

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1053-93**

(22) Přihlášeno: **02. 06. 93**

(30) Právo přednosti:
25. 06. 92 DE 92/4220859

(40) Zveřejněno: **16. 02. 94**
(Věstník č. 2/94)

(47) Uděleno: **08. 10. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **16. 12. 98**
(Věstník č. 12/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 23/88

B 01 J 23/887

C 07 C 45/32

C 07 C 57/04

(73) Majitel patentu:

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Neumann Hans-Peter dr., Mannheim, DE;

Martan Hans dr., Frankenthal, DE;

Petersen Hermann dr., Gruenstadt, DE;

Doerflinger Walter, Oestringen, DE;

(74) Zástupce:

**Koreček Ivan JUDr. Advokátní a patentová
kancelář, Na baště sv. Jiří 9, Praha 6,
16000;**

(54) Název vynálezu:

**Hmota na bázi multikovových oxidů,
způsob její výroby a její použití**

(57) Anotace:

Hmota na bázi multikovových oxidů obecného vzorce I
($X^1_a X^2_b O_x$)_p ($X^2_h O_y$)_q (I),

kde znamená

X^1 bizmut, tellur, antimon, cín a/nebo měď,

X^2 molybden a/nebo wolfram,

a 0,01 až 8,

b 0,1 až 30,

h 8 až 16,

x a y čísla, která jsou určena mocenstvím a
četností prvků v obecném vzorci I, odlišných od
atomu kyslíku, a

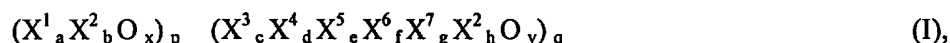
p a q čísla, jejichž poměr p/q je 0,1 až 10,
přičemž hmota obsahuje trojrozměrné prostory
 $X^1_a X^2_b O_x$ o maximálním průměru 1 až 25 μm. Způ-

sob výroby hmoty spočívá v tom, že se nejprve vyrobí
prášek z kalcinovaného směsného oxidu vzorce
 $X^1_a X^2_b O_x$ s největším průměrem částic 1 až 25 μm
jako výchozí hmota 1, dále se ze složek požadované
hmoty obecného vzorce I připraví vysušená výchozí
hmota 2, výchozí hmota 1 a výchozí hmota 2 se
navzájem smíchají v požadovaném poměru a takto
vzniklá směs se kalcinuje. Hmota je aktivním a se-

lektivním katalyzátorem pro oxidaci orga-
nických sloučenin v plynné fázi.

Hmota na bázi multikovových oxidů, způsob její výroby a její použitíOblast techniky

Tento vynález se týká hmot obecného vzorce I



5 ve kterém symboly mají tyto významy:

X^1 znamená bizmut, tellur, antimon, cín a/nebo měď,

X^2 znamená molybden a/nebo wolfram,

X^3 znamená alkalický kov, thallium a/nebo samarium,

X^4 znamená kov alkalické zeminy, nikl, kobalt, měď, mangan, zinek, cín, kadmium a/nebo
10 rtuť,

X^5 znamená železo, chrom, cer a/nebo vanad,

X^6 znamená fosfor, arzen, bor a/nebo antimon,

X^7 znamená kov vzácné zeminy, titan, zirkonium, niob, tantal, rhenium, ruthenium, rhodium,
stříbro, zlato, hliník, gallium, indium, křemík, germanium, olovo, thorium a/nebo uran,

15 a představuje 0,01 až 8,

b představuje 0,1 až 30,

c představuje 0 až 4,

d představuje 0 až 20,

e představuje 0 až 20,

20 f představuje 0 až 6,

g představuje 0 až 15,

h představuje 8 až 16,

x a y představují čísla, která jsou určena mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci I, které
se odlišují od atomu kyslíku, a

25 p a q představují čísla, jejichž poměr p/q činí od 0,1 do 10,

obsahujících trojrozměrné oblasti chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$, ohraničené od svého lokálního
okolí na základě svého chemického složení, lišícího se od svého lokálního okolí, jejichž horní
mez průměru (nejdelší vzdálenosti sloučenin, které procházejí těžištěm oblasti dvou bodů,
nacházejících se na povrchu (hraniční ploše) oblasti) činí 1 až 25 μm , s výhodou 1 až 20 μm
30 a zvláště výhodně 5 až 15 μm .

