



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 151083

**[C] (45) PATENT MEDDELT
6. FEB. 1985**

**(51) Int. Cl.³ C 07 C 47/22, 45/35, 57/05,
27/14**

(21) Patentsøknad nr. 782583

(22) Inngitt 27.07.78

(24) Løpedag 27.07.78

(41) Alment tilgjengelig fra 30.01.79
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.10.84
(30) Prioritet begjært 28.07.77, USA, nr. 819733

**(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av acrolein og
acrylsyre fra propylen ved katalytisk dampfase-
oxydasjon av propylen med molekylært oxygen.**

**(71)(73) Søker/Patenthaver THE STANDARD OIL COMPANY,
Midland Building,
Cleveland, OH 44115,
USA.**

**(72) Oppfinner ANDREW TYTUS GUTTMANN,
Warrensville, Cuyahoga County, OH,
ROBERT KARL GRASSELLI,
Chagrin Falls, Cuyahoga County, OH,
USA.**

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

**(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad
nr. 752571;
Norsk (NO) utl.skrift nr. 141830, 145184,
BRD (DE) off.skrift nr. 2165751,
Svensk (SE) utl.skrift nr. 420086.**

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved dampfaseoxydasjon av propylen under anvendelse av jern-vismut-molybdatkatalysatorer som dessuten inneholder spesielle promotorelementer og har vist seg å oppvise utmerket redox-

5 stabilitet selv under høypåkjenningsbetingelser ved den katalytiske oxydasjon av propylen til acrolein og acrylsyre.

Oxydasjon av olefiner ved sammen med et oxydasjonsmiddel å kontakte olefinene med flerkomponentkatalysatorer er kjent. I US patent 3 642 930 angis at visse komplekse

10 katalysatorer basert på jern, vismut og molybden kan anvendes ved oxydasjon av olefiner til umettede aldehyder og syrer. Det henvises også til US patent 4001317 svarende til norsk patentsøknad 752571. Britisk patent 1 437 235 angir katalysatorer basert på oxyder av vismut og molybden som dessuten

15 inneholder minst ett av indium, gallium, lanthan og aluminium.

Vest-tysk publisert patentsøknad 2165751 angår en fremgangsmåte ved fremstilling av methacrolein og eventuelt 1,3-butadien ved oxydasjon av isobuten eller isobuten- og n-butenholdige blandinger med gasser inneholdende fritt

20 oxygen og under anvendelse av en katalysator med formelen $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Fe}_c\text{Bi}_d\text{Me}_e\text{H}_f\text{Mo}_g\text{O}_x$, hvori Me betyr magnesium, tinn, sink, titan, krom, wolfram og/eller mangan, og H betyr kalium, rubidium og/eller cesium. I formelen skal e være mindre enn 3, men større enn 0. Svensk utlegningsskrift 420086 angår

25 en lignende fremgangsmåte ved fremstilling av acrylsyre og methacrylsyre ved omsetning av propen eller isobuten med molekylært oxygen ved forhøyet temperatur i nærvær av en oxydasjonskatalysator som inneholder to forskjellige katalysatormaterialer. Det første katalysatormateriale har

30 formelen $\text{A}_a\text{B}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{Bi}_e\text{Mo}_{12}\text{O}_x$, hvori A betyr et alkalimetall, jordalkalimetall, Zn, Cd, Tl, In, Nb, Ta, et sjeldent jordartsmetall eller en blanding av disse elementer, B betyr nikkel, kobolt, mangan eller blandinger av disse elementer, D betyr fosfor, arsen, antimon, bor, wolfram, krom, vanadium

