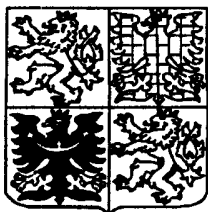


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 16.02.95
(32) 22.02.94, 17.11.94
(31) 94/4405514, 94/4440891
(33) DE, DE
(40) 14.08.96

(21) 412-95

(13) A3

6(51)

C 01 G 39/02
B 01 J 23/885
C 07 C 57/055

(71) BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Tenten Andreas dr., Neustadt, DE;
Martin Friedrich-Georg dr., Heidelberg, DE;
Hibst Hartmut dr., Schriesheim, DE;
Marosi Laszlo dr., Ludwigshafen, DE;
Kohl Veronika dr., Darmstadt, DE;

(54) Hmoty na bázi multikovových oxidů, způsob
jejich přípravy a jejich použití

(57) Hmoty na bázi multikovových oxidů obsahují molybden, vanad a alespoň jeden prvek ze souboru wolfram, niob, tantal, chrom a cer, dále obsahují měď s dvoufázovou strukturou a používají se ke katalytické oxidativní výrobě kyseliny akrylové v plynné fázi. Způsob výroby hmot na bázi multikovových oxidů spočívá v tom, že zdroje prvků tvořících hmoty na této bázi se navzájem důkladně smíchají a výsledná směs se v přetlakové nádobě za přítomnosti vodní páry zpracuje za teplot v rozmezí od 100 °C do 600 °C.

PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	UŘAD	15. V. 96	035474	č.j. 412-95
Příl.			DOŠLO	

Hmoty na bázi multikovových oxidů, způsob jejich přípravy a jejich použití

Oblast techniky

Tento vynález se týká hmot na bázi multikovových oxidů obecného vzorce I

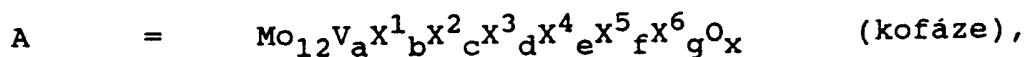


ve kterém proměnné mají tyto významy:

- A znamená $Mo_{12}VaX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$ (kofáze),
- B znamená $X^7_{12}Cu_nH_iO_y$ (klíčová fáze),
- X^1 znamená wolfram, niob, tantal, chrom a/nebo cer, s výhodou wolfram, niob a/nebo chrom,
- X^2 znamená měď, nikl, kobalt, železo, mangan a/nebo zinek, s výhodou měď, nikl, kobalt a/nebo železo,
- X^3 znamená antimon a/nebo bismut, s výhodou antimon,
- X^4 znamená lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium a/nebo vodík, s výhodou sodík a/nebo draslík,
- X^5 znamená hořčík, vápník, stroncium a/nebo baryum, s výhodou vápník, stroncium a/nebo baryum,
- X^6 znamená křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium, s výhodou křemík, hliník a/nebo titan,
- X^7 znamená molybden, wolfram, vanad, niob a/nebo tantal, s výhodou molybden,

- a znamená 1 až 8, s výhodou 3 až 6
-
- b znamená 0,2 až 5, s výhodou 0,5 až 2,5
- c znamená 0 až 23, s výhodou 0 až 4,
- d znamená 0 až 50, s výhodou 0 až 3,
- e znamená 0 až 2, s výhodou 0 až 0,3,
- f znamená 0 až 5, s výhodou 0 až 2,
- g znamená 0 až 50, s výhodou 0 až 20,
- h znamená 4 až 30, s výhodou 6 až 24, zvláště výhodně
9 až 18,
- i znamená 0 až 20, s výhodou 0 až 10,
- x a y představují čísla, která jsou určena mocenstvím a čet-
ností prvků v obecném vzorci I, které se odlišují od
atomu kyslíku a
- p a q představují čísla odlišná od nuly, kde poměr p/q činí
od 160 : 0,1 do 1 : 1, výhodně od 20 : 1 do 1 : 1
a obzvláště výhodně od 15 : 1 do 4 : 1,

které obsahují podíl $[A]_p$ ve formě trojrozměrně natočené
oblasti A chemického složení



ohraničené od svého místního okolí na základě svého
chemického složení, lišícího se od svého místního okolí,

~~a které obsahují podíl $\{B\}_q$ ve formě trojrozměrně natočené~~
oblasti B chemického složení



ohraničené od svého místního okolí na základě svého
chemického složení, lišícího se od svého místního okolí,

přičemž oblasti A a B jsou jedna k druhé navzájem rozděleny
jako ve směsi z jemných částic A a jemných částic B.

