

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

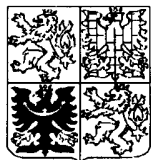
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 2956-95

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 11. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.11.94,  
14.11.94, 25.11.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/279358, 94/279357,  
94/291116**

(33) Země priority: **JP, JP, JP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 05. 98**  
**(Věstník č. 5/98)**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**B 01 J 23/28**  
**B 01 J 23/20**  
**C 07 C 57/05**

(71) Přihlášovatel:

NIPPON SHOKUBAI CO., LTD., Osaka, JP;

(72) Původce:

Tanimoto Michio, Himeji-shi, JP;

Mihara Ichiro, Himeji-shi, JP;

Kawajiri Tatsuya, Himeji-shi, JP;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,  
Praha 4, 14021;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby kyseliny akrylové**

(57) Anotace:

Kyselinu akrylovou lze úspěšně vyrábět katalytickou oxidací akrolenu v plynné fázi v přítomnosti molybden/vanadového katalyzátoru oxidace připraveného s použitím speciálních výchozích surovin pro jednotlivé kovové prvky vytvářející katalyzátor. Výhodný příklad postupu přípravy tohoto katalyzátoru používá jako výchozí surovinu vanadu metavanadát amonný a alespoň jeden oxid vanadu, v němž je vanad přítomen v mocentství větším, než 0 ale menším, než 5; jako výchozí surovinu mědi dusičnan měďnatý; a jako výchozí surovinu antimnu alespoň jeden oxid antimonu, v němž je antimon přítomen v mocentství větším než 0, ale menším než 5.

CZ 2956-95 A3

č.j.	009033
DOŠLO	06. II. 96
URAD	
PRŮMYSL. ÚŘEDU	
VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

*Způsob*  
Postup výroby kyseliny akrylové

### Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu výroby kyseliny akrylové. Konkrétně se předkládaný vynález týká způsobu výroby kyseliny akrylové, který spočívá v katalytické oxidaci akroleinu v plynné fázi nebo plynu obsahujícího akrolein molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti molybden/vanadového katalyzátoru oxidace připraveného za speciálních podmínek.

### Dosavadní stav techniky

Pro vysoce účinnou výrobu kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi byla navržena řada katalyzátorů. Většinu z nich tvoří molybden/vanadové katalyzátory obsahující molybden a vanad jako hlavní složky.

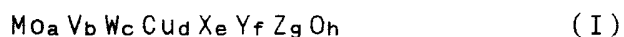
Některé z dosud navržených molybden/vanadových katalyzátorů podávají z hlediska průmyslové výroby vysoké výtěžky kyseliny akrylové a skutečně se při průmyslové výrobě kyseliny akrylové používají. Běžné molybden/vanadové katalyzátory však nejsou při výrobních podmínkách dostatečně stabilní a neumožňují vysoké výtěžky kyseliny akrylové dlouhodobě. To vedlo k nutnosti vývoje molybden/vanadových katalyzátorů, které by byly za podmínek výroby kyseliny akrylové oxidací akroleinu dlouhodobě stabilní.

Přístup k vývoji molybden/vanadového katalyzátoru uvedených vlastností zahrnuje studii zaměřenou na zlepšení postupu přípravy katalyzátoru. Japonská patentová publikace č. 25914/1975 například uvádí, že použitím organické kyseliny (např. kyseliny šťavelové) při přípravě katalyzátoru, lze ovlivnit oxidační stav katalyzátoru, neboť vzniká molybden-vanadová sloučenina. Při takto zlepšeném postupu přípravy katalyzátoru však teplo generované rozkladem

organické kyseliny při stupni zahřívání a žíhání katalyzátoru zcela ruší nové přínosné vlastnosti katalyzátoru; pokud je takto připravený katalyzátor používán dlouhodobě při oxidaci akroleinu, je obtížné udržet funkci organické kyseliny použité při jeho přípravě; a tedy katalyzátor připravený výše uvedeným postupem nevede při průmyslové aplikaci k uspokojivým výtěžkům kyseliny akrylové a není dostatečně dlouho stabilní.

### Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je (1) vyvinout molybden/vanadový katalyzátor pro výrobu kyseliny akrylové, reprezentovaný obecným vzorcem I



(popis jednotlivých prvků a jejich poměrného zastoupení je uveden později), který je vysoce účinný, selektivní a stabilní a který je stejnoměrně a dlouhodobě účinný a (2) vyvinout způsob výroby kyseliny akrylové s dlouhodobě vysokými výtěžky, který zpočívá v katalytické oxidaci akroleinu v plynné fázi nebo plynu obsahujícího akrolein molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti výše zmíněného molybden/vanadového katalyzátoru.

T.V. Andrushkevich, Catal.Rev.-Sci.Eng., 35, str. 213 (1993) uvádí, že aktivní složka molybden/vanadového katalyzátoru obecného vzorce I,  $\text{VMo}_3\text{O}_{11}$  (dále nazývána molybden/vanadová aktivní sloučenina), podléhá v průběhu oxidace akroleinu modifikaci, která vede k poškození katalyzátoru; jakmile je většina vanadu přeměněna na sloučeninu pětimocného vanadu (např.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) dochází k výraznému snížení selektivity vzniku akrylové kyseliny z akroleinu.

Autoři předkládaného vynálezu testovali vlastnosti změn molybden/vanadových katalyzátorů, například změn ve velikosti povrchu, objemu pórů atd., pomocí rentgenové difraktometrie, atd., porovnávali rozdíly fyzikálně chemických vlastností

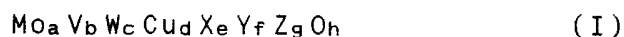
použitých katalyzátorů o snížené účinnosti s vlastnostmi katalyzátorů dosud nepoužitých. Z provedených testů vyplývá, že v rentgenografické analýze molybden/vanadového katalyzátoru pík objevující se při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m souvisí s účinností katalyzátoru a její změnou s časem. Podle výše zmiňované literatury lze pík při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m přiřadit k molybden/vanadové aktivní sloučenině ( $\text{VMo}_3\text{O}_{11}$ ).

Dále je uveden konkrétní popis molybden/vanadového katalyzátoru o složení (poměr atomů s vyloučením kyslíku)  $\text{Mo}_{1,2}\text{V}_5\text{W}_1\text{Cu}_{2,2}\text{Sr}_{0,5}$ . U tohoto katalyzátoru, čerstvého i použitého (po osmihodinové katalytické oxidaci akroleinu v plynné fázi) byla měřena plocha povrchu metodou BET a objem pórů. Velikosti ploch povrchu se příliš nelišily,  $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ , resp.  $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Též hodnoty objemu pórů se příliš nelišily,  $0,22 \text{ ml/g}$ , resp.  $0,21 \text{ ml/g}$ . Naprotitomu výsledky rentgenové difraktometrie byly pro čerstvý a použitý katalyzátor odlišné, zejména pro pík při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m (přiřazený molybden/vanadové aktivní sloučenině) a pík při  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m (přiřazený  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sloučenině pětimocného vanadu). Intenzita píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m byla velmi nízká (65) pro použitý (8 hod.) katalyzátor, zatímco pro čerstvý měla hodnotu 100. Bylo tudíž zjištěno, že katalytická aktivita katalyzátoru silně souvisí s intenzitou píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m molybden/vanadové aktivní sloučeniny a že jednou z příčin snižování aktivity katalyzátoru při reakci je pokles krystalické fáze sloučeniny s píkem při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m.

Autoři vynálezu tedy provedli extenzivní studii zaměřenou na tvorbu molybden/vanadové aktivní sloučeniny s píkem při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m. Zjistili, že katalyzátor získaný při použití vanadu a mědi, resp. metavanadátu amonného a dusičnanu měďnatého jako surovin a při nahrazení části metavanadátu amonného a/nebo dusičnanu měďnatého níževalentním oxidem vanadu a/nebo níževalentním oxidem mědi, nebo katalyzátor získaný při použití výše uvedených surovin a navíc níževalentního oxidu antimonu a/nebo níževalentního oxidu cínu, vykazuje zvýšenou intenzitu píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m

příslušejícímu molybden/vanadové aktivní sloučenině a sníženou intenzitu píku při  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m příslušejícímu  $V_2O_5$  a že katalyzátor získaný výše uvedeným způsobem vykazuje zvýšenou katalytickou aktivitu a stabilní dlouhodobou účinnost. Předkládaný vynález vychází z uvedeného zjištění.

