



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 147068

(51) Int. Cl.³ C 07 C 57/04, 51/25,
// B 01 J 23/76

(21) Patensøknad nr. 741549
(22) Inngitt 29.04.74
(24) Løpedag 29.04.74

(41) Alment tilgjengelig fra 31.10.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.10.82
(30) Prioritet begjært 30.04.73, USA, nr. 355648

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av akrylsyre og metakrylsyre ved omsetning av propylen eller isobutylen med molekylær oksygen.

(71)(73) Søker/Patenthaver THE STANDARD OIL COMPANY,
Midland Building,
Cleveland 15, OH,
USA.

(72) Oppfinner ROBERT KARL GRASELLI, Chagrin Falls, OH,
DAVID BYERLY TERRILL, Bedford, OH,
ARTHUR FRANCIS MILLER, Lyndhurst, OH,
USA.

(74) Fullmektig Cand. mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Svensk (SE) utl. skrift nr. 308099, 368777
BRD (DE) off. skrift nr. 2126534
USA (US) patent nr. 3644509
Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology
(Sec. Ed.) Vol. 9, side 405-406
Chem. Abstr. Vol. 68 (1968) 113685Z

Oksydasjonen av propylen eller isobutylen til akrylsyre eller metakrylsyre har blitt utført i to fast-skikt-reaktorer inneholdende to forskjellige katalysatorer for å oppnå de beste utbytter. Å kombinere de to katalysatorene i en reaktor har ikke blitt betraktet for å være tilrådelig på grunn av at den andre katalysator angriper olefinet på en slik måte at det blir dannet biprodukter. Det blir således, før den ønskede omsetning kan foregå, heller dannet uønskede biprodukter enn de ønskede umettede syrer.

Forskjellige katalysatorer som er effektive for omdannelsen av propylen eller isobutylen, er vel kjente. Representative patenter som gir eksempler på slike katalysatorer innbefatter: US-patenter 2.941.007, 3.248.340, 3.639.269, 3.362.998, 3.629.148, 3.576.764 og 3.171.859, nederlandsk patent 769.689, belgiske patenter 767.659, 774.905 og 777.476 som viser vismut-molybdat og andre molybdatkatalysatorer, US-patenter 3.428.674, 3.431.292, 3.542.842, 3.544.616 og 3.551.470 som viser forskjellige uran-katalysatorer som er effektive for å fremstille de umettede aldehyder fra propylen og isobutylen, og andre katalysatorer som er effektive ved denne olefin-oksydasjon, er representert ved US-patenter 3.264.225, 3.197.419, 3.200.081, 3.282.982, 3.468.958 og 3.408.400, nederlandsk patent 7.018.091 og britisk patent 1.091.961.

De andre katalysatorer som blir anvendt ved oppfinnelsen, er også kjente. Katalysatorer som er representative for den andre katalysator i henhold til oppfinnelsen, er representert ved US-patenter 3.567.773 og 3.567.772, belgisk patent 773.851, nederlandsk patent 7.205.595, kanadisk patent 893.145, belgisk patent 774.329, tysk patent 2.217.774 og tysk patent 2.214.480 som viser oksydasjon av umettet aldehyd oksydasjonskatalysatorer ved anvendelse av katalysatorer inneholdende i det minste molybden. Andre katalysatorer for fremstilling av syrer er kjent fra US-patenter 2.881.214, 2.881.213, 2.881.212 og 3.395.178, tysk patent 2.046.411, japansk patent 72/11969 og belgisk patent 784.263. Fra BRD off.skrift. 2.126.534 er det kjent å fremstille akrylsyre eller metakrylsyre i ett trinn ved oksydasjon av propen eller isobuten i gassfase med molekylært oksygen i nærvær av en to-komponent oksydasjonskatalysator i et fast lag.

Men kombinasjon av de to katalysatorer i en reaktor ved en fluidisert-skikt-oksydasjon av olefinet til syren er ikke kjent. Dessuten kunne man ikke i industrien vente de svært ønskelige utbytter av akrylsyre og metakrylsyre som erholdes i henhold til foreliggende oppfinnelse.

En av fordelene ved anvendelse av en fluidisert-skikt-reaktor er at man får en jevn temperatur i hele reaksjonssonen sammenlignet med et fast-skikt-reaktorsystem hvor det er mulig å oppnå en temperaturgradient.