Tento vynález se kromě toho týká způsobu výroby těchto
hmot, stejně jako jejich použití.

Dosavadní stav techniky

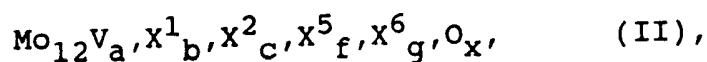
DE-A 4 335 973 a US-A 4 035 262 se týkají hmot na bázi
multikovových oxidů, jejichž sumární složení prvků odpovídá
hmotám na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu.
Výroba těchto hmot na bázi multikovových oxidů se provádí
tím, že se vhodné zdroje složek požadovaných hmot na bázi
multikovových oxidů zpracují v potřebném množství na vysuše-
nou dokonalou směs a tato směs se potom kalcinuje za zvýšené
teploty několik hodin. Výsledné hmoty na bázi multikovových
oxidů jsou doporučovány mimo jiné jako katalyzátory pro
katalytickou oxidativní výrobu kyseliny akrylové z akroleinu
v plynné fázi. Nevýhodou hmot na bázi multikovových oxidů
z dosavadního stavu techniky je však to, že při jejich
použití selektivita tvorby kyseliny akrylové při dosahované
konverzi akroleinu není zcela uspokojující. Kromě toho tyto
hmoty na bázi multikovových oxidů vykazují výrazné chování po
formování, to znamená, že při použití čerstvě vyrobených hmot
na bázi multikovových oxidů se dosahuje selektivity tvorby
kyseliny akrylové (při předem dané konverzi akroleinu) teprve
po delší době jejich provozování, kdy se teprve dosahují

stálé konečné hodnoty. Také reprodukovatelnost při jejich výrobě s ohledem na stálou konečnou hodnotu selektivity tvorby kyseliny akrylové není uspokojivá.

EP-A 835, DE-C 3 338 380, DE-A 42 20 859 a starší přihláška DE-A 43 07 381 (značka spisu přihlašovatele O.Z. 0050/43890) se týkají rovněž hmot na bázi multikovových oxidů, vhodných jako katalyzátory pro oxidativní výrobu α, β -monoethylenicky nenasycených karboxylových kyselin v plynné fázi, které rovněž mají s výhodou strukturu tvořenou klíčovou fází a kofází. Obecný vzorec ze stavu techniky sice formálně zahrnuje širokou rozmanitost možných hmot na bázi multikovových oxidů jako takových, kterých klíčová fáze vedle prvků, jako je molybden nebo wolfram, může současně obsahovat prvek měď. Ani jeden ze všech příkladů provedení však nezahrnuje žádný takový příklad, naopak jsou samy omezeny na takové příklady, kde klíčová fáze obsahuje na místo prvku mědi prvek bismut. Tuto formu provedení důrazně doporučuje stav techniky jako zvláště výhodnou. Nevýhodou této výhodné formy provedení stavu techniky je však to, že není zcela uspokojující jako katalyzátor pro katalytickou oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi, při předem dané konverzi akroleinu, z hlediska selektivity.

Úkolem tohoto vynálezu tudíž je, zajistit hmoty na bázi multikovových oxidů, které nemají nevýhody hmot na bázi multikovových oxidů, které náleží k dosavadnímu stavu techniky. K tomu byly nalezeny již vymezené hmoty obecného vzorce I.

Zcela zvláště výhodné hmoty obecného vzorce I jsou takové hmoty, jejichž oblasti A mají složení odpovídající dále uvedenému obecnému vzorce II



ve kterém

- x^1 znamená wolfram a/nebo niob,
- x^2 znamená měď a/nebo nikl,
- x^5 znamená vápník a/nebo stroncium,
- x^6 znamená křemík a/nebo hliník,
- a' znamená 2 až 6,
- b' znamená 1 až 2,
- c' znamená 1 až 3,
- f' znamená 0 až 0,75,
- g' znamená 0 až 10 a
- x' představuje číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci II, které se odlišují od atomu kyslíku.