35 eller blandinger av disse elementer, og a og c er tall fra 0 til ca. 10, b et tall fra 0 til ca. 20, e et tall som er

større enn 0, men mindre enn 10, d er et tall fra 0 til ca. 5, og x er antallet oxygenatomer som kreves for å tilfredsstille valensbehovet til de øvrige tilstedeværende elementer. Det annet katalysatormateriale har sammensetningen $E_g C_h G_i Mo_{12} O_x$, hvori E betyr Sn, Cu, Ge, Sb, Bi, Te, Mn, Fe, Mg, Zn, Ni eller blandinger av disse elementer, C betyr W, Cr eller blandinger av disse elementer, G betyr V, P, Sb, Co eller blandinger av disse elementer, og g og h har en verdi fra 0 til ca. 20 og i en verdi som er større enn 0 og opp til ca. 20. I norsk utlegningsskrift 141830 er en kromholdig katalysator for bruk ved ammoxydasjon, oxydasjon og oxydativ dehydrogenering av olefiner krevet med den empiriske formel $A_a D_b Ni_c Co_d Cr_e Bi_f Mo_{12} O_x$, hvor A betyr et alkalimetall, Tl eller Cu eller en blanding derav, og D betyr P, As, Sb, Sn, Ge, B, W, V eller en blanding derav, og hvor a og b betyr et tall fra 0 til 4 og c og d et tall fra 0 til 20. I norsk utlegningsskrift 145184 er også en oxydasjonskatalysator krevet som har formelen $X_a A_b D_c E_d Fe_{0,1-10} Bi_{0,1-10} Mo_{12} O_x$, hvori X betyr yttrium, zirkonium, sølv, svovel, cerium, thorium, praseodym, ruthenium, gallium, niob, germanium, krom, tinn, mangan, indium, kobber, wolfram, tantal, tellur, lanthan, titan, beryllium eller en blanding derav, A betyr alkalimetall, tallium eller en blanding derav, D betyr nikkel, kobolt, magnesium eller en blanding derav, E betyr fosfor, bor, antimon eller en blanding derav, A betyr et tall som er større enn 0 og mindre enn 5, b og d betyr et tall fra 0 til 4, og c betyr et tall fra 0,1 til 20.

Katalysatorene beskrevet i disse patenter er virkelig meget ønskelige for oxydasjon av olefiner til umettede aldehyder og syrer. Uheldigvis oppviser noen av disse katalysatorer en lavere enn ønskelig redoxstabilitet når de utsettes for sterkt påkjennte tilstander. Mer spesifikt hender det leilighetsvis ved kommersiell drift at mengden av oxygen som mates til reaktoren sammen med olefinpåmatningen, er enten meget større eller meget lavere enn den ønskede verdi. Når dette hender, har det vist seg at katalysatorene kan oppvise en betraktelig nedgang i katalytisk aktivitet. Dette er selvsagt meget uheldig.

Ved den foreliggende oppfinnelse er det fremskaffet en ny fremgangsmåte for katalytisk oxydasjon av propylen til acrolein og acrylsyre under anvendelse av katalysatorer med høy redoxstabilitet, slik at katalysatorene kan motstå store svingninger i redoxbetingelser uten særlig nedsettelse i katalytisk aktivitet.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved fremstilling av acrolein og acrylsyre fra propylen ved dampfase-oxydasjon av propylen med molekylært oxygen ved en temperatur av 200-600°C under anvendelse av en katalysator med formelen $K_a (Co \text{ og/eller } Ni)_b Fe_c Bi_d M_e Mo_{12} O_x$ hvori $M = Cr, W, Ge, Mn, Sb, Cu, P, Sn$ eller Mg , a er større enn 0 og opp til 6, b, c og d er større enn 0 og opp til 20, e er minst 0,01, og x er antallet oxygenatomer som er nødvendige for å tilfredsstille valensbehovet for oxygen for de andre tilstedeværende elementer i katalysatoren, og fremgangsmåten er særpreget ved at det anvendes en katalysator hvori M betegner et to-elementsystem bestående av $Cr+W, Ge+W, Mn+Sb, Cr+P, Ge+P, Cu+W, Cu+Sn, Mn+Cr, Mg+P$ eller $Mg+W$, idet e i M_e kan være opp til 12 og minimumsmengden for hvert element i M er 1 atom% beregnet på antall atomer i komponenten M .

Fortrinnsvis er elementene i katalysatoren tilstede slik at $0 < a \leq 0,5$; $0,1 \leq b \leq 20$; $0,1 \leq c \leq 20$; $0,1 \leq d \leq 20$ og $0,01 \leq e \leq 6$.

