 milimetry) byly pak kalcinované při teplotě 625 °C. Katalyzátor měl obsah wolframu 20 % hmotnostních, počítáno jako oxid wolframový, přičemž za základ se bere celková hmotnost katalyzátoru.

Katalyzátor E:

Katalyzátor E byl připraven přidáním 1600 gramů hydroxidu zirkoničitého k roztoku obsahujícímu 425 gramů kyseliny wolframové a 200 gramů síranu amonného ve 3470 gramech 25 % roztoku amoniaku. Tato směs byla mísena 30 minut a pak sušena 2 hodiny při teplotě 120 °C. Vzniklý prášek byl po prosetí peletizován a získané pelety pak byly kalcinovány při teplotě 850 °C po dobu 2 hodin. Tento katalyzátor měl obsah wolframu 18 % hmotnostních, počítáno jako oxid wolframový, a obsah síry 7 % hmotnostních, počítáno jako SO_4, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Katalyzátor F:

Katalyzátor F byl připraven postupem podle publikace M. Hino a K. Arata, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1980), 851, přičemž byl vysrážen hydroxid zirkoničitý z vodného roztoku dusičnanu zirkonilu přidáním amoniaku. Vysrážený hydroxid zirkoničitý byl sušen při 100 °C, promísen s 1N kyselinou sírovou a pak tvarován na pelety 3 x 3 milimetry. Tyto pelety se sušily při teplotě 100 °C a kalcinovaly při 550 °C po dobu 2 hodin. Tento katalyzátor měl obsah síry 6 % hmotnostních, počítáno jako SO_4, a vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Stanovení kyselosti katalyzátorů

Kyselost katalyzátorů A - F byla stanovena metodou, popsanou v publikaci K. Tanabem Catalysis: Science and Technology (eds J.R. Anderson and M. Bondart), Springer-Verlag, Berlin, 1981, Vo. 2, Chapter 5, str. 235, a dále titrací n–butylaminem při použití Hammetova indikátoru 2–amino–5–azotoluenu (pK_a = + 2,0). Katalyzátory byly sušeny před zpracováním při 200 °C a za sníženého tlaku 1 Pa (0,01 mbar). Rozpouštědlem byl benzen.

Pro stanovení kyselosti určitého katalyzátoru byl tento katalyzátor suspendován v benzenu a tato suspenze byla titrována n–butylaminem za přítomnosti indikátoru. Indikátor má žluté zabarvení ve své zásadité formě a jakmile se adsorbuje na povrch katalyzátoru změní své zabarvení na červené (kyselá forma). Titr n–butylaminu, který je nutný k dosažení žlutého zbarvení indikátoru je měřítkem koncentrace kyselých center acidity (pK_a menší než + 2) katalyzátoru, vyjádřené v mmol/g katalyzátoru nebo miliekvivalent (mval)/g katalyzátoru, a vyjadřuje jeho kyselost.

Stanovení molekulových hmotností

Střední molekulová hmotnost (M_n) kopolymerů THF/butindiol a PTHF, byla stanovena pomocí analýzy koncových skupin ^{1}H–NMR spektroskopií. Hodnota M_n je definována vzorcem, ve kterém c_i znamená koncentrací jednotlivých polymerních částí v polymerní směsi a M_i znamená molekulovou hmotnost jednotlivého polymeru.

$$M_n = \Sigma c_i / \Sigma (c_i / M_i)$$

Kopolymery získané polymerací THF, o složení THF/butindiol, vykazují v přítomnosti but–2–in–1,4–diolu následující ^{1}H–NMR signály (údaje o chemickém posuvu se týkají maxima signálu, rozpouštědlo:
$CDCl_3$): signál a: 4,3 ppm, b: 4,2 ppm, c: 3,6 ppm, d: 3,5 ppm, e: 3,4 ppm, f: 1,6 ppm.

Jak je vidět ze vzorce 1, tyto signály přísluší označeným protonům. Umístění signálů a, c a e byla použita pro stanovení molekulové hmotnosti

$$HO–CH^c_2–CH^f_2–CH^f_2–CH^e_2–O...–O–CH^e_2–CH^f_2–CH^f_2–CH^d_2–O–CH^b_2–C{\equiv}C–CH^a_2–OH \qquad (1)$$

Příklady polymeračních postupů

Vsádková polymerace THF za přítomnosti but–2–in–1, 4–diolu

Příklad 1

V tomto příkladu byl použit katalyzátor A, který měl kyselost (pK_a menší než +2) 0,17 mmol kyselých center/g katalyzátoru, připravený podle popisu uvedeného shora.