Det omtalte BRD off.skrift 2.126.534 nevner spesielt at katalysatorene har forskjellige optimaltemperaturer for hver av de to forskjellige oksydasjonsprosesser som finner sted. Ved foreliggende fremgangsmåte ville man vente at to katalysatorer med forskjellige optimaltemperaturer ikke ville virke like godt i et fluidisert skikt som i et fast skikt hvor det er mulig å oppnå en ønsket temperaturprofil. En temperaturprofil kan i realiteten ansees som et iboende trekk ved et fast-skikt-reaktorsystem. Det er således uventet at det ved anvendelse av et fluidisert skikt med to forskjellige katalysatorer oppnås et høyt utbytte, når man tar i betraktning at det ville være nærliggende å vente at de spesielle forhold ved et fluidisert skikt ville være uheldige for det to-katalysator-system som anvendes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

I henhold til foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av akrylsyre og metakrylsyre ved omsetning av propylen eller isobutylen med molekylært oksygen ved en forhøyet temperatur i nærvær av en oksydasjonskatalysator, ved som oksydasjonskatalysator å anvende en katalysator som inneholder to forskjellige katalysatorer, idet den første katalysator er en som er spesielt effektiv ved oksydasjonen av propylen eller isobutylen til akrolein eller metakrolein, og den andre katalysator er en som er spesielt effektiv ved oksydasjonen av akrolein eller metakrolein til akrylsyre eller metakrylsyre. Fremgangsmåten karakteriseres ved at omsetningen utføres i en fluidisert-skikt-reaktor hvori oksydasjonskatalysatoren blir holdt i en, i det vesentlige udelte, reaksjonsone på en slik måte at oksydasjonskatalysatoren kan beveges til hvilket som helst punkt i reaksjonssonen. Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen oppnås overraskende høye omdannelser til nyttige syre-produkter per passasje.

Som angitt ovenfor er foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av akrylsyre eller metakrylsyre fra propylen eller isobutylen ved anvendelse av prosess-forhold, reaktanttilmatninger og reaksjonsparametere som ligger innen de områder som er beskrevet i faglitteraturen. Problemet ved foreliggende oppfinnelse er anvendelsen av en fluidisert-skikt-reaktor som benytter en oksydasjonskatalysator inneholdende to forskjellige katalysatorer.

Fluidisert-skikt-reaktorer som er egnet for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, er vel kjent. I vid betydning inneholder disse reaktorer et skikt av fine partikler av oksydasjonskatalysatoren, som blir ekspandert av strømmen av reaktanter gjennom katalysatoren. Ved den foretrukne utførelse av oppfinnelsen har oksydasjonskatalysatoren i fluidisert-

skikt-reaktoren en partikkelstørrelse på mindre enn omkring 300 mikron, og under driften av reaktoren er skikt-volumet av oksydaskjonskatalysatoren 5 til 50% større enn volumet av det ikke-ekspanderte skikt.

Fluidisert-skikt-reaktoren kan i det vesentlige ha hvilken som helst utforming som er forlikelig med fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Et hoved-kriterium er at det er en, i det vesentlige udeelt, reaksjonssone i fluidisert-skikt-reaktoren. I denne reaksjonssone danner reaktantene de ønskede produkter i nærvær av oksydaskjonskatalysatoren. En viktig side ved denne reaksjonssone er at oksydaskjonskatalysatoren kan beveges gjennom hele reaksjonssonen. Ved den aktuelle utforming av en fluidisert-skikt-reaktor er det selvsagt områder hvor bevegelsen av oksydaskjonskatalysatoren er vesentlig større enn bevegelsen i andre områder. Det er heller ikke nødvendig med lik bevegelse for alle katalysatorpartikler gjennom hele skiktet. Denne begrensning innebærer istedet at partiklene av oksydaskjonskatalysatoren ved normal drift av fluidisert-skikt-reaktoren er i stand til å beveges til hvilket som helst punkt i reaksjonssonen.