Dále je výhodné, pokud podíl $[B]_g$ hmot na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu je obsažen v posledně uvedených oblastech ve formě trojrozměrně natočené, chemického složení B, jejíž horní mez průměru d_B (nejdelší úsečka spojující dva body procházející těžištěm oblasti dvou bodů nacházejících se na povrchu (hraniční ploše) oblasti) je větší než 0 až 300 μm a s výhodou činí od 0,05 až do 200 μm , zvláště výhodně od 0,1 do 50 μm a zcela obzvláště výhodně od 0,1 do 30 μm . Samozřejmě horní meze průměru mohou však také činit od 50 až do 150 μm nebo od 75

až do 125 μm (experimentální stanovení horní meze průměru dovoluje například metoda rentgenové analýzy rozptylu energie (EDXS = energiedispersive Röntgenanalyse), například za použití elektronového záření sledovaného mikrosondou JEOL JCXA/733).

Podíly $[A]_p$ a $[B]_q$ se mohou předkládat v hmotách na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu vždy v amorfni a/nebo krystalické formě. Podíl $[B]_q$ se předkládá s výhodou v krystalické formě. Přitom jsou výhodné takové hmoty na bázi multikovových oxidů, jejichž oblast B v podstatě sestává z krystalitů, které vykazují vzor ohýbání rentgenového záření (strukturní typ) v podstatě jednoho z dále uvedených molybdatů mědi (výraz v závorce uvádí zdroj pro příslušné zachycování ohýbaného rentgenového záření):

$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ (lindgrenit, kartoteční lístek 36-405 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ (A.Moini a kol., Inorg. Chem. 25(21), 3782-3785 /1986/),

$\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (kartoteční lístek 39-181 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ (kartoteční lístek 40-865 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

$\text{Cu}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ (kartoteční lístek 35-17 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

CuMoO_4 (kartoteční lístek 22-242 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

CuMoO_4 (Russian Journal of Inorganic Chemistry 36(7),

927-928 /1991/, tabulka 1, CuMoO_4 -III),

$\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ s $x = 0$ až $0,25$ (kartoteční listky 24-56 a 26-547 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (kartoteční listky 24-55 a 34-637 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/) a

Cu_2MoO_5 (kartoteční listek 22-607 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/).

Výhodně sestává podíl $[\text{B}]_q$ hmot na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu z nejméně jednoho z těchto molybdatů mědi.

Vhodné hmoty na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu jsou takové hmoty, jejichž oblasti B krystalitů obsahují oxometaláty obecného vzorce III



ve kterém

$1/(A+B+C+D+E)$ znamená $0,7$ až $1,3$, s výhodou $0,85$ až $1,15$, zvláště výhodně $0,95$ až $1,05$ a zcela mimořádně výhodně 1 ,

F znamená 0 až 1 ,

$B+C+D+E$ znamená 0 až 1 nebo 0 až $0,5$ nebo 0 až $0,1$ a

Y znamená číslo, které je stanoveno mocenstvím a četností prvků odlišných od kyslíku, obsažených v obecném vzorci III,

strukturního typu, který je definován sloučeninou vzorce CuMoO_4 -III v Russian Journal of Inorganic Chemistry 36(7), 927 /1991/ v tabulce 1. Zde se tento strukturní typ označuje jako wolframit. Přezkoušení přítomnosti tohoto strukturního typu se provádí na základě vzoru ohýbání rentgenového záření (Röntgenbeugungsmuster).

Dále se krystality z oxometalátů obecného vzorce III wolframitového strukturního typu označují jako krystality B^* .

Podle tamtéž uvedeného provedení jsou podle toho výhodné takové krystality B^* , které mají stechiometrický poměr vyjádřený vzorcem IV



ve kterém

$1/A+B+C$ znamená 0,7 až 1,3, s výhodou 0,85 až 1,15, zvláště výhodně 0,95 až 1,05 a zcela mimořádně výhodně 1 a

A, B a C znamenají všechny číslo větší než 0, s podmínkou, že součet $B + C \leq 1$.