Podle tohoto postupu bylo 10 gramů katalyzátoru A ve formě prášku, který byl předem sušen 20 hodin při teplotě 180 °C a tlaku 30 Pa (0,3 mbar) pro odstranění adsorbované vody, přidáno k 20 gramům THF neobsahujícímu peroxidy, který obsahoval 1,6 % hmotnostních but–2–in–1,4–diolu a 30 ppm hmotnostních vody, pod atmosférou argonu, přičemž reakční nádobou byla 100 mililitrová baňka opatřená refluxním chladičem. Suspenze byla promíchávána 20 hodin při teplotě 50 °C. Po této době byla ochlazená reakční směs zfiltrována a práškový katalyzátor byl třikrát promyt 20 gramy THF. Filtráty byly spojeny a odpařeny při 70 °C a 2 kPa (20 mbar) na rotační odparce, a poté byl tento podíl zpracováván po dobu 1 hodiny v baňce při 150 °C a 30 Pa (0,3 mbar). Tímto způsobem bylo získáno 3,8 gramu kopolymeru THF/butindiol jako destilační zbytek, přičemž tento produkt byl bezbarvý a výtěžek činil 19 % počítáno na použitý THF. Kopolymer měl střední molekulovou hmotnost M_n 1850.

Příklady 2 až 6

Příklady 2 až 6 byly prováděny podobným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1, jen byly použity jiné katalyzátory, konkrétně katalyzátory B a F, jejichž příprava je popsána výše. Výsledné střední molekulové hmotnosti M_n kopolymerů THF/butindiol, dosažené výtěžky a kyselosti použitých katalyzátorů, které byly stanoveny titrací podle Hammeta, jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 1

Příklad č.	Katalyzátor	Typ katalyzátoru	Kyselost (pK_a +2) (mmol/g katalyzátoru)	Výtěžek (%)	M_n (^{1}H–NMR)
2	B	Bělicí hlinka	0,07	15,9	2500
3	C	MoO_3–ZrO_2–PO_4	0,10	14,2	720
4	D	WO_3–ZrO_2	0,12	13,2	1700
5	E	WO_3–ZrO_2–SO_4^{2-}	0,12	18,0	1200
6	F	ZrO_2–SO_4^{2-}	0,13	16,8	950

Vsázková polymerace THF za přítomnosti butan–1,4–diolu

Porovnávací příklad 1 (srovnání s příkladem 4)

Stejným způsobem jako v příkladu 1 bylo zahříváno 20 gramů THF, který obsahoval 0,15 % hmotnostních butan–1,4–diolu a 30 ppm vody při 50 °C 20 hodin s 10 gramy katalyzátoru D ve formě pelet 3 x 3 mm, které se předtím sušily 20 hodin při teplotě 180 °C a tlaku 30 Pa (0,3 mbar). Po odstranění katalyzátoru a odpaření filtrátu za sníženého tlaku, jak je popsáno v příkladu 1, byl získán zbytek ve výtěžku pouze 4,1 %, počítáno na použitý THF. Molekulová hmotnost získaného PTHF byla 1700.

Kontinuální polymerace THF za přítomnosti but–2–in–1,4–diolu

Příklad 7

Reaktor s pevným ložem o objemu 250 mililitrů byl pod argonovou atmosférou naplněn 352 gramy (250 ml) ZrO_2/SO_4 katalyzátoru F sušeného 24 hodin při 180 °C a tlaku 30 Pa (0,3 mbar). Do polymeračního zařízení byl přiváděn THF obsahující but–2–in–1,4–diol (1,5 % hmotnostních but–2–in–1,4–diolu). Tato reakční směs byla nejprve čerpána přes katalyzátor 24 hodin při teplotě reaktoru 50 °C. Poté byl přidáván další THF obsahující but–2–in–1,4–diol (1,5 % hmotnostních but–2–in–1,4–diolu) kontinuálně při prostorové rychlosti katalyzátoru 0,04