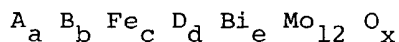
Fluidisert-skikt-reaktoren kan være en åpen-skikt-reaktor hvor det er små eller ingen begrensninger med hensyn til strømmen av oksydaskjonskatalysatoren, eller fluidisert-skikt-reaktoren kan være konstruert med siltrau, så som slike som er beskrevet i US-patent 3.230.246 for forbedring av kontakten mellom reaktantene og katalysatoren mens det samtidig tillates relativt fri bevegelse av oksydaskjonskatalysatoren gjennom hele reaksjonssonen. I tillegg til den mulige anvendelse av siltrau, vil de fleste reaktorer anvende kjølespiraler i reaktoren slik at et varmeoverføringsfluidum indirekte bringes i kontakt med varme gasser som er utviklet ved den eksoterme reaksjon. Alle disse reaktor-modifikasjoner tilveiebringer en vesentlig udeelt reaksjonssone som det kreves ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse.

Det andre hovedaspekt ved foreliggende oppfinnelse, er den særskilte oksydaskjonskatalysator som blir anvendt. Som angitt er det ikke én, men to forskjellige katalysatorer. Den første katalysator er valgt fra gruppen av slike katalysatorer som er kjent for å være spesielt effektive ved omdannelsen av propylen

eller isobutylen til akrolein eller metakrolein. Den andre katalysator er valgt fra slike katalysatorer som er spesielt effektive ved oksydasjonen av akrolein eller metakrolein til akrylsyre eller metakrylsyre.

Den første katalysator er, som angitt, effektiv ved fremstillingen av akrolein eller metakrolein fra det tilsvarende olefin. I vid betydning er disse katalysatorer i stand til selektivt å angripe propylen eller isobutylen på det α -karbonatom som ikke har noen dobbeltbinding. I hvert olefin trekker katalysatoren bort 2 hydrogenatomer fra et α -karbonatom og innsetter oksygen i deres sted for å danne karbonyl-forbindelsen. Katalysatorer som er i stand til å utføre denne funksjon, er vel kjent, se f.eks. de patentene som er oppført i beskrivelsesinnledningen. Alle slike katalysatorer kan anvendes som den første katalysator i oksydationskatalysatoren. Disse katalysatorer er oksyder i den oksydations-tilstand som bestemmes av omgivelsene. Ved uttrykket "oksyder" menes oksyder, blandede oksyder, oksyd-komplekser, oppløsninger i fast tilstand og andre slike strukturer.

Foretrukne katalysatorer som blir anvendt som første katalysator, er slike som i det minste inneholder et oksyd av molybden. Av disse katalysatorer er slike som i det minste inneholder oksydene av vismut og molybden, foretrukket, og slike som har den følgende formel er foretrukne.



hvor

A er et alkalimetall, et jordalkalimetall, Zn, Cd, Tl, In, Nb,

Ta, et sjeldent jordmetall eller blandinger derav,

B er nikkel, kobolt, mangan eller blandinger derav,

D er fosfor, arsen, antimon, bor, wolfram, krom, vanadium eller blandinger derav,

og hvor

a og c er tall fra 0 til 10,

b er et tall fra 0 til 20,

e er et tall som er større enn null, men mindre enn 10,

d er et tall fra null til omkring 5, og

x er tallet på oksygenatomer som trengs for å tilfredsstille

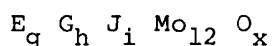
valens-kravene til de andre grunnstoffene som er til stede.

Av disse katalysatorer som beskrives av formelen, foretrekkes katalysatorene hvor b ikke er null, på grunn av de spesielt ønskelige resultater som erholdes ved anvendelse av disse. Fordelaktige katalysatorer kan også fremstilles ved å tilsette i det minste noe tellur i stedet for vismut i formelen ovenfor.

En spesielt foretrukket første katalysator har sammensetningen $K_{0,5} Ni_{2,5} Co_{4,5} Fe_3 Bi_1 P_{0,5} Mo_{12} O_x$, hvor x er som ovenfor angitt.

Den andre katalysator som er til stede i oksydasjonskatalysatoren, er den katalysator som danner syren fra aldehydet. Denne katalysator kan velges fra alle katalysatorer som er i stand til å innføre oksygen i karbonyl-andelen av aldehydet for å danne den tilsvarende syre. Representative eksempler på disse katalysatorene er kjent og er angitt i patentene som omtales i beskrivelsesinnledningen. Disse katalysatorer er altså oksyder som inneholder et antall oksygenatomer som bestemmes av deres omgivelser.