Dále se hodí krystality B^* , které mají stechiometrický poměr vyjádřený vzorcem V



ve kterém

$1/A+B$ znamená 0,7 až 1,3, s výhodou 0,85 až 1,15, zvláště výhodně 0,95 až 1,05 a zcela

mimořádně výhodně 1 a

A a B znamenají vždy číslo větší než 0,
s podmínkou , že $B \leq 1$.

Také jsou vhodné krystality B^* , které mají stechiometrický poměr vyjádřený vzorcem VI



ve kterém

$1/A+C$ znamená 0,7 až 1,3, s výhodou 0,85 až 1,15, zvláště výhodně 0,95 až 1,05 a zcela mimořádně výhodně 1 a

A a C znamenají vždy číslo větší než 0,
s podmínkou , že $C \leq 1$.

Y ve všech výše uvedených případech je číslo, které se stanoví z mocenství a četnosti prvků odlišných od kyslíku.

Dále jsou vhodné krystality B^* , které odpovídají stereochemii CuMoO_4 .

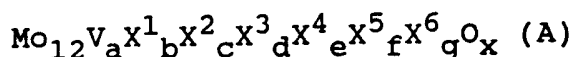
Čím větší je podíl krystalitů B^* na celkovém podílu $[B]_q$ v hmotách na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu, tím výhodnější jsou hmoty na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu. Při výhodném průběhu je podíl krystalitů B^* , vztažený na celkovou hmotu podílu $[B]_q$, nejméně 5 % hmotnostních, výhodně nejméně 10 % hmotnostních, obzvláště výhodně nejméně 25 % hmotnostních. Nejvýhodněji činí tento uvedený podíl nejméně 50 % hmotnostních, obzvláště výhodně nejméně 75 % hmotnostních a zcela mimořádně výhodně nejméně 90 % hmotnostních.

Výhodný je samozřejmě také hmotnostní podíl činicí od 95 do 100 % hmotnostních.

Hmoty obecného vzorce I podle tohoto vynálezu se dají získat jednoduchým způsobem například tím, že se hmota na bázi multikovových oxidů obecného vzorce B



předem připravení odděleně ve formě jemných částic (výchozí hmota 1) a nakonec se výchozí hmota 1 uvede do důkladného styku s vhodnými zdroji elementární konstituentů odpovídajících hmotě na bázi multikovových oxidů obecného vzorce A



v požadovaném poměru množství a tím získaná suchá směs se kalcinuje za teploty od 250 do 450 °C, přičemž kalcinace se může provádět v inerním plynu (například dusíku), ve směsi inertního plynu a kyslíku (například vzduchu), v redukčně působících plynech, jako uhlovodících (například methanu), aldehydech (například akroleinu) nebo amoniaku, avšak také ve směsi kyslíku a redukčně působících plynů (například všech svrchu uvedených), jako je například popsáno v DE-A 4 335 973 (starší přihláška, značka spisu majitele patentu O.Z. 0050/44403). Při kalcinaci za redukčních podmínek se musí dávat pozor, aby se kovové konstituenty neredukovaly až na prvky. Doba kalcinace zpravidla přesahuje několik hodin a snižuje se se zvyšující se teplotou kalcinace. Podstatné pro zdroj elementárních konstituentů hmot A na bázi multikovových oxidů přitom je, jak je obecně známo, že buď již jde o oxidy nebo o takové sloučeniny, které se zahříváním mohou převést na oxidy, přinejmenším v přítomnosti kyslíku. Vedle oxidů přicházejí tudíž jako výchozí sloučeniny v úvahu

především halogenidy, dusičnany, mravenčany, oxaláty, octany, uhličitany nebo hydroxidy. Vhodnými výchozími sloučeninami molybdenu, vanadu, wolframu a niobu jsou také jejich sloučeniny obsahující kyslík (molybdáty, vanadáty, wolframáty a niobáty), popřípadě kyseliny odvozené od těchto sloučenin.