Předkládaný vynález poskytuje způsob výroby kyseliny akrylové, který spočívá v katalytické oxidaci akroleinu v plynné fázi nebo plynu obsahujícího akrolein molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti molybden/vanadového katalyzátoru oxidace obecného vzorce I:



(kde Mo je molybden; V je vanad; W je wolfram; Cu je měď; X je nejméně jeden prvek zvolený z prvků antimon nebo cín; Y je nejméně jeden prvek zvolený z prvků hořčík, vápník, stroncium a barium; Z je nejméně jeden prvek zvolený z prvků titan, zirkon a cer; O je kyslík; a, b, c, d, e, f, g a h jsou počty atomů Mo, V, W, Cu, X, Y a Z za předpokladu, že  $a = 12$ ,  $2 \leq b \leq 14$ ,  $0 \leq c \leq 12$ ,  $0 \leq d \leq 6$  (výhodně  $0,01 \leq d \leq 6$ ),  $0 \leq e \leq 5$  (výhodně  $0 < e \leq 5$ , výhodněji  $0,01 \leq e \leq 5$ ),  $0 \leq f \leq 3$  a  $0 \leq g \leq 10$ ; a h je číslo dané oxidačním stupněm individuálních prvků kromě kyslíku), přičemž uvedený molybden/vanadový oxidační katalyzátor je připravován s použitím následujících substancí a surovin vanadu, mědi, antimonu a cínu:

pokud molybden/vanadový oxidační katalyzátor neobsahuje antimon ani cín, tj. pokud  $e = 0$ ,

(A) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý  
nebo

(B) surovinou vanadu je metavanadát amonný, a  
surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale

menším než 2, nebo

(C) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2; a

pokud molybden/vanadový oxidační katalyzátor obsahuje antimon a/nebo cín, tj. pokud  $0 < e \leq 5$ ,

(D) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,

a

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, nebo

(E) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,

a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(F) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(G) surovinou vanadu je metavanadát amonný, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid

mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2, a

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, nebo

(H) surovinou vanadu je metavanadát amonný, a surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(I) surovinou vanadu je metavanadát amonný, a surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2,

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(J) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2, a

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, nebo

(K) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(L) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2,

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(M) surovinou vanadu je metavanadát amonný přičemž jeho část je použita ve formě komplexu se sloučeninou antimonu, v níž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,  
nebo

(N) surovinou vanadu je metavanadát amonný přičemž jeho část je použita ve formě komplexu se sloučeninou cínu, v níž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,  
nebo

(O) surovinou vanadu je metavanadát amonný přičemž jeho část je použita ve formě komplexu se (1) sloučeninou antimonu, v níž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5 a (2) sloučeninou cínu, v níž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý.

V předkládaném vynálezu je molybden/vanadový katalyzátor připravován jedním z postupů zahrnujících podmínky (A) až (O), výhodněji (A) až (L). Jinými slovy ve výhodném provedení předkládaného vynálezu je kyselina akrylová vyráběna oxidací

akroleinu s použitím katalyzátoru připraveného jedním z postupů zahrnujících podmínky (A), (B) nebo (C), nebo s použitím katalyzátoru připraveného jedním z postupů zahrnujících podmínky (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K) nebo (L), tj. s použitím katalyzátoru připraveného jedním z postupů zahrnujících výchozí suroviny (A), (B) nebo (C) a suroviny antimonu a/nebo suroviny cínu.

V předkládaném vynálezu je molybden/vanadový katalyzátor připravován jedním z postupů zahrnujících podmínky (A) až (L), výhodněji (D) až (L). Proto podle výhodnějšího provedení předkládaného vynálezu je kyselina akrylová vyráběna oxidací akroleinu s použitím molybden/vanadového katalyzátoru připraveného jedním z postupů zahrnujících podmínky (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K) nebo (L).

Není zcela jasné, proč molybden/vanadový katalyzátor obecného vzorce I připravený postupem podle předkládaného vynálezu má tak vynikající vlastnosti z hlediska aktivity, selektivity a životnosti. Lze však předpokládat, že pokud jsou jako suroviny užity uvedené nízkovalentní oxidy kovů, tyto oxidy spolu vzájemně reagují, což ovlivňuje oxidační stupeň jednotlivých prvků, zejména vanadu a podporuje tvorbu výše uvedené vanad-molybdenové aktivní aloučeniny.

Následuje popis výchozích surovin pro každý prvek použitý pro přípravu předkládaného katalyzátoru.

Pokud je katalyzátor o  $e = 0$  připravován v podmínkách (A), (B) nebo (C):

Surovinami molybdenu (Mo) jsou:

paramolybdenát amonný, kyselina molybdenová, oxid molybdenu, atd., jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek.

Surovinami wolframu (W) jsou:

parawolfram amonný, kyselina wolframová, oxid wolframu, atd., jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek.

Surovinami vanadu (V) jsou:

metavanadát amonný, nebo kombinace metavanadátu amonného s oxidem vanadu, v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5.

Oxid vanadu, v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5 a který je použit v kombinaci s metavanadátem amonným (jinými slovy místo metavanadátu amonného), zahrnuje monooxid vanadu, dioxid vanadu a trioxid vanadu. Tyto oxidy lze použít jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek.

Oxid vanadu je výhodně použit v takovém množství, které vyhovuje atomovému poměru (obsah vanadu v oxidu vanadu)/(celkové množství vanadu) = 0,01/1 až 0,5/1, výhodně 0,03/1 až 0,3/1.

Surovinami mědi (Cu) jsou:

dusičnan měďnatý, nebo kombinace dusičnanu měďnatého s oxidem mědi, v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2.

Oxid mědi, v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2 a který je použit v kombinaci s dusičnanem měďnatým (jinými slovy místo dusičnanu měďnatého), zahrnuje oxid měďný.

Oxid mědi je výhodně použit v takovém množství, které vyhovuje atomovému poměru (obsah mědi v oxidu mědi)/(celkové množství mědi) = 0,01/1 až 0,5/1, výhodně 0,03/1 až 0,3/1.

Surovinami složky Y jsou:

dusičnan, uhličitan, amonná sůl, síran atd., hořčíku, vápníku, stroncia nebo baria, jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek.

Surovinami složky Z jsou:

dusičnan, uhličitan, amonná sůl, síran, hydroxid, oxid atd., titanu, zirkonu nebo ceru, jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek.

Pokud je katalyzátor o  $0 < e \leq 5$ , připravován jedním z postupů zahrnujících podmínky (D) až (L),

lze jako suroviny molybdenu, wolframu, vanadu, mědi, složky Y a Z použít stejné suroviny, jak byly uvedeny pro katalyzátor o  $e = 0$ .

Surovinami antimonu (složka X) jsou:

Alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním

oxidem antimonu, v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5. V kombinaci s oxidem antimonu lze použít další sloučeniny antimonu, jako jsou dusičnan, amonná sůl, síran, atd. Tyto sloučeniny lze použít jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek.

Jako surovin antimonu tedy lze použít samotný oxid antimonu, nebo kombinaci oxidu antimonu s jinou výše uvedenou sloučeninou antimonu.

Oxidem antimonu, v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5 a který tvoří výchozí surovinu antimonu nebo její část, jsou trioxid a tetraoxid antimonu. Tyto oxidy lze použít jednotlivě nebo ve směsi.

Surovinami cínu (složka X) jsou:

Alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu, v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4. V kombinaci s oxidem antimonu lze použít další sloučeniny cínu, jako jsou dusičnan, amonná sůl, síran, hydroxid, atd. Tyto sloučeniny lze použít jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek.

Jako surovin cínu tedy lze použít samotný oxid cínu, nebo kombinaci oxidu cínu s jinou výše uvedenou sloučeninou cínu.

Oxidem cínu, v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4 a který tvoří výchozí surovinu cínu nebo její část, je oxid cínatý.

Pokud je oxid vanadu použit v kombinaci s metavanadátem amonným, je použit v takovém množství, aby atomy vanadu v oxidu vanadu tvořily 0,1 až 45 % hmot., výhodněji 1 až 30 % hmot. z celkového množství atomů vanadu. Pokud je oxid mědi použit v kombinaci s dusičněnem měďnatým, je použit v takovém množství, aby atomy mědi v oxidu mědi tvořily 0,1 až 45 % hmot., výhodněji 1 až 30 % hmot. z celkového množství atomů mědi.