Tento vynález se kromě toho týká způsobu výroby těchto hmot, stejně jako jejich použití.
(Experimentální stanovení horní meze průměru dovoluje například metoda rentgenové analýzy
rozptylu energie (EDXS - energiedispersive Röntgenanalyse), například elektronovým zářením,
sledovaným mikrosondou JEOL JCSA/733).

35 Dosavadní stav techniky

Hmoty obecného vzorce I jsou známy z evropského patentu č. 835.

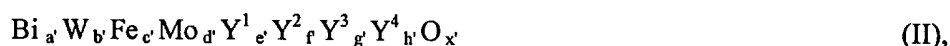
S ohledem na výrobu těchto hmot evropský patent č. 835 doporučuje připravit směsný oxid
vzorce $X^1_a X^2_b O_x$ v nepřítomnosti látek, obvykle tvořících hmotu obecného vzorce I, směsný oxid
se po svém vzniku smísí se zdrojem látek, obvykle tvořících hmotu obecného vzorce I a směs se
40 po vysušení kalcinuje.

V jednotlivých případech se výroba může provádět tak, že se pro vznik látky vzorce $X^1_a X^2_b O_x$
vhodným způsobem sráží roztoky, obsahující rozpustné sloučeniny prvků X^1 a X^2 , vysrážený
produkt se po vysušení a kalcinaci rozemele v kulovém mlýně a poté se prášek smíchá s vodnou
směsí, která obsahuje zdroj běžných látek pro hmotu obecného vzorce I, směs se vysuší

a kalcinuje, nebo se bezprostředně přidá zdroj obvyklých látek v suspenzi, obsahující produkt, předem vytvořený vhodným způsobem vysrážení, a přitom vytvořená směs se vysuší a kalcinuje.

Z evropského patentu č. 835 je dále známo, že se hmoty obecného vzorce I používají jako katalyzátory pro katalytickou oxidaci organických sloučenin v plynné fázi. Nedostatkem hmot obecného vzorce I, zveřejněných v evropském patentu č. 835, však je, že nemohou zcela uspokojit při použití ke katalytickým oxidacím organických sloučenin v plynné fázi, jak s ohledem na aktivitu, tak také s ohledem na selektivitu.

Z německého spisu DE-C 33 38 380 jsou známy katalyticky aktivní hmoty obecného vzorce II



ve kterém symboly mají tyto významy:

- Y¹ znamená nikl nebo kobalt,
 - Y² znamená thallium, alkalický kov a/nebo kov alkalické zeminy,
 - Y³ znamená fosfor, arzen, bor, antimon, cín, cer, olovo a/nebo niob,
 - Y⁴ znamená křemík, hliník, zirkonium a/nebo titan,
 - d' představuje číslo 12,
 - a' představuje 0,5 až 5,
 - b' představuje 0,5 až 4, přičemž poměr a'/b' je 0,1 až 4,
 - c' představuje 0,2 až 5,
 - e' představuje 3 až 10,
 - f' představuje 0,02 až 2,
 - g' představuje 0 až 5,
 - h' představuje 0 až 10, a
 - x' představuje číslo, které je určeno mocnostvím a četností prvků v obecném vzorci II, které jsou odlišné od atomů kyslíku,
- které se získají tím, že se nejprve promísí sloučenina bizmutu a wolframu ve vodném prostředí, vodná směs se vysuší, výsledná hmota se kalcinuje za teploty 600 až 900 °C a nakonec se rozmělní na prášek tak, že velikost zrna je menší než 152 μm, a stejně jako předtím získaný prášek se vnese do vodného roztoku zdroje obvyklých látek, tvořících hmotu obecného vzorce II, výsledná směs se vysuší, tvaruje a kalcinuje.

Z německého spisu DE-C 33 38 380 je známo, že hmoty obecného vzorce II jsou vhodné jako katalyzátory pro oxidativní výrobu nenasycených aldehydů v plynné fázi.