De katalysatorer er foretrukne som i det minste inneholder et oksyd av molybden, og slike katalysatorer som i det minste inneholder vanadium og molybden er av spesiell interesse, og de katalysatorer som beskrives av den følgende formel er spesielt foretrukne:



hvor

E er Sn, Cu, Ge, Sb, Bi, Te, Mn, Fe, Mg, Zn, Ni eller

blandinger derav,

G er W, Cr eller blandinger derav, og

J er V, P, Sb, Co eller blandinger derav,

og hvor

g og h er fra null til 20,

i er fra større enn null til 20, og

x er det antall oksygenatomer som kreves for å tilfredsstille valens-kravene til de andre grunnstoffer som er til stede.

I formelen er slike katalysatorer foretrukne hvor G er wolfram og J er vanadium, og slike katalysatorer som inneholder wolfram, vanadium og tinn, dvs. G er wolfram, J er vanadium og E er tinn, er spesielt foretrukne, og slike katalysatorer som inneholder

wolfram, vanadium, tinn og i det minste en av kobber, nikkel, jern, kobolt eller mangan, dvs. G er wolfram, J er vanadium, E er en blanding av tinn og i det minste én av kobber, nikkel, jern, kobolt eller mangan, er av spesiell interesse på grunn av den svært ønskelige katalytiske effekt på reaksjonen i henhold til oppfinnelsen.

En spesielt foretrukket andre katalysator har sammensetningen $W_{1,2} V_3 Mo_{12} O_x$ hvor x er som ovenfor angitt.

Av stor interesse med hensyn til den andre katalysator med formelen, er også slike katalysatorer som inneholder kobber som en av bestanddelene. Dette er tilfelle i formelen når E i det minste er kobber.

De to katalysatorer som omfatter oksydasjonskatalysatoren som anvendes ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, er slike som er kjent i industrien. Selv om den spesielle fremstillingsmetode er viktig for den katalytiske aktivitet, så er ikke dette poenget ved oppfinnelsen, og fremstillingsmetodene for visse katalysatorer er vist i eksemplene.

Som angitt ovenfor inneholder oksydasjonskatalysatoren som anvendes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen to forskjellige katalysatorer. Ved en foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse, omfatter oksydasjonskatalysatoren en fysikalsk blanding av separate partikler av den første katalysator og separate partikler av den andre katalysator. Man kan lett tenke seg andre teknikker for å bringe de forskjellige katalysatorer inn i en enkel fluidisert-skikt-reaktor. F.eks. kan katalysator-tilsetningen omfatte partikler som inneholder en blanding av de to katalysatorer.

Et annet viktig aspekt ved oksydasjonskatalysatoren, er de relative mengder av de to forskjellige katalysatorer. Ved en foretrukket utførelse av oppfinnelsen har det blitt funnet at det kan erholdes en vesentlig fullstendig omdannelse av reaktantene til syrene med lavt utbytte av aldehyder, ved å gå ut fra en oksydasjonskatalysator som inneholder mer enn omkring 95 vekt% av den første katalysator som blir anvendt for å oksydere olefinet til aldehydet. Denne katalysator-blanding blir anvendt under gitte betingelser, og den andre katalysator (den katalysator som omdanner aldehyder til syrer) blir tilsatt inntil det blir erholdt en ønskelig lav (mindre enn 5%) konsentrasjon

av aldehyder. Det kan alternativt utvinnes en relativt høy konsentrasjon av aldehyder i reaktor-avløpet, for å anvendes som aldehyd eller for anvendelse som recyklisert matning til fluidisert-skikt-reaktoren.

Ved den foretrukne utførelse av oppfinnelsen utgjør den andre katalysator 5 til 40 vekt% av de aktive bestanddeler i oksydasjonskatalysatoren, og 10 til 30 vekt% er mer foretrukket. Disse konsentrasjoner gir små utbytter av uønskede biprodukter, slik som eddiksyre, og høye utbytter av akrylsyre og metakrylsyre.

Selv om oksydasjonskatalysatoren vanligvis inneholder bare to katalysatorer, er det også ved oppfinnelsen tatt i betraktning at det kan anvendes mer enn to katalysatorer ved å velge mer enn en katalysator fra den ene eller begge grupper av katalysatorer eller ved å anvende en annen katalysator som ikke har noen skadelig virkning på reaksjonen i henhold til foreliggende oppfinnelse. Det er også teknisk mulig, i tillegg til de aktive katalysatorer, å sette til oksydasjonskatalysatoren et fast særskilt fortynningsmiddel for å forbedre fluidiseringen, for å virke som et middel for å moderere reaksjonsvarmen eller for andre formål.