Ved en særlig foretrukken utførelsesform anvendes en katalysator hvori $0,03 \leq a \leq 0,5$.

Særlig gunstige å anvende er de katalysatorer hvor M består av $Cr + W, Ge + W, Mn + Cr$ og $Mn + Sb$. Dessuten er det fordelaktig at såvel Co som Ni er tilstede i katalysatoren.

Den minste mengde av hvert element i M er 1, fortrinnsvis 5, atomprosent, beregnet på det totale antall atomer i komponenten M .

Fremgangsmåter ved oxydasjonen av propylen for å danne acrolein og acrylsyre er velkjente i teknikken. Generelt bringes en blanding av propylen og molekylært oxygen i nær-
vær av damp i kontakt med en katalysator ved en forhøyet temperatur på 200 til 600°C i en kontakttid tilstrekkelig

- til å omvandle propylenet til acrolein og/eller acrylsyre. Normalt inneholder produktene av disse reaksjoner en meget stor andel av acroleinet og en mindre biproduktmengde av acrylsyren. Kontakttiden kan variere sterkt fra noen få sekunder til 10 eller 20 sekunder eller mer. Reaksjonen kan utføres under atmosfæretrykk, overtrykk eller undertrykk, idet overtrykk vanligvis anvendes i kommersiell målestokk.

Katalysatorene som anvendes for utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte, kan fremstilles ved kjente tekniske metoder. I denne forbindelse er metodene for fremstilling av analoge katalysatorer utførlig beskrevet i de tidligere nevnte patenter. Slike katalysatorer fremstilles mest bekvemt ved samutfelling av oppløselige salter, skjønt en hvilken som helst annen konvensjonell metode kan anvendes. En mer spesifikk illustrering av fremstillingen av katalysatorene gis i de følgende eksempler.

Katalysatorene kan anvendes uten bærer eller de kan være anbrakt på en passende bærer. Passende bærere innbefatter siliciumoxyd, aluminiumoxyd, alundum, titandioxyd, zirkoniumdioxyd, siliciumcarbid og lignende. Katalysatorene kan også anvendes i forskjellige fysikalske former. Eksempelvis kan katalysatorene anvendes i en form som er egnet for utførelse av foreliggende reaksjon i en fastlagsreaktor, eller katalysatoren kan anvendes i en form egnet for utførelse av reaksjonen i hvirvelskikt.

Et bemerkelsesverdig trekk ved foreliggende oppfinnelse er at de anvendte katalysatorer oppviser betraktelig redoxstabilitet. I et kommersielt anlegg for fremstilling av acrolein og acrylsyre fra propylen inntreer uunngåelig uhell. Hvis mengden av molekylært oxygen i forhold til mengden av propylen som kommer i kontakt med katalysatorene på et eller annet spesielt tidspunkt faller betraktelig under den ønskede verdi, kan en merkbar nedsettelse i katalysatorens katalytiske aktivitet inntre. De for utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte anvendte katalysatorer oppviser sterkt nedsatt tilbøyelighet til å miste deres katalytiske aktivitet når de utsettes for ugunstige reaksjonsbetingelser. Fra et kommersielt standpunkt byr derfor foreliggende fremgangsmåte

som anvender de beskrevne katalysatorer, på en betydelig fordel fremfor de tidligere kommersielt anvendte fremgangsmåter.

Eksempler

6 For mer grundig å illustrere foreliggende oppfinnelse gis de følgende arbeidseksempler:

Forskjellige fastlagskatalysatorer for utførelse av den foreliggende fremgangsmåte og inneholdende 20% SiO_2 ble fremstilt ved de nedenfor beskrevne fremgangsmåter. Dessuten ble 10 en rekke katalysatorer fremstilt for sammenligningsformål.