Nedostatkem hmot obecného vzorce II, které jsou známy z německého spisu DE-C 33 38 380, však je, že nemohou zcela uspokojit požadavky při použití ke katalytické oxidativní výrobě nenasycených aldehydů v plynné fázi, jak s ohledem na aktivitu, tak také s ohledem na selektivitu.

Úkolem tohoto vynálezu tudíž je, zajistit hmoty obecného vzorce I, které jako katalyzátory pro katalytickou oxidaci organických sloučenin v plynné fázi, zvláště pro katalytickou oxidaci při výrobě nenasycených aldehydů v plynné fázi, stejně jako nenasycených karboxylových kyselin, mají zvýšenou účinnost s ohledem na aktivitu a selektivitu. Vynález tento úkol řeší.

40 Podstata vynálezu

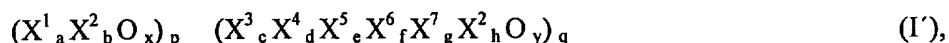
Hmota podle vynálezu spočívá v tom, že má obecný vzorec I



kde znamená

X¹ bizmut, tellur, antimon, cín a/nebo měď,

- X^2 molybden a/nebo wolfram,
 a 0,01 až 8,
 b 0,1 až 30,
 h 8 až 16,
 5 x a y čísla, která jsou určena mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci I, které se odlišují od atomu kyslíku, a
 p a q čísla, jejichž poměr p/q je 0,1 až 10,
 přičemž má trojrozměrné prostory chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$ o největším průměru 1 až 25 μm , přičemž však může obsahovat i přídavné, nikoliv však nutné složky a pak odpovídá
 10 obecnému vzorci I'

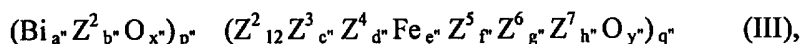


kde X^1 , X^2 , a , b , h , p , q , x a y mají shora uvedený význam a

kde znamená

- X^3 alkalický kov, thallium a/nebo samarium,
 15 X^4 kov alkalické zeminy, nikl, kobalt, měď, mangan, zinek, cín, kadmium a/nebo rtuť,
 X^5 železo, chrom, cer a/nebo vanad,
 X^6 fosfor, arzen, bor a/nebo antimon,
 X^7 kov vzácné zeminy, titan, zirkonium, niob, tantal, rhenium, ruthenium, rhodium, stříbro, zlato, hliník, gallium, indium, křemík, germanium, olovo, thorium a/nebo uran,
 20 c až 4,
 d až 20,
 e až 20,
 f až 6,
 g až 15,
 25 a rovněž má trojrozměrné prostory chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$ o největším průměru 1 až 25 μm .

Zvláště výhodné jsou hmoty obecného vzorce I, kde znamená X^1 bizmut. Z nich jsou opět výhodné hmoty obecného vzorce III



- 30 kde
 Z^2 znamená molybden a/nebo wolfram,
 Z^3 znamená nikl a/nebo kobalt,
 Z^4 znamená thallium alkalický kov a/nebo kov alkalické zeminy,
 Z^5 znamená fosfor, arzen, bor, antimon, cín, cer a/nebo olovo,
 35 Z^6 znamená křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,
 Z^7 znamená měď, stříbro a/nebo zlato,
 a'' představuje 0,1 až 1,
 b'' představuje 0,2 až 2,
 c'' představuje 3 až 10,
 40 d'' představuje 0,02 až 2,
 e'' představuje 0,01 až 5, s výhodou 0,1 až 3,
 f'' představuje 0 až 5,
 g'' představuje 0 až 10,
 h'' představuje 0 až 1,
 45 x'' a y'' odpovídají číslům, která jsou určena mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci III, které jsou odlišné od kyslíku, a
 p'' a q'' znamenají čísla, jejichž poměr p''/q'' činí od 0,1 do 5, s výhodou od 0,5 do 2,

přičemž obzvláště výhodné jsou takové hmoty obecného vzorce III, ve kterých $Z^2_{b^*}$ představuje (wolfram) $_{b^*}$ a Z^2_{12} značí (molybden) $_{12}$.