Som angitt ovenfor er de ved oppfinnelsen anvendte prosessforhold, reaktant-forhold og reaksjonsparametere vesentlig de samme som i industrien. Temperaturen ved omsetningen ligger vanligvis mellom 200 og 600°C, med temperaturer på fra 300 til 500°C som foretrukne. Det kan bekvemt anvendes atmosfærisk, underatmosfærisk eller overatmosfærisk trykk.

Selv om mengdeforholdet med molekylært oksygen kan varieres innen vide grenser, så er det molare forhold mellom molekylært oksygen og olefin vanligvis 1 til 4. Uttrykt som luft vil dette si at det blir anvendt 5 til 20 volumer med luft pr. volum olefin. I tillegg til reaktantene kan det bekvemt i tilmatningen tas med inerte fortynningsgasser, så som damp, nitrogen og karbondioksyd, for å forbedre temperatur-reguleringen og øke selektiviteten til syren.

De andre aspekter ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er ikke kritiske. Spesifikke trekk for utførelse av reaksjonen er vist i de spesifikke utførelser. Den viktige faktor ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er at det er opp-

daget at anvendelse av to forskjellige katalysatorer blandet i en fluidisert-skikt-reaktor gir overraskende høye utbytter av akrylsyre og metakrylsyre.

Spesifikke utførelser

Eksempel - Fremstilling av akrylsyre.

En første katalysator som er nyttig ved fremstillingen av akrolein fra propylen og som har en sammensetning av 90,4% $K_{0,5}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1P_{0,5}Mo_{12}O_x$ og 9,6% SiO_2 , ble fremstilt på følgende måte:

1645 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 986 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1777 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ og 658 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ble smeltet og det ble tilsatt 13,7 g KNO_3 oppløst i en lik vektmengde med vann. 6325 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ble separat oppløst i vann, og det ble tilsatt 78,2 g 85%ig H_3PO_4 og 397 g silisiumdioksyd. Metall-nitratene og molybdenoppslemningen ble forenet, og blandingen ble anbragt i en blander med høy hastighet i noen få sekunder. Det resulterende materiale ble sprøytetørket og kalsinert i 4 timer ved $540^{\circ}C$. Katalysatoren ble silt for å gi følgende partikkelfordeling: 25% under 44 mikron, 70% mellom 44 og 88 mikron og 5% mellom 88 og 106 mikron.

En andre katalysator som er spesielt nyttig ved fremstilling av akrylsyre fra akrolein og som har sammensetningen 62% $W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$ og 38% SiO_2 ble fremstilt på følgende måte: Vann ble oppvarmet i en beholder av rustfritt stål til en temperatur på $75^{\circ}C$. Til vannet ble det satt 3923 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 606 g $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$ og 650 g NH_4VO_3 og 7604 g silisiumdioksyd. Blandingens ble sprøytetørket og oppvarmet i fire timer til $400^{\circ}C$ og siktet for å gi de samme partikkelstørrelser som den første katalysator.

Det ble konstruert en fluidisert-skikt-reaktor av et rør av rustfritt stål med en innvendig diameter på 3,8 cm og med en innløpsåpning for reaktantene i bunnen og en utløpsåpning for produktene på toppen. Inne i reaktoren og med mellomrom i lengderetningen av reaktoren var det 12 siltrau. Siltrauene var konstruert og innstallert på en slik måte at katalysator-partiklene var i stand til å bevege seg gjennom hele reaksjons-sonen.

En fysikalsk blanding av 500 g av den første katalysator

og 55,5 g av den andre katalysator ble fylt på reaktoren for å gi en total katalysatortilsetning som var tilnærmet 0,5 meter høy. Under en luftstrøm ble det katalytiske skikt bragt til en temperatur på 340°C.