Oxid antimonu, použitý jako výchozí surovina antimonu nebo její část, je použit výhodně v takovém množství, aby oxid antimonu obsahoval 10 až 100 %, výhodně 30 až 100 % hmot. z celkového množství atomů antimonu. Oxid cínu, použitý jako

výchozí surovina cínu nebo její část, je použit výhodně v takovém množství, aby oxid cínu obsahoval 10 až 100 % hmot., výhodně 30 až 100 % hmot. z celkového množství atomů cínu.

Celkové množství atomů kovů v oxidech vanadu, mědi, antimonu a cínu (zastoupených ve výše uvedených množstvích) je výhodně takové, aby tvořilo 1 až 50 % hmot., výhodně 2 až 45 % hmot. z celkového množství atomů vanadu.

Pokud je katalyzátor o  $0 < e \leq 5$ , připravován jedním z postupů zahrnujících podmínky (M), (N), nebo (O),

lze jako suroviny molybdenu, složky Y a Z použít stejné suroviny, jak byly uvedeny pro katalyzátor o  $e = 0$ .

Surovinami vanadu jsou:

metavanadát amonný, přičemž alespoň část metavanadátu amonného je ve formě komplexu se sloučeninou nízkovalentního (X) zmíněného dále, tj. jako komplex V-X (konkrétně komplex V-Sb nebo V-Sn, nebo V-Sb-Sn).

Množství metavanadátu amonného v komplexu V-X tvoří 1 až 50 % hmot., výhodně 2 až 40 % hmot. z celkového množství použitého metavanadátu amonného.

Surovinami mědi jsou:

dusičnan měďnatý.

Surovinami antimonu (složka X) jsou:

Součástí výše uvedeného komplexu V-Sb je sloučenina antimonu v níž je antimon přítomen v mocenství vyšším než 0 a menším než 5. Typickým příkladem sloučeniny nízkovalentního antimonu je trichlorid antimonu, oxychlorid antimonu, bromid antimonu, trioxid antimonu, tetraoxid antimonu, atd. Tyto sloučeniny lze použít jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek.

Dalšími surovinami antimonu jsou sloučeniny antimonu netvořící součást komplexu V-Sb, tedy amonná sůl, síran, oxidy atd. antimonu, které lze použít jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek. Halogenidy antimonu ovšem použít nelze, neboť zhoršují provozní vlastnosti výsledného molybden/vanadového oxidačního katalyzátoru.

Surovinami cínu (složka X) jsou:

Součástí výše uvedeného komplexu V-Sn je sloučenina cínu v níž je cín přítomen v mocenství vyšším než 0 a menším než 4. Typickým příkladem sloučeniny nízkovalentního cínu je chlorid cínatý, síran cínatý, octan cínatý, štavelan cínatý, hydroxid cínatý, oxid cínatý, atd. Tyto sloučeniny lze použít jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek.

Dalšími surovinami cínu jsou sloučeniny cínu netvořící součást komplexu V-Sn, tedy amonná sůl, síran, oxidy atd. cínu, které lze použít jednotlivě nebo ve směsi dvou i více složek. Halogenidy cínu ovšem použít nelze, neboť zhoršují provozní vlastnosti výsledného molybden/vanadového oxidačního katalyzátoru.

Dalším rysem předkládaného katalyzátoru je vysoká hodnota píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m (intenzita píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m bude dále označována jako  $d_{4,00}$ ) vycházející z výsledků rentgenové difraktometrie, přiřazená vanad-molybdenové fázi katalyzátoru a nízká hodnota píku při  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m (intenzita píku při  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m bude dále označována jako  $d_{4,38}$ ) přiřazená složce katalyzátoru  $V_2O_5$ . Optimální katalytické aktivitě katalyzátoru odpovídá poměr intenzit  $d_{4,00}/d_{4,38}$  menší než 0,07. Ještě výhodnějším vlastnostem odpovídá poměr 0,06 a menší, nejvýhodnější je poměr intenzit 0 až 0,05. Pokud je poměr intenzit 0,07 a vyšší, je molybden-vanadová fáze malá a výsledná katalytická aktivita nedostačující.

Pro předkládaný vynález je požadována retence intenzity píku nejméně 80 %, výhodně nejméně 85 %, přičemž retence intenzity píku je definována jako procentuální podíl intenzit píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro katalyzátor používaný 4 000 hodin a pro dosud nepoužitý katalyzátor, vycházející z výsledků rentgenové difraktometrie. Katalyzátor o retenci intenzity píku nižší než 80 % obsahuje malé množství vanad-molybdenové sloučeniny a následkem toho má nízkou katalytickou aktivitu.

Způsob přípravy předkládaného katalyzátoru v podstatě odpovídá obecně používaným způsobům příprav obdobného typu katalyzátorů, vyjma toho, že předkládaný postup musí zahrnovat

podmínky uvedené pod body (A) až (O). Předkládaný katalyzátor lze připravit kterýmkoliv z dosud známých způsobů zahrnujících odpaření do sucha, granulaci, extruzi, apod.

Oxidy nízkovalemtních kovů lze přidat a dispergovat v kterémkoliv stupni přípravy. S ohledem na vhodnou kontrolu oxidačního stupně vanadu při přípravě katalyzátoru, jsou oxidy nízkovalemtních kovů používány výhodně ve formě malých částic o průměrné velikosti průměru 1 až 150  $\mu\text{m}$ , výhodně 5 až 100  $\mu\text{m}$ .

Při přípravě předkládaného katalyzátoru je možné použít anorganická vlákna (např. skleněná) a různé metly, efektivní pro zlepšení pevnosti katalyzátoru a snížení ztrát otěrem. Se záměrem připravit katalyzátor s vlastnostmi spadajícími do dobře ovlivnitelného rozmezí je dále možné použít různé přísady obecně známé jako pojiva prachových částic, jako dusičnan amonný, celulóza, škrob, polyvinylalkohol, kyselina stearová a pod.

Katalyzátor obecného vzorce I lze použít rovnou, výhodnější je ovšem použití ve formě navázané na inertní nosič, např. hliník, oxid hořečnatý, pórovitý hliník, infusoriová zemina a pod.

Reakční podmínky při katalytické oxidaci akroleinu v plynné fázi, nebo plynu obsahujícího akrolein s použitím katalyzátoru připraveného výše uvedeným způsobem, nevyžadují žádná vyjimečná omezení. Reakci lze provádět stejným postupem a za podobných podmínek jako analogické dobře známé reakce. Reakci lze například provést kontaktem předkládaného katalyzátoru se směsným plynem obsahujícím 1 až 15 % obj., výhodně 4 až 12 % obj. akroleinu, 0,5 až 25 % obj., výhodně 2 až 20 % obj. kyslíku, 0 až 30 % obj., výhodně 3 až 25 % obj. páry a 20 až 80 % obj., výhodně 50 až 70 % obj. inertního plynu (např. dusíku), při teplotě 180 až 350  $^{\circ}\text{C}$ , výhodně 200 až 330  $^{\circ}\text{C}$ , při tlakovém rozmezí normálního tlaku až  $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$  (lze použít snížený tlak) při prostorové rychlosti (STP) 200 až 20 000  $\text{hod}^{-1}$ , výhodně 1 000 až 10 000  $\text{hod}^{-1}$ .

Jako surový plyn vhodný pro kontakt s předkládaným katalyzátorem lze použít nejen směsný plyn obsahující

akrolein, kyslík a inertní plyn, ale též plyn obsahující akrolein získaný přímou oxidací propylenu. Pokud je zvolen tento druhý typ plynu, vedlejší produkty oxidace (kyselina akrylová, acetaldehyd a kyselina octová) a oxidy uhlíku, propan, nezreagovaný propylen atd., nepoškozují katalyzátor předkládaného vynálezu.

Výše popisovanou katalytickou oxidaci v plynné fázi lze provádět ve fixním i ve fluidním loži.

Molybden/vanadový katalyzátor předkládaného vynálezu o vysoké katalytické aktivitě vede k vysokým výtěžkům akrylové kyseliny.

Molybden/vanadový katalyzátor předkládaného vynálezu má vysokou životnost a uchovává si po dlouhou dobu vynikající provozní vlastnosti. Vede ke stejně vysokým výtěžkům akrylové kyseliny po dlouhodobém používání jako na počátku výroby, aniž by bylo nutné podstatně zvyšovat reakční teplotu.

Molybden/vanadový katalyzátor předkládaného vynálezu vykazuje vynikající výsledky i při reakcích probíhajících ve velkých navážkách.