- 5 Dále je výhodné, pokud alespoň 50 % molárních (s výhodou 100 % molárních) celého podílu vzorce $(X^1_a X^2_b O_x)_p ((Bi_a Z^2_{b^*} O_x)_{p'})$ hmot obecného vzorce I podle tohoto vynálezu (hmot obecného vzorce III) je ve formě trojrozměrných oblastí chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$ ($Bi_a Z^2_{b^*} O_x$), ohraničené od svého lokálního okolí na základě svého chemického složení, lišícího se od svého lokálního okolí, jejichž horní mez průměru je v rozmezí od 1 do 25 μm (s výhodou od 1 do 20 μm a obzvláště výhodně od 5 do 15 μm).

- 10 Čím větší je procentuální podíl hmoty v odlišné průměrné velikosti, která má hodnotu v rozmezí od 1 do 25 μm (s výhodou od 1 do 20 μm a zvláště výhodně od 5 do 15 μm), tím výhodněji se osvědčují hmoty podle tohoto vynálezu.

Tento údaj znamená, že s výhodou alespoň polovina horních mezí průměru je v rozmezí od 1 až do 25 μm (s výhodou v rozmezí od 1 do 20 μm , zvláště výhodně od 5 do 15 μm) a zcela zvláště výhodně jsou v tomto rozmezí všechny horní meze průměru.

- 15 Hmoty obecného vzorce I podle tohoto vynálezu se dají získat obzvláště vhodným způsobem tak, že se například nejprve o sobě známým způsobem (viz evropský patent č. 835 a německý spis DE-C 33 38 380) připraví kalcinovaný směsný oxid obecného vzorce $X^1_a X^2_b O_x$ (například smísením solí rozpustných ve vodě, obsahujících X^1 , jako dusičnanu, uhličitanu, hydroxidu nebo octanu, s X^2 -kyselinami nebo jejich amonnými solemi ve vodném prostředí, směs se vysuší /sušení se s výhodou provádí rozstřikováním/ a vysušené hmoty se kalcinují), získaná látka se 20 rozmělní (například v kladivovém mlýně nebo tryskovým mletím) a z přítom získaného prášku, zpravidla tvořeného částicemi v podstatě kulového tvaru, se oddělí tříděním, prováděným o sobě známým způsobem (například proséváním za vlhka nebo za sucha), soubor zrn s horní mezí průměru velikosti zrna, ležící pod horní mezí průměru, požadovaného pro hmoty obecného 25 vzorce I, a s výhodou se tímto způsobem oddělený soubor zrn smíchá s jemně rozmělněným oxidem křemičitým, výhodně v množství od 0,1 do 3 % hmotnostních, vztaheno na hmotnost tohoto odděleného souboru zrn, (číselná střední horní mez průměru zrna částic oxidu křemičitého, které jsou obvykle v podstatě kulového tvaru, činí od 10 do 50 nm) a tak se vyrobí výchozí hmota 1.

- 30 U předem kalcinovaného směsného oxidu jde s výhodou o oxid se stechiometrickým poměrem BiZ^2O_6 , $Bi_2Z^2_2O_9$ a/nebo $Bi_2Z^2_3O_{12}$, z nichž je obzvláště výhodný $Bi_2Z^2_2O_9$, kde Z^2 představuje wolfram.

Kalcinační teplota činí účelně 400 až 900 °C, s výhodou 600 až 900 °C. Kalcinace se obvykle provádí v proudu vzduchu. Doba kalcinace se zpravidla protáhne na několik hodin.

- 35 Z obvyklých složek pro požadované hmoty podle tohoto vynálezu se obvykle vyrobí, pokud se vychází o sobě známým způsobem z vhodných zdrojů (viz například evropský patent č. 835 a německý spis DE-C 33 38 380), co nejdůkladněji promíchaná, s výhodou jemně rozmělněná, suchá směs (například získaná vzájemným stykem vodorozpustných solí, jako jsou halogenidy, dusičnany, octany, uhličitany nebo hydroxidy, ve vodném roztoku a následným sušením 40 rozstřikovaného vodného roztoku nebo vzájemným stykem solí nerozpustných ve vodě, například oxidů, suspendovaných ve vodném prostředí a následným sušením rozstřikované suspenze), která se zde označuje jako výchozí hmota 2. Podstatné je pouze to, že u složek výchozí hmoty 2 buď jde již o oxidy, nebo o takové sloučeniny, které se dají převést na oxidy zahříváním, popřípadě v přítomnosti kyslíku.