En strøm av reaktantene med mol-forhold mellom propylen: luft:damp på 1:10,1:5 ble tilført over katalysatoren med en lineær hastighet på 4,2 cm/sek., og propylen-vekten pr. vekt-enhet med katalysator pr. time (VVT) var 0,031. Omsetningen ble foretatt ved en temperatur på 340°C, og avløpsgassene ble rensert med vann. Reaktoren var forhåndsbehandlet i 30 minutter, og produktet ble samlet i 15 minutter. Produktet ble analysert ved gass-væske-kromatografi. Den prosentvise omdannelse pr. passasje definert som mol-mengden av et visst erholdt produkt x 100 dividert med mol-mengden tilmatet propylen, ble beregnet. Omdannelsen pr. passasje til akrylsyre var 75,6% og omdannelsen pr. passasje til akrolein var 9,8%. Omdannelsen pr. passasje til akrylsyre og akrolein var således 85,4%. Det ble funnet mindre enn 0,05% eddiksyre i produktet. Det dannede akrolein kunne resirkuleres eller det kunne tilsettes mer av den andre katalysator for å eliminere dannelsen av akrolein.

Ved en foretrukket fremstilling ved noen av katalysatorene blir molybdenoksydet redusert med et findelt metall, så som wolfram.

På samme måte som vist ovenfor hvor katalysatorene ble forenet med en silisiumdioksydbærer, kan katalysatorene også ha en bærer av andre materialer så som aluminiumoksyd, titanoksyd, zirkoniumoksyd, alundum, kalsiumfosfat eller en hvilken som helst annen bærer som er egnet for anvendelse sammen med foreliggende katalysatorer.

Sammenligningsforsøk

En katalysator med sammensetningen 82,5% $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$ og 17,5% SiO_2 ble anvendt som første katalysator. En katalysator av 62% $W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$ og 38% SiO_2 ble anvendt som andre katalysator. Disse katalysatorer ble malt og siktet for å gi en partikkelstørrelse på 10-20 mesh. En blanding av katalysatorene inneholdende 90% av den første katalysator og 10 vekt% av den annen katalysator ble fremstilt og innført i reaksjonssonen i en 20 cm³ reaktor fremstilt av

et rustfritt stålrør. En blanding av propylen/luft/damp i mengdeforholdene 1/11/4 ble ført over katalysatoren ved en temperatur på 343°C og med en kontakttid på 2,5 sekunder. Produktet ble analysert ved gass-væske-kromatografi. Omdannelsesgraden pr. passasje til akrylsyre var 57,1% og til akrolein 31,6%. Den dannede mengde eddiksyre var 0,9%. Omdannelsen til akrylsyre pr. passasje var således vesentlig dårligere enn den som ble oppnådd ved det ovenstående eksempel.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av akrylsyre og metakrylsyre ved omsetning av propylen eller isobutylen med molekylært oksygen ved en forhøyet temperatur i nærvær av en oksydasjonskatalysator, ved som oksydasjonskatalysator å anvende en katalysator som inneholder to forskjellige katalysatorer, idet den første katalysator er en som er spesielt effektiv ved oksydasjonen av propylen eller isobutylen til akrolein eller metakrolein, og den andre katalysator er en som er spesielt effektiv ved oksydasjonen av akrolein eller metakrolein til akrylsyre eller metakrylsyre, k a r a k t e r i s e r t v e d å utføre omsetningen i en fluidisert-skikt-reaktor hvori oksydasjonskatalysatoren blir holdt i en, i det vesentlige udelte, reaksjonssone på en slik måte at oksydasjonskatalysatoren kan beveges til hvilket som helst punkt i reaksjonssonen.

2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksydasjonskatalysatoren har en partikkelstørrelse på mindre enn omkring 300 mikron og at volumet av skiktet under driften av reaktoren er omkring 5 til 50% større enn volumet av det ikke-ekspanderte skikt.

3. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte første katalysator har sammensetningen $K_{0,5}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1P_{0,5}Mo_{12}O_x$, hvor x er antall oksygenatomer som trengs for å tilfredsstille valenskravene til de andre grunnstoffene som er til stede.

4. Fremgangsmåte i henhold til krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte andre katalysator består av sammensetningen $W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$, hvor x er antall oksygenatomer som trengs for å tilfredsstille valenskravene til de andre grunnstoffene som er til stede.
5. Fremgangsmåte i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksydasjonskatalysatoren omfatter en fysikalsk blanding av separate partikler av den første katalysator og separate partikler av den andre katalysator.
6. Fremgangsmåte i henhold til hvilke som helst av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at den første katalysator og den andre katalysator inneholdes i den samme partikkel.
7. Fremgangsmåte i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er til stede nok av den andre katalysator i oksydasjonskatalysatoren til å holde konsentrasjonen av akrolein i produktet på mindre enn omkring 5%.