Předkládaný vynález je dále podrobněji vysvětlen na konkrétních příkladech. Uvedené příklady jej však v žádném směru neomezuji.

#### Příklady provedení vynálezu

Pojmy "konverze akroleinu", "selektivita akrylové kyseliny" a "výtěžek akrylové kyseliny na jeden průchod" jsou v příkladech definovány dle následujících vzorců.

Konverze akroleinu (%) =

$$\frac{\text{(moly zreagovaného akroleinu)}}{\text{(moly akroleinu vstupujícího do reakce)}} \times 100$$

Selektivita akrylové kyseliny (%) =

$$\frac{\text{(moly vzniklé kyseliny akrylové)}}{\text{(moly zreagovaného akroleinu)}} \times 100$$

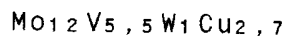
Výtěžek akrylové kyseliny na jeden průchod (%) =

$$\frac{\text{(moly vzniklé kyseliny akrylové)}}{\text{(moly akroleinu}} \times 100$$

vstupujícího do reakce) x 100

#### Příklad 1

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 106,3 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframátu amonného. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté přidáno 5,9 g oxidu měďného. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (1). Obsah kovů v katalyzátoru (1) (vyjádřený v poměrném zastoupení atomů s vyloučením kyslíku, analogicky i dále):



400 ml katalyzátoru (1) bylo umístěno do trubice z nerezové oceli ve tvaru U o průměru 25 mm. Do trubice byl zaveden směsný plyn obsahující 4 % obj. akroleinu, 4,5 % obj. kyslíku, 25 % obj. páry a 66,5 % obj. dusíku a oxidován při teplotě 255 °C po dobu 2 sec (kontaktní doba). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 1.

Samotný katalyzátor (1) byl analyzován rentgenovou difraktometrií a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž intenzita druhého píku v tabulce 1 je vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě prvního píku považované za 100.

#### Srovnávací příklad 1

Katalyzátor (2) mající stejné složení jako katalyzátor (1) byl připraven postupem uvedeným v příkladu 1, vyjma toho, že místo oxidu měďného byl použit dusičnan měďnatý. Dále oxidace byla provedena jako v příkladu 1 ovšem s použitím katalyzátoru (2). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 1.

Samotný katalyzátor (2) byl analyzován rentgenovou difraktometrií jako v příkladu 1 a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž v tabulce 1 jsou intenzity píků vyjádřeny jako relativní intenzity vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro katalyzátor (1) považované za 100.

#### Srovnávací příklad 2

Katalyzátor (3) mající stejné složení jako katalyzátor (1) byl připraven postupem uvedeným v příkladu 1, vyjma toho, že místo oxidu měďného byl použit oxid měďnatý. Dále oxidace byla provedena jako v příkladu 1 ovšem s použitím katalyzátoru (3). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 1.

Samotný katalyzátor (3) byl analyzován rentgenovou difraktometrií jako v příkladu 1 a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž v tabulce 1 jsou intenzity píků vyjádřeny jako relativní intenzity vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro katalyzátor (1) považované za 100.

Tabulka 1

příklad č.	katalyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)
příklad 1	(1)	98,8	93,3	94,5
srovn. příklad 1	(2)	94,2	88,5	94,0
srovn. příklad 2	(3)	95,5	89,8	94,1

příklad č.	relativní intenzita píků		
	d <sub>4,00</sub>	d <sub>4,38</sub>	d <sub>4,38</sub> /d <sub>4,00</sub>
příklad 1	100	5	0,05
srovn. příklad 1	82	14	0,17
srovn. příklad 2	86	12	0,14

Z tabulky 1 vyplývá, že pokud katalyzátor neobsahuje oxid vanadu, v němž je vanad přítomen v mocenství vyšším než 0 ale nižším než 5, ani sloučeninu mědi, v níž je měď přítomna v mocenství vyšším než 0 ale nižším než 2 (srovnávací příklad 1), nebo pokud je ve sloučenině mědi přítomna měď v mocenství 2 a vyšším (srovnávací příklad 2), má výsledný katalyzátor nízkou relativní intenzitu píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a nízkou katalytickou aktivitu.

#### Příklad 2

Oxidační reakce byla provedena s katalyzátorem (1) po dobu 4,00 hod, za stejných podmínek jako v příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Použitý katalyzátor (1) po reakci probíhající 4 000 hod byl analyzován rentgenovou difraktometrií jak je uvedeno v příkladu 1, změřena intenzita píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a v tabulce 2 vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro čerstvý katalyzátor (1) považované za 100.

#### Srovnávací příklad 3

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 2 avšak s použitím katalyzátoru (2). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Použitý katalyzátor (2) po reakci probíhající 4 000 hod byl analyzován rentgenovou difraktometrií jak je uvedeno v příkladu 1, změřena intenzita píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a v tabulce 2 vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro čerstvý katalyzátor (1) považované za 100.

#### Srovnávací příklad 4

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 2 avšak s použitím katalyzátoru (3). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Použitý katalyzátor (3) po reakci probíhající 4 000 hod byl analyzován rentgenovou difraktometrií jak je uvedeno v příkladu 1, změřena intenzita píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a v tabulce 2 vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem

k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro čerstvý katalyzátor (1) považované za 100.

Tabulka 2

příklad č.	katalyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)	snížení rel. int. píku $d_{4,00}$
příklad 2	(1)	97,8	92,4	94,5	90
srovn.					
příklad 3	(2)	92,7	87,2	94,1	70
srovn.					
příklad 4	(3)	94,1	88,5	94,1	73

\*  $(\text{intenzita píku při } d = 4,00 \times 10^{-10} \text{ m pro katalyzátor po reakci probíhající 4 000 hod}) / (\text{intenzita píku při } d = 4,00 \times 10^{-10} \text{ m pro čerstvý katalyzátor (1)}) \times 100$

Z tabulky 2 vyplývá, že katalyzátor připravený postupem předkládaného vynálezu je z hlediska životnosti nejlepší.

### Příklad 3

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 1 s použitím katalyzátoru (1), vyjma toho, že kontaktní doba byla změněna na 1,5 sec. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Srovnávací příklad 5

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 3 s použitím katalyzátoru (2). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Srovnávací příklad 6

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 3 s použitím katalyzátoru (3). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 4

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 1 s použitím katalyzátoru (1), vyjma toho, že podíl akroleinu a dusíku ve výchozí plynné surovině byl změněn na 5 % obj. resp. 65,5 % obj. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Srovnávací příklad 7

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 4 s použitím katalyzátoru (2). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Srovnávací příklad 8

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 4 s použitím katalyzátoru (3). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

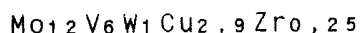
Tabulka 3

příklad č.	katalyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)
příklad 3	(1)	98,6	92,9	94,2
srovn. příklad 5	(2)	93,5	87,7	93,8
srovn. příklad 6	(3)	94,8	89,1	94,0
příklad 4	(1)	98,5	92,6	94,0
srovn. příklad 7	(2)	93,3	87,3	93,6
srovn. příklad 8	(3)	94,5	88,6	93,8

Příklad 5

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 116 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté přidáno 8,2 g oxidu měďného a 6,6 g hydroxidu zirkonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána

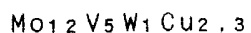
na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (4). Obsah kovů v katalyzátoru (4):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 1 s použitím katalyzátoru (4) místo katalyzátoru (1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

#### Příklad 6

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 96,6 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté přidáno 1,2 g oxidu měďného. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žíhána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (5). Obsah kovů v katalyzátoru (5):

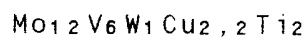


Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 1 s použitím katalyzátoru (5) místo katalyzátoru (1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

#### Příklad 7

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 106,3 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 6,9 g

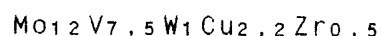
dioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a 26 g oxidu titanu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (6). Obsah kovů v katalyzátoru (6):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 1 s použitím katalyzátoru (6) místo katalyzátoru (1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

#### Příklad 8

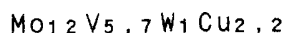
V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 116 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 20,5 g dioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté přidáno 10 g oxidu zirkonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (7). Obsah kovů v katalyzátoru (7):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 1 s použitím katalyzátoru (7) místo katalyzátoru (1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

#### Příklad 9

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 96,6 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 2,5 g trioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (8). Obsah kovů v katalyzátoru (8):