- 45 Nakonec se výchozí hmota 1 a výchozí hmota 2 navzájem smíchají v požadovaném hmotnostním poměru, s výhodou se zhutní působením tlaku a poté (obvykle v proudu vzduchu) se kalcinují, účelně za teploty od 400 až 600 °C, po dobu několika hodin. Při méně výhodné formě provedení se mohou předem vyrobené kalcinované směsné oxidy obecného vzorce $X^1_a X^2_b O_x$ důkladně smíchat se zdrojem obvyklých složek požadované hmoty podle vynálezu také v kapalném,

s výhodou vodném prostředí. Tento směsný oxid se nakonec vysuší za vzniku důkladně vysušené směsi a poté se formuje nebo ponechá v beztvare formě a kalcinuje, jak již bylo popsáno. Přitom se zdroje obvyklých složek mohou v tomto kapalném prostředí rozpustit a/nebo suspendovat, přičemž předem vyrobený kalcinovaný směsný oxid má být v podstatě nerozpustný, to znamená,
 5 že se musí předložit jako suspenze.

V případě plných katalyzátorů se provádí slisování na požadovaný geometrický tvar katalyzátoru, přičemž výhodné jsou duté válečky s vnějším průměrem a délkou od 2 do 10 mm a tloušťkou stěny od 1 do 3 mm. Aktivní hmoty obecného vzorce I podle tohoto vynálezu se však mohou po kalcinaci také rozmělnit a nanést na nosné látky pro výrobu nosičových katalyzátorů.
 10 Nanášení se může rovněž provádět již před závěrečnou kalcinací. V tomto případě se nanášení provádí podle evropského patentu č. 293 859. Je samozřejmé, že se hmoty podle tohoto vynálezu mohou také používat v práškové formě.

Průmyslová využitelnost

Hmoty podle tohoto vynálezu jsou obzvláště vhodné jako katalyzátory se zvýšenou aktivitou a selektivitou pro katalytickou oxidaci organických sloučenin v plynné fázi, jako nižších alkanů, alkanolů, alkanalů, alkenů a alkenalů (vždy se 3 až 6 atomy uhlíku), na olefinicky nenasycené aldehydy a/nebo karboxylové kyseliny, jakož i na odpovídající nitrily (amoxidace, především propenu na akrylonitril a 2-methylpropenu nebo terc.-butanolu na methakrylonitril). Tyto katalyzátory se však také hodí k oxidativní dehydrogenaci organických sloučenin.

20 Zvláště vhodné jsou hmoty podle tohoto vynálezu k oxidativní výrobě akroleinu, kyseliny akrylové, methakroleinu a kyseliny methakrylové v plynné fázi, přičemž jako výchozích sloučenin se s výhodou používá propenu nebo 2-methylpropenu, popřípadě terc.-butanolu. Zvláště výhodně se hmoty podle tohoto vynálezu používají jako katalyzátory pro výrobu akroleinu a methakroleinu.

25 Jako oxidační prostředek se o sobě známým způsobem používá kyslík, účelně zředěný inertními plyny. Jako inertní plyny přicházejí v úvahu například dusík nebo vodní pára. Reakční teplota a reakční tlak jsou odborníkovi v oboru známé.

Příklady provedení vynálezu

Příklad

30 a) Výroba výchozí hmoty 1

50 kg roztoku dusičnanu bizmutitého ve vodné kyselině dusičné (11 % hmotnostních bizmutu, 6,4 % hmotnostních kyseliny dusičné, vztaženo vždy na roztok) se uvede do styku s 6,7 kg kyseliny wolframové a míchá po dobu 1 hodiny za teploty 50 °C.