Referansekatalysator A - 80% $\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Bi-P}_{0,5}\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ & 20% SiO_2

15 En vandig oppslemning (omtalt som oppløsning A) inneholdende 37,00 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 8,56 g av en 0,10 g/ml vandig oppløsning av H_3PO_4 , 38 ml vann og 25,43 g av en 40% siliciumoxydsol ble fremstilt. En vandig oppløsning (omtalt som oppløsning B) inneholdende 21,17 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 8,47 g 20 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 12,7 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22,87 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 1,75 ml av en 0,10 g/ml vandig oppløsning av KNO_3 ble fremstilt separat. Oppløsning A ble så oppvarmet til å begynne med til $45\text{--}55^\circ\text{C}$ og oppløsning B tilsatt dråpevis til 26 oppløsning A under omrøring. Under tilsetningen av oppløsning B ble temperaturen av reaksjonsblandingen øket slik at den nådde $75\text{--}80^\circ\text{C}$ ved slutten av tilsetningen av oppløsning B. Omrøringen ble fortsatt og temperaturen på reaksjonsblandingen holdt mellom 80 og 85°C inntil tilstrekkelig vann var fordampet til at man fikk en tykk pasta.

30 Den tykke pasta ble anbrakt i en ovn ved 120°C og oppvarmet i 2,5 timer, idet pastaen ble omrørt hver 0,5 time. Oppvarmingen ble så fortsatt inntil pastaen var tørr. Den tørrede pasta ble så oppvarmet i luft ved 290°C i 3 timer og derpå ved 425°C i 3 timer. Den oppvarmede pasta ble så opp- 35 varmet ytterligere i luft ved 550°C i 16 timer for å danne den angitte katalysator.

151083

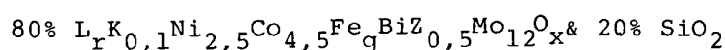
6

Referansekatalysator B - 80% $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi-$
 $W_{0,5}Mo_{12}O_x$ & 20% SiO_2

5 Fremgangsmåten beskrevet ovenfor for fremstilling av referansekatalysator A ble gjentatt, unntatt at en passende mengde $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$ ble anvendt istedenfor H_3PO_4 i oppløsning A.

Katalysatorer 1 til 21

10 Katalysatorer med den generelle formel:



hvor L er Cr, Ge, Mn eller Cu,

15 Z er W, Sb, P, Sn, Cr, Ce, Pb, Ge eller B, og

hvor q = 2 eller 3,

r = 0 eller 1, og

q + r = 3

ble fremstilt ved den generelle fremgangsmåte beskrevet ovenfor i forbindelse med fremstillingen av referansekatalysator A. Disse katalysatorer, som består av en grunnkatalysator $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}BiMo_{12}O_x$ og et promotorsystem $Fe_qL_rZ_{0,5}$, er beskrevet i den følgende tabell I. I denne tabell er bare promotorene angitt, idet katalysatorene selvsagt består av den angitte promotor pluss grunnkatalysatoren. Katalysatorene ifølge eksemplene 20 og 21 er Mg-holdige katalysatorer hvor L er Mg, r er 7,5 og q er hhv. 3 og 3,5.

Oxydasjon av propylen til acrolein og acrylsyre

30 For å illustrere den utmerkede redoxstabilitet av katalysatorene anvendt for den foreliggende fremgangsmåte ble hver av katalysatorene angitt i tabell I underkastet en redoxprøve på følgende måte. 5 cm³ av hver katalysator fremstilt ovenfor ble innført i en fastlagsreaktor. Temperaturen for katalysatoren i reaktoren ble hevet til en forutbestemt verdi, og en påmatning inneholdende propylen/oxygen (i form av luft)/vann i et forhold på 1/2,3/4 ble matet på reaktoren med en hastighet slik at den tilsynelatende kontaktid var 3 sekunder og vekten av påmatningen pr. time i forhold til