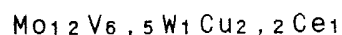


Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 1 s použitím katalyzátoru (8) místo katalyzátoru (1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

#### Příklad 10

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 96,6 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 6,9 g dioxidu vanadu a 1,1 g monoxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté přidáno 28,4 g oxidu ceru. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C

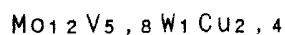
po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (9). Obsah kovů v katalyzátoru (9):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 1 s použitím katalyzátoru (9) místo katalyzátoru (1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

#### Příklad 11

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 106,3 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 4,1 g dioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté přidáno 2,4 g oxidu měďného. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žíhána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (10). Obsah kovů v katalyzátoru (10):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 1 s použitím katalyzátoru (10) místo katalyzátoru (1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

příklad č.	katalyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)	poměr intenzit píkú d <sub>4,38</sub> /d <sub>4,00</sub>
příklad 5	(4)	98,5	92,8	94,2	0,05
příklad 6	(5)	99,0	93,9	94,8	0,05
příklad 7	(6)	99,2	93,7	94,5	0,03
příklad 8	(7)	98,7	93,8	95,0	0,04
příklad 9	(8)	98,9	93,0	94,0	0,05
příklad 10	(9)	99,1	93,6	94,4	0,03
příklad 11	(10)	98,8	93,8	94,9	0,04

#### Příklad 12

Průmyslový propylen (čistota 94 % a vyšší) byl katalyticky oxidován v plynné fázi v přítomnosti molybden/vizmutového katalyzátoru za vzniku plynné reakční směsi obsahující 5 % obj. akroleinu, 1,2 % obj. nezreagovaného propylenu a organických vedlejších produktů, 4,5 % obj. kyslíku, 20 % obj. páry a 69,3 % obj. inertního plynu obsahujícího dusík.

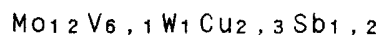
Poté byla plynná reakční směs zavedena do reakční trubice naplněné katalyzátorem (1) a oxidována při teplotě 260 °C a době kontaktu 2 sec.

Výsledkem byla konverze akroleinu 99,0 % hmot., selektivita kyseliny akrylové 94,5 % hmot. a výtěžek kyseliny akrylové na jeden průchod 93,6 % hmot.

Uvedené výsledky potvrzují že katalyzátor připravený podle předkládaného vynálezu zůstává vysoce aktivní a umožňuje stabilní vysoké výtěžky kyseliny akrylové z akroleinu.

### Příklad 13

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 116 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 1,5 g trioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté přidáno 1,2 g oxidu měďného a 29 g trioxidu antimonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žíhána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (11). Obsah kovů v katalyzátoru (11):



400 ml katalyzátoru (11) bylo umístěno do trubice z nerezové oceli ve tvaru U o průměru 25 mm. Do trubice byl zaveden směsný plyn obsahující 4,5 % obj. akroleinu, 5 % obj. kyslíku, 25 % obj. páry a 65,5 % obj. dusíku a oxidován při teplotě 250 °C po dobu 2 sec (kontaktní doba). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 5.

Samotný katalyzátor (11) byl analyzován rentgenovou difraktometrií a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž intenzita druhého píku v tabulce 5 je vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě prvního píku považované za 100.

### Srovnávací příklad 9

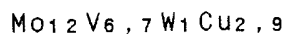
Katalyzátor (12) byl připraven postupem uvedeným v příkladu 13 vyjma toho, že místo dioxidu vanadu, oxidu

mědného a trioxidu antimonu byly použity pentoxid vanadu, oxid mědnatý a pentoxid antimonu. Oxidace byla provedena jako v příkladu 13 ovšem s použitím katalyzátoru (12) místo katalyzátoru (11). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 5.

Samotný katalyzátor (12) byl analyzován rentgenovou difraktometrií jako v příkladu 13 a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž v tabulce 5 jsou intenzity píků vyjádřeny jako relativní intenzity vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro katalyzátor (11) považované za 100.

#### Srovnávací příklad 10

Katalyzátor (13) byl připraven postupem uvedeným v příkladu 13 vyjma toho, že místo trioxidu antimonu byly použity trioxid vanadu a oxid mědný. Obsah kovů v katalyzátoru (13):

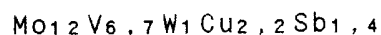


Oxidace byla provedena jako v příkladu 13 ovšem s použitím katalyzátoru (13) místo katalyzátoru (11). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 5.

Samotný katalyzátor (13) byl analyzován rentgenovou difraktometrií jako v příkladu 13 a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž v tabulce 5 jsou intenzity píků vyjádřeny jako relativní intenzity vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro katalyzátor (11) považované za 100.

### Srovnávací příklad 11

Katalyzátor (14) byl připraven postupem uvedeným v příkladu 13 vyjma toho, že místo dioxidu vanadu a oxidu měďného byl použit trioxid antimonu. Obsah kovů v katalyzátoru (14):



Oxidace byla provedena jako v příkladu 13 ovšem s použitím katalyzátoru (14) místo katalyzátoru (11). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 5.

Samotný katalyzátor (14) byl analyzován rentgenovou difraktometrií jako v příkladu 13 a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž v tabulce 5 jsou intenzity píků vyjádřeny jako relativní intenzity vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro katalyzátor (11) považované za 100.

Tabulka 5

příklad č.	katalyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)
příklad 13	(11)	98,8	94,4	95,5
srovn. příklad 9	(12)	95,4	89,5	93,8
srovn. příklad 10	(13)	95,9	89,2	93,0
srovn. příklad 11	(14)	96,2	90,6	94,2

příklad č.	relativní intenzita píků		
	d <sub>4,00</sub>	d <sub>4,38</sub>	d <sub>4,38</sub> /d <sub>4,00</sub>
příklad 13	100	1	0,01
srovn. příklad 9	79	12	0,15
srovn. příklad 10	84	15	0,18
srovn. příklad 11	86	8	0,09

#### Příklad 14

Oxidace byla prováděna 8,000 hod s použitím katalyzátoru (11) v podmínkách příkladu 13. Poté byl produkt izolován a analyzován. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Použitý katalyzátor (11) po reakci probíhající 8 000 hod byl analyzován rentgenovou difraktometrií jak je uvedeno v příkladu 13, změřena intenzita píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a v tabulce 6 vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro čerstvý katalyzátor 11 považované za 100.

#### Srovnávací příklad 12

Oxidace byla prováděna podle příkladu 14 s použitím katalyzátoru (12) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Použitý katalyzátor (12) po reakci probíhající 8 000 hod byl analyzován rentgenovou difraktometrií jak je uvedeno v příkladu 13, změřena intenzita píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a v tabulce 6 vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro čerstvý katalyzátor 11 považované za 100.

Tabulka 6

příklad č.	kata- lyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)	relativní intenzita píku při d <sub>4,00</sub>
příklad 14	(11)	97,2	92,9	95,6	95
srovn. příklad 12	(12)	92,5	87,0	94,0	63

Příklad 15

Oxidace byla prováděna podle příkladu 13 s použitím katalyzátoru (11), vyjma toho, že kontaktní doba byla změněna na 1,5 sec. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

Srovnávací příklad 13

Oxidace byla prováděna podle příkladu 15 s použitím katalyzátoru (12) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

Příklad 16

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (11), vyjma toho, že podíl akroleinu a dusíku ve výchozí plynné surovině byl změněn na 5,5 % obj. resp. 64,5 % obj. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

Srovnávací příklad 14

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 16 s použitím katalyzátoru (12) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

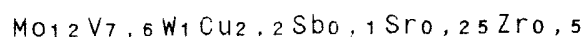
Tabulka 7

příklad č.	katalyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)
příklad 15	(11)	98,6	94,1	95,4
srovn.				
příklad 13	(12)	95,0	89,0	93,7
příklad 16	(11)	98,4	93,7	95,2
srovn.				
příklad 14	(12)	94,7	88,5	93,5

Příklad 17

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 116 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 22 g dioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a 8,7 g dusičnanu stroncia a poté bylo přidáno 2,4 g trioxidu antimonu a 13 g hydroxidu zirkonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického

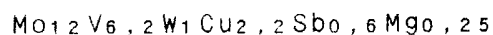
$\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (15).  
Obsah kovů v katalyzátoru (15):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (15) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