35 Získaná suspenze se vysuší rozstřikováním a kalcinuje po dobu 2 hodin za teploty 750 °C. Takto získaný kalcinovaný směsný oxid ($\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ s malým obsahem oxidu wolframového jako nečistoty) se rozele a třídí na frakce s horní mezí průměru zrna (d):

VF1:	$0,1 \mu\text{m} < d \leq 1 \mu\text{m}$
F2:	$1 \mu\text{m} < d \leq 5 \mu\text{m}$
F3:	$5 \mu\text{m} < d \leq 10 \mu\text{m}$
40 F4:	$10 \mu\text{m} < d \leq 15 \mu\text{m}$
F5:	$15 \mu\text{m} < d \leq 20 \mu\text{m}$
F6:	$20 \mu\text{m} < d \leq 25 \mu\text{m}$
VF7:	$30 \mu\text{m} < d \leq 50 \mu\text{m}$
VF8:	$90 \mu\text{m} < d \leq 120 \mu\text{m}$

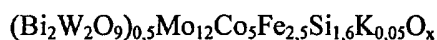
Nakonec se všechny frakce rozemelou s 1 % (vztaženo na jejich hmotnost) jemně rozmělněného oxidu křemičitého (číselná střední horní mez průměru 28 nm).

b) Výroba výchozí hmoty 2

- 5 Roztok 85,5 kg molybdenanu amonného ve 240 litrech vody se nechá reagovat s roztokem 11,9 kg dusičnanu kobaltnatého a 5,7 kg dusičnanu železitého v 80 litrech vody, se 7,8 kg hmotnostně 20% vodnou směsí koloidního oxidu křemičitého a 337 g hmotnostně 48% vodného roztoku hydroxidu draselného. Poté se vše míchá po dobu 3 hodin a přitom vzniklá vodná suspenze se vysuší rozstřikováním.

c) Výroba hmoty obecného vzorce I

- 10 Různé frakce VF1 až VF8, obsahující jemně rozmělněný oxid křemičitý, se smíchají vždy s potřebným množstvím výchozí hmoty 2 na hmotu obecného vzorce I o složení



- 15 a slisují na duté válečky o délce 5 mm, vnějším průměru 5 mm a tloušťce stěny 1,5 mm a potom kalcinují v proudě vzduchu za teploty 470 °C po dobu 6 hodin. Zkouška výsledné hmoty obecného vzorce I pomocí metody rentgenové analýzy rozptylu energie (EDXS) na elektronovým zářením sledované mikrosondě JEOL JXA/733 ukazuje, že výsledná hmoty obecného vzorce I zaujímá oblasti chemického složení $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, ohraničené od svého lokálního okolí na základě svého chemického složení, lišícího se od svého lokálního okolí, jejichž horní mez průměru v podstatě odpovídá horní mezi průměru zrna z frakcí zrna VF1 až VF8, kterých
20 bylo použito pro její výrobu.

d) Katalytická oxidace propenu v plynné fázi

- 25 Do reakční trubice (V2A, tloušťka stěny 2 mm, vnitřní průměr 25 mm, temperování solnou lázní), naplněné vždy 1200 ml hmoty obecného vzorce I z části c), se zavádí 2400 NI/h plynné směsi, která sestává z 5 % objemových propenu, 9 % objemových kyslíku a 86 % objemových dusíku.

Teplota solné lázně se ve všech případech upraví tak, že při jednoduchém průchodu se dosáhne konverze propenu, odpovídající přibližně 98 % molárním.

- 30 Příslušné teploty solné lázně (měřítko pro aktivitu použité hmoty obecného vzorce I), náležející jako funkce frakcím VF1 až VF8, použitým ve formě výchozí hmoty 1 pro výrobu hmoty obecného vzorce I, stejně jako výsledné selektivity (vztaženo na součet vzniklého akroleinu a kyseliny akrylové) jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka

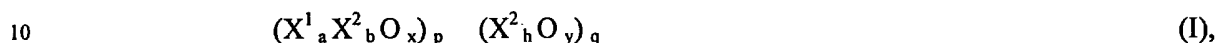
	Konverze propenu (% molární)	Teplota solné lázně (°C)	Selektivita (% molární)
VF1	98	350	95,8
F2	97,9	338	96,8
F3	98,1	330	96,3
F4	97,9	322	95,7
F5	98,0	322	95,0
F6	97,9	337	94,3
VF7	98,0	355	93,8
VF8	98,0	382	90,8

Jak je zřejmé, prochází aktivita, stejně jako selektivita, výrazným maximem, přičemž při kombinaci obou veličin se projevují jako zvláště výhodné takové hmoty obecného vzorce I, u kterých horní mez průměru v nich obsažené chemicky ohraničené oblasti složení $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ je výhradně v oblasti od 1 do 25 μm .