kilogramu THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu. Poměr recyklace/nástřik byl asi 40 a teplota reaktoru byla 50 °C. Získaná polymerační směs (730 gramů), která byla výsledkem 72 hodinové činnosti reaktoru, byla poté shromážděna. Z této směsi byl nejprve oddestilován nezreagovaný THF a získaný zbytek byl podroben molekulové destilaci při 150 °C a tlaku 30 Pa (0,3 mbar). Výsledný destilační zbytek obsahující 80 gramů THF/butindiolového kopolymeru, jehož složení bylo potvrzeno ^{1}H–NMR spektroskopií, jak je popsáno shora, měl střední molekulovou hmotnost M_n 970. Přibližný výtěžek za dobu 72 hodin, která byla potřebná k provedení reakce, byl 11 %. Výtěžek v přepočtu na jednotku objemu reaktoru za jednotku času byl 4,4 gramu kopolymeru THF/butindiol na jeden litr katalyzátoru za hodinu.

Kontinuální polymerace THF za přítomnosti butan–1,4–diolu

Srovnávací příklad 2 (srovnání s příkladem 7)

Podle tohoto postupu byl rektor o objemu 250 mililitrů s pevným ložem naplněn pod atmosférou argonu 372 gramy (220 ml) MoO_3–ZrO_2 katalyzátoru C, připraveného postupem uvedeným výše, sušeným 24 hodin při teplotě 180 °C a tlaku 30 Pa (0,3 mbar). Do polymeračního zařízení byl pak přiváděn THF obsahující butan–1,4–diol (0,4 % hmotnostních butan–1,4–diolu). Tato reakční směs byla nejprve čerpána přes katalyzátor 24 hodin při teplotě reaktoru 50 °C. Poté byl přiváděn další THF s obsahem butan–1,4–diolu (0,4 % hmotnostních butan–1,4–diolu) při prostorové rychlosti katalyzátoru 0,04 kilogramu THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu. Zreagovaná polymerační směs (725 gramu) získaná za 72 hodin byla dále zpracována způsobem, který je popsán v příkladu 7, oddestilováním nezreagovaného THF a molekulovou destilací. Tímto způsobem bylo získáno 49 gramů PTHF, který podle ^{1}H–NMR spektra měl střední molekulovou hmotnost M_n 980. Výtěžek byl 6,8 %. Výtěžek počítaný na jednotku objemu reaktoru za jednotku času byl 2,5 gramu PTHF 980 na 1 litr katalyzátoru za hodinu.

Kontinuální polymerace THF za přítomnosti but–2–in–1,4–diolu

Příklad 8

Reaktor s pevným ložem o objemu 250 mililitrů byl pod atmosférou argonu naplněn 333 gramy (250 ml) katalyzátoru D na bázi WO_3–ZrO_2 sušeného 24 hodin při teplotě 180 °C a tlaku 30 Pa (0,3 mbar). Polymerační zařízení bylo provozováno tak, že byl přiváděn THF obsahující but–2–in–1,4–diol (0,9 % hmotnostních but–2–in–1,4–diolu), reakční směs byla čerpána přes katalyzátor 24 hodin při reakční teplotě 50 °C, načež byl přidán další THF obsahující but–2–in–1,4–diol (0,9 % hmotnostních but–2–in–1,4–diolu) při prostorové rychlosti katalyzátoru 0,32 kilogramu THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu. Poměr cirkulace/nástřik byl udržován na hodnotě asi 10 a teplota reaktoru byla 50 °C. Získaná polymerační směs (1,9 kg) byla po 24 hodinách reakce zpracována stejným způsobem jako v příkladu 7, oddestilováním nezreagovaného THF a provedením molekulové destilace. Tímto způsobem bylo získáno 185 gramů THF/butindiolového kopolymeru, který podle ^{1}H–NMR spektra, při použití metody popsané výše, měl střední molekulovou hmotnost M_n 2500. Výtěžek byl 10 %. Výtěžek z jednotky prostoru za jednotku času byl 32 gramů kopolymeru THF/butindiol 2500 na 1 litr katalyzátoru za hodinu.

Příklad 9

Kontinuální polymerace THF, popsaná v příkladu 8 a prováděná na katalyzátoru D, byla zopakována při podmínkách stejných s výjimkou koncentrace but–2–in–1,4–diolu v THF, která byla 2,0 % hmotnostní, přičemž prostorová rychlost katalyzátoru byla 0,16 kilogramu THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu. Po stabilizaci konverze THF, byla reakční směs (2,9 kg), získaná za 72 hodin shromážděna v jedné nádobě. Po zpracování a provedení molekulové destilace, jak je popsáno v příkladu 7, bylo izolováno 210 gramů kopolymeru THF/butindiol, který měl střední

molekulovou hmotnost M_n 1180, zjištěno ^{1}H–NMR metodou. Výtěžek byl 7 % počítáno na použitý THF. Výtěžek z jednotky objemu za jednotku času byl 11 gramů kopolymeru THF/butindiol 1180 na 1 litr katalyzátoru za hodinu.