. vekten av katalysatoren (VVH) ca. 0,07. Da først reaksjonen
 var begynt, ble en prøve av produktet tatt og analysert på
 acrolein og acrylsyre slik at katalysatorens katalytiske
 begynnelsesaktivitet kunne bestemmes. Derefter ble forholdet
 6 av bestanddeler i påmatningen, som angitt ovenfor, forandret
 til 1/0,7/4, og temperaturen for katalysatoren ble hevet til
 400°C. Denne lave oxygenpåmatning ble tilført til reaktoren
 under disse betingelser i 2 timer. Derefter ble katalysatoren
 reoxydert ved tilførsel av en påmatning av oxygen (i form av
 10 luft)/damp i et forhold på 2,3/4 til katalysatoren ved reak-
 sjonstemperaturen angitt i tabell I i 1 time. Derefter ble
 propylenstrømmen igjen innstilt på sin opprinnelige verdi,
 og en produktprøve ble tatt etter at reaksjonen hadde nådd et
 stabilt stadium.

15 Resultatene av disse forsøk er angitt i tabell I. I
 denne tabell er de følgende definisjoner anvendt:

$$\% \text{ omvandling pr. gjennomgang (OPG)} = \frac{\text{Mol propylen omsatt}}{\text{Mol propylen påmatet}} \times 100$$

20

$$\% \text{ selektivitet (SEL.)} = \frac{\text{Mol produkt dannet}}{\text{Mol propylen omsatt}} \times 100$$

$$\text{Ytelsestall} = 1/2 \left[(\text{OPG til ACR.}^{\times} + \text{AA}^{\times\times}) + (\text{SEL. til ACR.} + \text{AA}) \right]$$

25

$\times$ ACR. = acrolein

$\times\times$ AA = acrylsyre.

Ytelsestallet som definert ovenfor, er et mål på
 katalysatorens katalytiske aktivitet, idet den er en funksjon
 av både selektiviteten og omvandlingen pr. gjennomgang.

30

35

TABELL I

Alle katalysatorer er anbrakt på 20% SiO₂ (NALCO®) hvor annet ikke er anført.

Eksempel Katalysatorpromotor	Reak- sjons- temp. °C	Omvandling pr. gjennomgang			Selek- tivitet ACR+AA	Ytelsestall Begyn. Slutt	% tap	% forbedr- ing i for- hold til referanse- katalysatorer
(1) REFERANSEKATALYSATORER								
A Fe ₃ P ₂ O ₈ ,5	350	80,0	9,5	89,5	91,4	90	66	-26,7
A Fe ₃ P ₂ O ₈ ,5	350	79,0	9,4	88,4	90,7	90	72	-20,0
B Fe ₃ W ₂ O ₈ ,5	350	80,3	8,9	89,2	92,0	91	75	-19,0 + 8,7
(2) FORBEDREDE REDOX- KATALYSATORER								
(A) Dobbeltsubstituerte								
1 Fe ₂ CrW ₂ O ₈ ,5	350	80,4	7,7	88,1	92,9	91	89	- 2,2 +29,0
2 Fe ₂ CrW ₂ O ₈ ,5	380	75,1	15,4	90,5	93,1	92	90	- 2,2 +30,4
3 Fe ₂ GeW ₂ O ₈ ,5	380	74,0	12,1	86,1	93,5	90	89	- 1,1 +29,0
4 Fe ₂ MnSb ₂ O ₈ ,5	350	76,3	12,0	88,3	92,1	90	86	- 4,4 +24,6
5 Fe ₂ CrP ₂ O ₈ ,5	380	76,0	10,8	86,8	90,0	88	84	- 4,5 +21,7
6 Fe ₂ GeP ₂ O ₈ ,5	380	79,6	8,9	88,5	93,0	91	86	- 5,5 +24,6
7 Fe ₂ CuW ₂ O ₈ ,5	320	75,2	2,9	78,1	96,9	87	81	- 6,9 +17,4
8 Fe ₂ CuW ₂ O ₈ ,5	350	73,4	6,8	80,2	93,9	87	80	- 8,0 +15,9

TABELL I (forts.)