- 5 Po provozní době 500 hodin se podrobily použité hmoty obecného vzorce I ještě jednou metodě rentgenové analýzy rozptylu energie. Přitom se prokázalo, že chemicky ohraničené oblasti složení $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ se v podstatě nezměnily s ohledem na jejich horní mez průměru.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Hmota na bázi multikovových oxidů obecného vzorce I



kde znamená

- X^1 bizmut, tellur, antimon, cín a/nebo měď,
 X^2 molybden a/nebo wolfram,
 a 0,01 až 8,
 15 b 0,1 až 30,
 h 8 až 16,
 x a y čísla, která jsou určena mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci I, které se odlišují od atomu kyslíku, a
 p a q čísla, jejichž poměr p/q je 0,1 až 10,
 20 obsahující trojrozměrné prostory chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$, jejichž největší průměr je 1 až 25 μm .

2. Hmota podle nároku 1, obsahující celý podíl $(X^1_a X^2_b O_x)_p$ ve formě trojrozměrného prostoru chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$, kde jednotlivé symboly mají v nároku 1 uvedený význam.

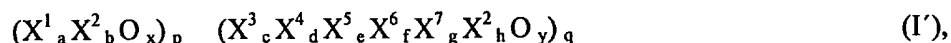
3. Hmota podle nároku 1, obsahující alespoň hmotnostně 50 % trojrozměrných prostorů chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$, kde jednotlivé symboly mají v nároku 1 uvedený význam, o maximálním průměru 1 až 25 μm , vztaheno na trojrozměrné prostory chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$ jako celek.

4. Hmota podle nároku 1, obsahující výhradně trojrozměrné prostory chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$, kde jednotlivé symboly mají v nároku 1 uvedený význam, o maximálním průměru 1 až 25 μm .

5. Hmota podle nároků 1 až 4, ve kterých X^1 znamená bizmut.

6. Hmota podle nároků 1 až 5, ve kterých trojrozměrným prostorem $X^1_a X^2_b O_x$ je $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

7. Hmota podle nároku 1 obecného vzorce I



- kde X^1 , X^2 , a, b, h, p, q, x a y mají v nároku 1 uvedený význam a kde znamená
 X^3 alkalický kov, thallium a/nebo samarium,

- X^4 kov alkalické zeminy, nikl, kobalt, měď, mangan, zinek, cín, kadmium a/nebo rtuť,
 X^5 železo, chrom, cer a/nebo vanad,
 X^6 fosfor, arzen, bor a/nebo antimon,
 X^7 kov vzácné zeminy, titan, zirkonium, niob, tantal, rhenium, ruthenium, rhodium, stříbro,
5 zlat, hliník, gallium, indium, křemík, germanium, olovo, thorium a/nebo uran,
c až 4,
d až 20,
e až 20,
f až 6,
10 g až 15,

obsahující trojrozměrné prostory chemického složení $X^1_a X^2_b O_x$, jejichž největší průměr je 1 až 25 μm .

8. Způsob výroby hmoty obecného vzorce I podle nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e**
t í m, že se nejprve vyrobí jemně rozmělněný prášek z kalcinovaného směsného oxidu vzorce
15 $X^1_a X^2_b O_x$, s největším průměrem částic 1 až 25 μm jako výchozí hmota 1, ze zdroje složek
požadované hmoty obecného vzorce I se vyrobí jemně rozmělněná vysušená výchozí hmota 2,
která obsahuje směs těchto zdrojů v oxidové formě a/nebo ve formě převeditelné kalcinací na
oxidy, výchozí hmota 1 a výchozí hmota 2 se navzájem smíchají v požadovaném poměru a směs
se kalcinuje.
- 20 9. Použití hmot podle nároků 1 až 7 jako katalyzátorů pro katalytickou oxidaci organických
sloučenin v plynné fázi.

Konec dokumentu