Příklad 10

Kontinuální polymerace THF, popsaná v příkladu 9 a provedena z katalyzátorem D, byla provedena za stejných podmínek jen s tím rozdílem, že prostorová rychlost katalyzátoru byla 0,16 kilogramu THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu, přičemž byl použit roztok but–2–in–1,4–diol v THF o koncentraci 1,5 % hmotnostního. Po konverzi THF se reakční směs (2,9 kg), získaná v průběhu 72 hodin soustředila do jedné nádoby. Po zpracování a molekulové destilaci, provedené stejným způsobem jako v příkladu 7, bylo izolováno 280 g kopolymeru THF/butindiol, který měl střední molekulovou hmotnosti M_n 1620 měřeno ^{1}H–NMR metodou. Výtěžek byl 10 % počítáno na použitý THF. Výtěžek z jednotky objemu za jednotku času byl 16 gramů kopolymeru THF/butindiol 1620 na 1 litr katalyzátoru za hodinu.

Jak je ukázáno ve shora uvedených příkladech, postup podle vynálezu přináší podstatně vyšší výtěžky z jednotky prostoru reaktoru za jednotku času, při dosažení vyšších konverzí THF, než je známo u dosavadních způsobů, u kterých se místo but–2–in–1,4–diolu používá butan–1,4–diol.

Příklady hydrogenací

Vsázková hydrogenace kopolymerů THF/butindiol na PTHF

Příklad 11

V kovovém autoklávu o objemu 50 mililitrů bylo hydrogenováno 5 gramů kopolymeru THF/budindiol, připraveného podle příkladu 1, přičemž bylo použito jako rozpouštědla 10 gramů tetrahydrofuranu. Hydrogenace byla prováděna vodíkem za přítomnosti 2 gramů Raneyova niklu při teplotě 100 °C a tlaku 0,4 MPa (40 barů) po dobu 6 hodin. Po separaci katalyzátoru a oddestilování rozpouštědla za sníženého tlaku se získalo 4,8 gramu zbytkového produktu. Tento zbytek byl dále podroben destilaci v podtlakové baňce při teplotě 150 °C a při tlaku 30 Pa (0,3 mbar). Destilační zbytek, který byl získán, byl bezbarvý polytetrahydrofuran, který měl podle metody ^{1}H–NMR nulový obsah trojných vazeb. Takto získaný PTHF měl střední molekulovou hmotnost M_n 1900.

Příklad 12

Podle tohoto příkladu bylo 10 gramů kopolymeru THF/butindiol, připraveného podle příkladu 6 a rozpuštěného v 10 gramech tetrahydrofuranu, hydrogenováno vodíkem za použití 4 gramů naneseného katalyzátoru obsahujícího nikl a měď (příprava podle US 5 037 793, obsah niklu 50 % počítáno jako NiO, obsah mědi 17 %, počítáno jako CuO, obsah molybdenu 2 %, počítáno jako MoO_3, nosič: ZrO_2, forma katalyzátoru pelety o rozměru 6 x 3 mm) při teplotě 120 °C a tlaku 4 MPa (40 bar) po dobu 6 hodin. Katalyzátor byl před reakcí aktivován v proudu vodíku při teplotě 200 °C 2 hodiny. Zpracování produktu a molekulová destilace získané hydrogenační směsi bylo provedeno stejným způsobem jak je popsáno v příkladu 11. Bylo získáno 9,2 gramu bezbarvého polytetrahydrofuranu, který podle metody ^{1}H–NMR neobsahoval žádné trojné vazby a jehož reziduální dvojné vazby jsou přítomny maximálně v množství do 0,5 %. Získaný PTHF měl střední molekulovou hmotnost 1020.