#### Příklad 18

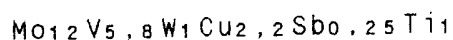
V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 116 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 2,7 g dioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a 10,6 g dusičnanu hořečnatého a poté bylo přidáno 2,4 g trioxidu antimonu a 12,7 g tetraoxidu antimonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (16).  
Obsah kovů v katalyzátoru (16):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (16) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

#### Příklad 19

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 106 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 2,7 g dioxidu vanadu a 1,5 g trioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté bylo přidáno 6 g trioxidu antimonu a 13,2 g oxidu titanu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (17). Obsah kovů v katalyzátoru (17):

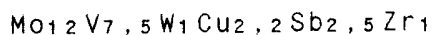


Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (17) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

#### Příklad 20

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 135 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 6,9 g dioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté bylo přidáno 63,5 g tetraoxidu antimonu a 20,4 g oxidu zirkonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána

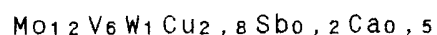
na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (18). Obsah kovů v katalyzátoru (18):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (18) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

#### Příklad 21

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 116 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a 19,5 g dusičnanu vápenatého a poté bylo přidáno 7 g oxidu měďného a 9,6 g trioxidu antimonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (19). Obsah kovů v katalyzátoru (19):

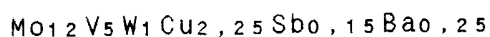


Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (19) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

#### Příklad 22

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 96,6 g metavanadátu amonného

a 44,6 g parawolframanu amonného. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a 10,8 g dusičnanu barnatého a poté bylo přidáno 0,6 g oxidu měďného a 3,6 g trioxidu antimonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žíhána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (20). Obsah kovů v katalyzátoru (20):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (20) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

### Příklad 23

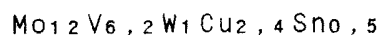
V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 106 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 1,4 g dioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté bylo přidáno 25,4 g tetraoxidu antimonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žíhána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (21). Obsah kovů v katalyzátoru (21):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (21) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

#### Příklad 24

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 116 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 2,7 g dioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté bylo přidáno 2,4 g oxidu měďného a 11 g oxidu cínu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (22). Obsah kovů v katalyzátoru (22):

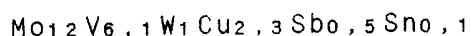


Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (22) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

#### Příklad 25

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 116 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 1,5 g trioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté bylo přidáno 1,2 g oxidu měďného, 12 g trioxidu antimonu a 2,2 g oxidu cínu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do

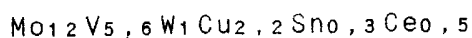
porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (23). Obsah kovů v katalyzátoru (23):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (23) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

#### Příklad 26

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 106 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframenu amonného. Dále bylo přidáno 1,2 g trioxidu vanadu. Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a poté bylo přidáno 2,5 g hydroxidu cínu, 4,4 g oxidu cínu a 14 g oxidu ceru. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (24). Obsah kovů v katalyzátoru (24):



Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 13 s použitím katalyzátoru (24) místo katalyzátoru (11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8

příklad č.	kata- lyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)	poměr intenzit píků
příklad 17	(15)	98,6	94,3	95,6	0,03
příklad 18	(16)	99,0	94,8	95,8	0
příklad 19	(17)	99,2	94,5	95,3	0,04
příklad 20	(18)	98,6	94,6	96,0	0,04
příklad 21	(19)	99,1	94,1	95,0	0,03
příklad 22	(20)	99,3	94,8	95,5	0
příklad 23	(21)	98,8	94,3	95,4	0,05
příklad 24	(22)	99,1	94,0	95,0	0,04
příklad 25	(23)	98,9	94,3	95,3	0,03
příklad 26	(24)	99,2	94,2	95,0	0,04

Příklad 27

Průmyslový propylen (čistota 94 % a vyšší) byl katalyticky oxidován v plynné fázi v přítomnosti molybden/vizmutového katalyzátoru za vzniku plynné reakční směsi obsahující 5,5 % obj. akroleinu, 1,3 % obj. nezreagovaného propylenu a organických vedlejších produktů, 5 % obj. kyslíku, 20 % obj. páry a 68,2 % obj. inertního plynu obsahujícího dusík.

Poté byla plynná reakční směs zavedena do reakční trubice naplněné katalyzátorem (11) a oxidována při teplotě 255 °C a době kontaktu 2 sec.

Výsledkem byla konverze akroleinu 99,1 % hmot., selektivita kyseliny akrylové 95,4 % hmot. a výtěžek kyseliny

akrylové na jeden průchod 94,5 % hmot., za předpokladu, že propylen, propan, kyselina akrylová, kyselina octová atd. obsažené v plynné směsi vstupující do reakční trubice se neúčastnily oxidační reakce.

Uvedené výsledky potvrzují že katalyzátor připravený podle předkládaného vynálezu zůstává vysoce aktivní a umožňuje stabilní vysoké výtěžky kyseliny akrylové z akroleinu.

#### Příklad 28

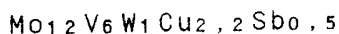
##### [Příprava komplexu V-Sb]

V 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 9,7 g metavanadátu amonného. K roztoku bylo přidáno 18,8 g trichloridu antimonu. Směs byla umístěna do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň a odpařena do sucha. Odparek byl sušen při 350 °C po dobu 6 hodin a rozemlet na 20 g prášku (A-1) o zrnitosti 150  $\mu\text{m}$  nebo nižší. Obsah kovů v prášku (A-1) (vyjádřený v poměrném zastoupení atomů s vyloučením kyslíku, analogicky i dále):



##### [Příprava katalyzátoru]

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 106 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 20 g prášku (A-1). Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (25). Obsah kovů v katalyzátoru (25):



[Oxidační reakce]

400 ml katalyzátoru (25) bylo umístěno do trubice z nerezové oceli ve tvaru U o průměru 25 mm. Do trubice byl zaveden směsný plyn obsahující 4 % obj. akroleinu, 4,5 % obj. kyslíku, 25 % obj. páry a 66,5 % obj. dusíku a oxidován při teplotě 250 °C po dobu 2 sec (kontaktní doba). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 9.

Samotný katalyzátor (25) byl analyzován rentgenovou difraktometrií a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž intenzita druhého píku v tabulce 9 je vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě prvního píku považované za 100.

Srovnávací příklad 15

Katalyzátor (26) mající stejné složení jako katalyzátor (25) byl připraven postupem uvedeným v příkladu 28, vyjma toho, že metavanadát amonný a trichlorid antimonu byly použity jako takové, aniž by byl předem vytvořen komplex V-Sb. Dále oxidace byla provedena jako v příkladu 28 ovšem s použitím katalyzátoru (26). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 9.

Samotný katalyzátor (26) byl analyzován rentgenovou difraktometrií jako v příkladu 28 a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž v tabulce 9 jsou intenzity píků vyjádřeny jako relativní intenzity vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro katalyzátor (25) považované za 100.

#### Srovnávací příklad 16

Katalyzátor (27) byl připraven postupem uvedeným v příkladu 28, vyjma toho, že při tvorbě V-Sb komplexu byl použit místo trichloridu antimonu pentachlorid antimonu. Dále oxidace byla provedena jako v příkladu 28 ovšem s použitím katalyzátoru (27). Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce 9.

Samotný katalyzátor (27) byl analyzován rentgenovou difraktometrií jako v příkladu 28 a změřeny intenzity píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m, tj.  $d_{4,00}$  a  $d_{4,38}$ ; přičemž v tabulce 9 jsou intenzity píků vyjádřeny jako relativní intenzity vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro katalyzátor (25) považované za 100.

Tabulka 9

příklad č.	katalyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)
příklad 28	(25)	98,8	94,6	95,8
srovn. příklad 15	(26)	92,5	87,4	94,5
srovn. příklad 16	(27)	96,0	89,7	93,4

příklad č.	relativní intenzita píků		
	d <sub>4,00</sub>	d <sub>4,38</sub>	d <sub>4,38</sub> /d <sub>4,00</sub>
příklad 1	100	1	0,01
srovn. příklad 1	84	6	0,07
srovn. příklad 2	87	12	0,14

Příklad 29

Oxidační reakce byla provedena s katalyzátorem (25) po dobu 4 000 hod, za stejných podmínek jako v příkladu 28. Poté byl produkt izolován a analyzován. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 10.

Použitý katalyzátor (25) po reakci probíhající 4 000 hod byl analyzován rentgenovou difraktometrií, změřena intenzita

píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a v tabulce 10 vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro čerstvý katalyzátor (25) považované za 100.