Alle katalysatorer er anbrakt på 20% SiO₂ (NALCO[®]) hvor annet ikke er anført

Eksempel Katalysatorpromotor	Reak- sjons- temp. °C	Omvandling pr. gjennomgang			Selek- tivitet ACR+AA	Ytelsestall Begyn. Slutt	% tap	% forbedr- ing i for- hold til referanse- katalysatorer
9 Fe ₂ CuSnO _{0,5}	350	78,7	6,9	85,6	93,3	89 80	-10,1	+15,9
10 Fe ₂ MnCrO _{0,5}	320	79,9	4,6	85,5	93,1	89 80	-10,1	+15,9
11 Fe ₂ MnCrO _{0,5}	350	80,3	11,1	91,4	92,5	92 81	-12,0	+17,4
12 Fe ₂ CrWO _{0,5}	320	83,2	6,4	89,6	92,8	91 81	-11,0	+17,4
(B) Enkeltsubstituerte (Sammenligningskatalysatorer)								
13 Fe ₃ CrO _{0,5}	320	79,7	3,6	83,3	92,7	88 79	-10,2	+14,5
14 Fe ₃ SbO _{0,5}	320	74,7	10,8	85,5	88,0	87 80	- 8,0	+15,9
15 Fe ₃ CeO _{0,5}	320	76,8	9,6	86,4	88,1	87 77	-11,5	+11,6
16 Fe ₃ PbO _{0,5}	320	76,6	4,3	80,9	89,1	85 74	-12,9	+ 7,3
17 Fe ₃ GeO _{0,5}	350	81,2	7,9	89,1	92,3	91 78	-14,3	+13,1
18 Fe ₃ BO _{0,5}	350	79,1	11,8	90,9	90,9	91 79	-13,2	+14,5
19 Fe ₃ SnO _{0,5}	320	85,8	4,4	90,2	95,6	93 75	-19,4	+ 8,7
(C) Mg-holdige systemer								
20 Mg _{7,5} Fe ₃ P _{0,5}	380	71,0	6,9	77,9	91,1	84 86	+ 2,4	+24,6
21 Mg _{7,5} Fe _{3,5} W _{0,5}	380	64,5	4,4	68,9	95,6	82 83	+ 1,2	+20,3

151083

- Av det foregående vil det ses at katalysatorene anvendt for foreliggende fremgangsmåte viser meget mindre tap i ytelsestall (ja, noen av katalysatorene viser endog en forbedring i ytelsestall) sammenlignet med referansekatalysatorene. Dette betyr at katalysatorene anvendt for den foreliggende fremgangsmåte oppviser en lagt større redox-stabilitet når de utsettes for ugunstige reaksjonsbetingelser, sammenlignet med konvensjonelle katalysatorer.

10

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av acrolein og acrylsyre fra propylen ved dampfaseoxydasjon av propylen med molekyllært oxygen ved en temperatur av 200-600°C under anvendelse av en katalysator med formelen

$$K_a (Co \text{ og/eller } Ni)_b Fe_c Bi_d M_e Mo_{12} O_x$$
 hvori $M = Cr, W, Ge, Mn, Sb, Cu, P, Sn$ eller Mg ,
 a er større enn 0 og opp til 6, b, c og d er større enn 0 og opp til 20, e er minst 0,01, og x er antallet oxygenatomer som er nødvendige for å tilfredsstille valensbehovet for oxygen for de andre tilstedeværende elementer i katalysatoren, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator hvori M betegner et to-elementsystem bestående av $Cr+W, Ge+W, Mn+Sb, Cr+P, Ge+P, Cu+W, Cu+Sn, Mn+Cr, Mg+P$ eller $Mg+W$, idet e i M_e kan være opp til 12 og minimumsmengden for hvert element i M er 1 atom% beregnet på antall atomer i komponenten M .
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at elementene i katalysatoren er tilstede slik at $0 < a \leq 0,5; 0,1 \leq b \leq 20; 0,1 \leq c \leq 20; 0,1 \leq d \leq 20$ og $0,01 \leq e \leq 6$.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at M er $Cr+W$.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at M er $Mn+Cr$.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
karakteriseret ved at M er Mn+Sb.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
karakteriseret ved at M er Ge+W.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1-6,
karakteriseret ved at Ni og Co er tilstede i
katalysatoren.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 2-7,
karakteriseret ved at a er minst 0,03.