Příklad 13

Způsobem podle příkladu 11 byl hydrogenován kopolymer THF/butindiol, získaný podle příkladu 2, přičemž se 10 gramů tohoto kopolymeru rozpuštěného ve 20 gramech tetrahydrofuranu hydrogenovalo vodíkem za přítomnosti 4 gramů palladia obsahujícího vápník na aluminovém nosiči (příprava katalyzátoru impregnací Al_2O_3/CaO nosiče, získaného mísením vlhkého Al_2O_3 a CaO, sušením při teplotě 120 °C a kalcinací při teplotě 550 °C, vodným roztokem dusičnanu palladia, přičemž obsah palladia byl 0,6 % hmotnostních, počítáno jako Pd, obsah vápníku byl 20 % hmotnostních, počítáno jako CaO, 79,4 % hmotnostních Al_2O_3) ve formě 4 mm extrudátů při teplotě 120 °C a tlaku 4 MPa (40 bar) po dobu osmi hodin. Zpracování reakční směsi a destilace byly provedeny stejným způsobem jako je popsáno v příkladu 11. Bylo získáno 9,1 gramu bezbarvého PTHF, který měl střední molekulovou hmotnost M_n 2600. Podle ^{1}H–NMR analýzy neměl produkt žádný obsah trojných vazeb a jeho zbytkový obsah dvojných vazeb byl menší než 3 %.

Příklad 14

Kopolymer THF/butindiol, připravený postupem podle příkladu 4, v množství 5 gramů rozpuštěný v 10 gramech tetrahydrofuranu, byl hydrogenován stejným způsobem jako je popsáno v příkladu 11, s použitím 2 gramů palladia na alumině jako katalyzátoru (příprava impregnací Al_2O_3 extrudátů vodným roztokem dusičnanu palladia, sušením při teplotě 120 °C a kalcinací při teplotě 440 °C, obsah palladia 0,5 % hmotnostních, počítáno jako Pd, 99,5 % hmotnostních Al_2O_3) ve formě 4 mm extrudátů při teplotě 140 °C a tlaku 4 MPa (40 barů) po dobu 6 hodin. Katalyzátor byl aktivován před reakcí v proudu vodíku po dobu 2 hodin při teplotě 150 °C. Zpracování a destilace v baňce bylo provedeno podle příkladu 11. Tímto způsobem bylo získáno 4,5 gramu bezbarvého PTHF, který podle metody ^{1}H–NMR neobsahoval žádné trojné vazby a měl zbytkový obsah dvojných vazeb menší než 2 %. Molekulová hmotnost M_n byla 1750.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy kopolymerů tetrahydrofuranu a but–2–in–1,4–diolu katalytickou polymerací tetrahydrofuranu, **vyznačující se tím**, že se provádí polymerací na heterogenním acidickém polymeračním katalyzátoru, který má aciditu kyselých center $pK_a < +2$ v koncentraci alespoň 0,005 mmol na gram katalyzátoru, za přítomnosti but–2–in–1,4–diolu, zejména v množství od 0,04 do 17 molárních procent, vztaženo na tetrahydrofuran.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že použitým polymeračním katalyzátorem je jeden nebo více následujících katalyzátorů:

(a) nanesený katalyzátor, který obsahuje katalyticky aktivní množství sloučeniny wolframu nebo molybdenu obsahující kyslík nebo směsi těchto sloučenin na oxidovém nosiči,
(b) síranem dopovaný oxid zirkoničitý,
(c) bělicí hlinka,
(d) zeolity v H formě, které mají molární poměr SiO_2/Al_2O_3 od 4:1 do 100:1 a
(e) perfluorované polymery obsahující skupiny α–fluorsulfonové kyseliny.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že v případě katalyzátorů (a) se kalcinace provádí při teplotách 500 až 1000 °C po nanesení prekurzorů sloučenin molybdenu nebo wolframu, obsahujících kyslík, na prekurzor nosiče.

4. Způsob podle nároku 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že použitým oxidovým nosičem je oxid zirkoničitý, oxid titaničitý, oxid hafnia, oxid yttria, oxid železa, alumina, oxid cíničitý, silika, oxid zinečnatý nebo směs těchto oxidů, zejména oxid zirkoničitý nebo oxid titaničitý.

5. Způsob podle nároků 2 až 4, **vyznačující se tím**, že se použije katalyzátor na nosiči obsahující 0,1 až 50 % hmotnostních molybdenu nebo wolframu, počítáno jako oxid molybdenový nebo oxid wolframový a vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

6. Způsob podle nároků 2 až 5, **vyznačující se tím**, že se použije katalyzátor, který je přídavně dopován sloučeninou síry nebo fosforu obsahující kyslík.

Konec dokumentu