#### Srovnávací příklad 17

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 29 avšak s použitím katalyzátoru (26) místo katalyzátoru (25). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 10.

Použitý katalyzátor (26) po reakci probíhající 4 000 hod byl analyzován rentgenovou difraktometrií, změřena intenzita píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a v tabulce 10 vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro čerstvý katalyzátor (25) považované za 100.

#### Srovnávací příklad 18

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 29 avšak s použitím katalyzátoru (27) místo katalyzátoru (25). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 10.

Použitý katalyzátor (27) po reakci probíhající 4 000 hod byl analyzován rentgenovou difraktometrií, změřena intenzita píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m a v tabulce 10 vyjádřena jako relativní intenzita vzhledem k intenzitě píku při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro čerstvý katalyzátor (25) považované za 100.

Tabulka 10

příklad č.	kata- lyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)	relativní intenzita píku při d <sub>4,00</sub>
příklad 29	(25)	98,0	93,7	95,6	96
srovn.					
příklad 17	(26)	90,9	86,0	94,6	75
srovn.					
příklad 18	(27)	94,5	88,3	93,4	79

Příklad 30

Oxidace byla prováděna podle příkladu 28 s použitím katalyzátoru (25), vyjma toho, že kontaktní doba byla změněna na 1,5 sec. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

Srovnávací příklad 19

Oxidace byla prováděna podle příkladu 30 s použitím katalyzátoru (26) místo katalyzátoru (25). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

Srovnávací příklad 20

Oxidace byla prováděna podle příkladu 30 s použitím katalyzátoru (27) místo katalyzátoru (25). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

#### Příklad 31

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 28 s použitím katalyzátoru (25), vyjma toho, že podíl akroleinu a dusíku ve výchozí plynné surovině byl změněn na 5 % obj. resp. 65,5 % obj. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

#### Srovnávací příklad 21

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 31 s použitím katalyzátoru (26) místo katalyzátoru (25). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

#### Srovnávací příklad 22

Oxidační reakce byla provedena jako v příkladu 31 s použitím katalyzátoru (27) místo katalyzátoru (25). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11

příklad č.	katalyzátor č.	konverze akroleinu (mol %)	výtěžek akrylové kys. (mol %)	selektivita akrylové kys. (mol %)
příklad 30	(25)	98,6	94,2	95,5
srovn. příklad 19	(26)	92,0	86,9	94,5
srovn. příklad 20	(27)	95,5	89,0	93,2
příklad 31	(25)	98,5	93,8	95,2
srovn. příklad 21	(26)	91,7	86,4	94,2
srovn. příklad 22	(27)	95,3	88,4	92,8

Příklad 32

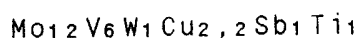
[Příprava komplexu V-Sb]

V 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 9,7 g metavanadátu amonného. K roztoku bylo přidáno 25,4 g tetraoxidu antimonu. Směs byla umístěna do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň a odpařena do sucha. Odparek byl sušen při 200 °C po dobu 6 hodin a rozemlet na 35 g prášku (A-2) o zrnitosti 150  $\mu$ m nebo nižší. Obsah kovů v prášku (A-2):



[Příprava katalyzátoru]

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 106 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 35 g prášku (A-2). Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a 13 g oxidu titanu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezii výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (28). Obsah kovů v katalyzátoru (28):



[Oxidační reakce]

Oxidační reakce byla provedena podle příkladu 28 s použitím katalyzátoru (28).

Výsledkem byla konverze akroleinu 98,7 % hmot.; výtěžek kyseliny akrylové 94,5 % hmot.; selektivita kyseliny akrylové 95,7 % hmot. Poměr intenzit píků, tj.  $d_{4,38}/d_{4,00}$  byl 0,03.

Příklad 33

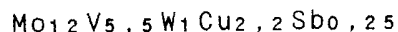
[Příprava komplexu V-Sb]

V 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 4,8 g metavanadátu amonného. K roztoku bylo přidáno 6 g trioxidu antimonu. Směs byla umístěna do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň a odpařena do sucha. Odparek byl sušen při 350 °C po dobu 6 hodin a rozemlet na prášek (A-3) o zrnitosti 150  $\mu\text{m}$  nebo nižší. Obsah kovů v prášku (A-3):

V<sub>1</sub>Sb<sub>1</sub>

[Příprava katalyzátoru]

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 101,5 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 10 g prášku (A-3). Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezii výše uvedených sloučenin na nosič a žíhána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (29). Obsah kovů v katalyzátoru (29):



[Oxidační reakce]

Oxidační reakce byla provedena podle příkladu 28 s použitím katalyzátoru (29).

Výsledkem byla konverze akroleinu 98,9 % hmot.; výtěžek kyseliny akrylové 94,7 % hmot.; selektivita kyseliny akrylové 95,8 % hmot. Poměr intenzit píků, tj.  $d_{4,38}/d_{4,00}$  byl 0,03.

Příklad 34

[Příprava komplexu V-Sb]

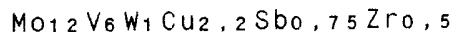
V 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 19,3 g metavanadátu amonného. K roztoku bylo přidáno 12,7 g tetraoxidu antimonu a 6 g trioxidu antimonu. Směs byla umístěna do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň a odpařena do sucha. Odparek byl sušen při 300 °C po dobu 6 hodin a rozemlet na 33,5 g prášku (A-4) o zrnitosti

150  $\mu\text{m}$  nebo nižší. Obsah kovů v prášku (A-4):



[Příprava katalyzátoru]

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 96,6 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 33,5 g prášku (A-4). Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a 10,2 g oxidu zirkonu. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (30). Obsah kovů v katalyzátoru (30):



[Oxidační reakce]

Oxidační reakce byla provedena podle příkladu 28 s použitím katalyzátoru (30).

Výsledkem byla konverze akroleinu 99 % hmot.; výtěžek kyseliny akrylové 94,6 % hmot.; selektivita kyseliny akrylové 95,6 % hmot. Poměr intenzit píků, tj.  $d_{4,38}/d_{4,00}$  byl 0,04.

Příklad 35

[Příprava komplexu V-Sb]

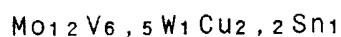
V 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 38,7 g metavanadátu amonného. K roztoku bylo přidáno 25 g hydroxidu cínatého. Směs byla umístěna do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň a odpařena do

sucha. Odparek byl sušen při 400 °C po dobu 6 hodin a rozemlet na 52 g prášku (A-5) o zrnitosti 150  $\mu$ m nebo nižší. Obsah kovů v prášku (A-5):



[Příprava katalyzátoru]

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 87 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 52 g prášku (A-5). Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žihána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (31). Obsah kovů v katalyzátoru (31):



[Oxidační reakce]

Oxidační reakce byla provedena podle příkladu 28 s použitím katalyzátoru (31).

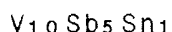
Výsledkem byla konverze akroleinu 99,0 % hmot.; výtěžek kyseliny akrylové 94,0 % hmot.; selektivita kyseliny akrylové 95,0 % hmot. Poměr intenzit píků, tj.  $d_{4,38}/d_{4,00}$  byl 0,05.

Příklad 36

[Příprava komplexu V-(Sb-Sn)]

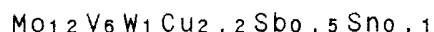
V 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 19,3 g metavanadátu amonného. K roztoku bylo přidáno 18,8 g trichloridu antimonu a 3 g chloridu cínatého. Směs byla

umístěna do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň a odpařena do sucha. Odparek byl sušen při 500 °C po dobu 6 hodin a rozemlet na 27,5 g prášku (A-6) o zrnitosti 150  $\mu\text{m}$  nebo nižší. Obsah kovů v prášku (A-6):



[Příprava katalyzátoru]

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 96,6 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframanu amonného. Dále bylo přidáno 27,5 g prášku (A-6). Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického  $\alpha$ -aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žíhána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (32). Obsah kovů v katalyzátoru (32):



[Oxidační reakce]

Oxidační reakce byla provedena podle příkladu 28 s použitím katalyzátoru (32).

Výsledkem byla konverze akroleinu 99,2 % hmot.; výtěžek kyseliny akrylové 94,5 % hmot.; selektivita kyseliny akrylové 95,3 % hmot. Poměr intenzit píků, tj.  $d_{4,38}/d_{4,00}$  byl 0,04.

Příklad 37

[Příprava komplexu V-Sn]

V 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 9,7 g metavanadátu amonného. K roztoku bylo přidáno 12,6 g

hydroxidu cínatého. Směs byla umístěna do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň a odpařena do sucha. Odparek byl sušen při 300 °C po dobu 6 hodin a rozemlet na 20 g prášku (A-7) o zrnitosti 150 um nebo nižší. Obsah kovů v prášku (A-7):

V<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>

[Příprava katalyzátoru]

V 2 500 ml vody bylo za zahřívání a míchání rozpuštěno 350 g paramolybdenátu amonného, 106 g metavanadátu amonného a 44,6 g parawolframenu amonného. Dále bylo přidáno 20 g prášku (A-7). Odděleně bylo v 750 ml vody za zahřívání a míchání rozpuštěno 87,8 g dusičnanu měďnatého a 5,6 g oxidu cínatého. Výsledné roztoky byly smíchány a umístěny do porcelánového odpařovacího zařízení na horkou vodní lázeň. Dále bylo přidáno 1 000 ml sférického α-aluminiového nosiče s částicemi o průměru 3 až 5 mm. Směs byla odpařena do sucha za míchání, aby došlo k adhezi výše uvedených sloučenin na nosič a žíhána na 400 °C po dobu 6 hodin. Výsledkem postupu byla příprava katalyzátoru (33). Obsah kovů v katalyzátoru (33):

Mo<sub>1,2</sub>V<sub>6</sub>W<sub>1</sub>Cu<sub>2,2</sub>Sn<sub>0,75</sub>

[Oxidační reakce]

Oxidační reakce byla provedena podle příkladu 28 s použitím katalyzátoru (33).

Výsledkem byla konverze akroleinu 98,8 % hmot.; výtěžek kyseliny akrylové 94,0 % hmot.; selektivita kyseliny akrylové 95,1 % hmot. Poměr intenzit píků, tj. d<sub>4,38</sub>/d<sub>4,00</sub> byl 0,05.

Příklad 38

Průmyslový propylen (čistota 94 % a vyšší) byl

katalyticky oxidován v plynné fázi v přítomnosti molybden/vizmutového katalyzátoru za vzniku plynné reakční směsi obsahující 5 % obj. akroleinu, 1,2 % obj. nezreagovaného propylenu a organických vedlejších produktů, 4,5 % obj. kyslíku, 20 % obj. páry a 69,3 % obj. inertního plynu obsahujícího dusík.

Poté byla plynná reakční směs zavedena do reakční trubice naplněné katalyzátorem (25) a oxidována při teplotě 255 °C a době kontaktu 2 sec.

Výsledkem byla konverze akroleinu 98,9 % hmot., selektivita kyseliny akrylové 95,6 % hmot. a výtěžek kyseliny akrylové na jeden průchod 94,5 % hmot., za předpokladu, že propylen, propan, kyselina akrylová, kyselina octová atd. obsažené v plynné směsi vstupující do reakční trubice se neúčastnily oxidační reakce.

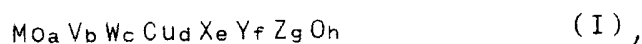
Uvedené výsledky potvrzují že katalyzátor připravený podle předkládaného vynálezu zůstává vysoce aktivní a umožňuje stabilní vysoké výtěžky kyseliny akrylové z akroleinu.

#### Průmyslová využitelnost

Předkládaný vynález přináší průmyslově využitelný molybden/vanadový katalyzátor jehož přínosem je stabilní, dlouhodobá vysoká účinnost při katalytické oxidaci akroleinu v plynné fázi nebo plynu obsahujícího akrolein molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík na kyselinu akrylovou.

## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby kyseliny akrylové, který spočívá v katalytické oxidaci akroleinu v plynné fázi nebo plynu obsahujícího akrolein molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti molybden/vanadového katalyzátoru oxidace obecného vzorce I:



kde Mo je molybden; V je vanad; W je wolfram; Cu je měď; X je nejméně jeden prvek zvolený z prvků antimon nebo cín; Y je nejméně jeden prvek zvolený z prvků hořčík, vápník, stroncium a barium; Z je nejméně jeden prvek zvolený z prvků titan, zirkon a cer; O je kyslík; a, b, c, d, e, f, g a h jsou počty atomů Mo, V, W, Cu, X, Y a Z za předpokladu, že  $a = 12$ ,  $2 \leq b \leq 14$ ,  $0 \leq c \leq 12$ ,  $0 < d \leq 6$ ,  $0 \leq e \leq 5$ ,  $0 \leq f \leq 3$  a  $0 \leq g \leq 10$ ; a h je číslo dané oxidačním stupněm jednotlivých prvků kromě kyslíku,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený

molybden/vanadový oxidační katalyzátor je připravován s použitím následujících substancí jako surovin vanadu, mědi, antimonu a cínu:

pokud molybden/vanadový oxidační katalyzátor neobsahuje antimon ani cín, tj. pokud  $e = 0$ ,

(A) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý

nebo

(B) surovinou vanadu je metavanadát amonný, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden

oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2, nebo

(C) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2; a

pokud molybden/vanadový oxidační katalyzátor obsahuje antimon a/nebo cín, tj. pokud  $0 < e \leq 5$ ,

(D) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,

a

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, nebo

(E) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,

a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(F) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(G) surovinou vanadu je metavanadát amonný,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2, a

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, nebo

(H) surovinou vanadu je metavanadát amonný,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(I) surovinou vanadu je metavanadát amonný,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2,

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(J) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2, a

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, nebo

(K) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než

0 ale menším než 2, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(L) surovinou vanadu je metavanadát amonný a nejméně jeden oxid vanadu v němž je vanad přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5,

surovinou mědi je dusičnan měďnatý a nejméně jeden oxid mědi v němž je měď přítomna v mocenství větším než 0 ale menším než 2,

alespoň část surovin antimonu je tvořena nejméně jedním oxidem antimonu v němž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

alespoň část surovin cínu je tvořena nejméně jedním oxidem cínu v němž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, nebo

(M) surovinou vanadu je metavanadát amonný přičemž jeho část je použita ve formě komplexu se sloučeninou antimonu, v níž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,  
nebo

(N) surovinou vanadu je metavanadát amonný přičemž jeho část je použita ve formě komplexu se sloučeninou cínu, v níž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý,  
nebo

(O) surovinou vanadu je metavanadát amonný přičemž jeho část je použita ve formě komplexu se (1) sloučeninou antimonu, v níž je antimon přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 5 a (2) sloučeninou cínu, v níž je cín přítomen v mocenství větším než 0 ale menším než 4, a

surovinou mědi je dusičnan měďnatý.

2. Způsob výroby kyseliny akrylové podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený

katalyzátor je imobilizován na inaktivním nosiči.

3. Způsob výroby kyseliny akrylové podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že oxidační reakce je prováděna kontaktem katalyzátoru se směsným plynem obsahujícím 1 až 15 % obj. akroleinu, 0,5 až 25 % obj. kyslíku, 0 až 30 % obj. páry a 20 až 80 % obj. inertního plynu, při teplotě 180 až 350 °C, při tlaku v rozmezí normálního tlaku až  $1,013 \times 10^6$  Pa a prostorové rychlosti (STP) 500 až 20 000  $\text{hod}^{-1}$ .
4. Způsob výroby kyseliny akrylové podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že oxidační reakce je prováděna kontaktem katalyzátoru se směsným plynem obsahujícím 4 až 12 % obj. akroleinu, 2 až 20 % obj. kyslíku, 3 až 25 % obj. páry a 50 až 70 % obj. inertního plynu, při teplotě 200 až 330 °C, při tlaku v rozmezí normálního tlaku až  $1,013 \times 10^6$  Pa a prostorové rychlosti (STP) 1 000 až 20 000  $\text{hod}^{-1}$ .
5. Způsob výroby kyseliny akrylové podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor, analyzován rentgenovou difraktometrií, má poměr intenzit píků při  $d = 4,38 \times 10^{-10}$  m ku  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m nižší, než 0,07.
6. Způsob výroby kyseliny akrylové podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor má retenci intenzity píku nejméně 80 %, přičemž retence intenzity píku je definována jako procentuální podíl intenzit píků při  $d = 4,00 \times 10^{-10}$  m pro katalyzátor používaný 4 000 hodin a pro čerstvý katalyzátor, vycházející z měření rentgenové difraktometrie obou katalyzátorů.