Hmoty B na bázi multikovových oxidů se mohou vyrobit pro odborníka o sobě známým způsobem, například tím, že se z vhodného zdroje svého elementárního konstituentu vyrobí co nejdůkladnější suchá směs, s výhodou ve formě jemných částic, a tato směs se kalcinuje za teploty od 200 do 1000 °C, s výhodou od 250 do 600 °C, obzvláště výhodně od 300 do 500 °C po dobu několika hodin, přičemž pro dobu kalcinace, kalcinační atmosféru a zdroje prvků platí údaje uvedené výše. Přitom zmíněná kalcinační atmosféra také může dodatečně zahrnovat vodní páru.

Dokonale smíchané směsi výchozích sloučenin se mohou v rámci výroby hmot B na bázi multikovových oxidů vysušit nebo předkládat ve vlhké formě. Předložili-li se v suché formě, výchozí sloučeniny jsou účelně použity jako prášek obsahující jemné částice a po smísení a popřípadě slisování se podrobí kalcinaci. S výhodou se však důkladné promísení provádí ve vlhké formě. Obvykle se výchozí sloučeniny přitom navzájem smíchají ve formě vodného roztoku a/nebo suspenze. Nakonec se vodná hmota vysuší a po vysušení kalcinuje. Sušicí proces se s výhodou provádí bezprostředně v souvislosti s přípravou vodné směsi a s rozstřikovacím sušením (výchozí teplota činí zpravidla od 100 do 150 °C), které je předpokladem zvláště důkladné suché směsi.

Je překvapující, že u tamtéž popsaného způsobu sušení, zvláště potom, když stechiometrické složení elementárních konstituentů odpovídá složení obecného vzorce III a zahrnuje prvek wolfram, vyrůstají krystality B*.

Zvláště důkladné suché směsi se pak dostanou při posaném způsobu sušení, kdy se vychází výlučně ze zdroje elementárních konstituentů nacházejících se v rozpuštěné formě.

V případě elementárního konstituentu mědi je v souvislosti s ní zvláště výhodné vycházet z vodného roztoku, který obsahuje v komplex mědi s amoniakem (příkladem je tetramin).

Pozoruhodně v rámci kalcinace u takové zvláště důkladné suché směsi vzrůstá zvýšený podíl krystalitů B*, zejména pokud tato směs zahrnuje elementární konstituent wolfram a svými stechiometrickými poměry elementárních konstituentů vyhovuje obecnými vzorci III.

Při výhodné variantě způsobu výroby hmoty B na bázi multikovových oxidů se provádí tepelné zpracování důkladné směsi použitých výchozích sloučenin v přetlakové nádobě (autoklávu) v přítomnosti vodní páry o tlaku vyšším než je tlak atmosférický, za teplot v rozmezí od více než 100 do 600 °C. Tlakové rozmezí se rozprostírá obvyklým způsobem až do tlaku 50 MPa, s výhodou až do 25 MPa. Samozřejmě se mohou používat také teploty nad 600 °C a tlaky nad 50 MPa, co je však méně účelné s ohledem na technické požadavky. Hydrotermální zpracování se zvláště výhodně provádí za takových podmínek, kdy je současně přítomna vodní pára a tekutá voda. To je možné v teplotním rozmezí od teploty vyšší než 100 °C do teploty 374,15 °C (kritická teplota vody) za použití odpovídajících tlaků. Množství vody se přitom účelně odměří tak, že tekutá fáze přijme celkové množství výchozích sloučenin do suspenze a/nebo roztoku. Možný je však také takový způsob, při kterém důkladná směs výchozích sloučenin zcela absorbuje tekuté množství vody, která se nachází

v rovnováze s vodní párou. S výhodou se během hydrotermálního zpracování provádí míchání. Při hydrotermální variantě způsobu přicházejí jako výchozí sloučeniny v úvahu zvláště všechny takové sloučeniny, které při zahřívání za přetlaku s vodou mohou tvořit oxidy a/nebo hydroxidy. S výhodou se jako výchozí sloučeniny již používají oxidy a/nebo hydroxidy elementárních konstituentů, přičemž je zvláště příznivé vycházet z oxidů prvků. Tyto sloučeniny se zpravidla používají ve formě jemných částic.

Výsledek hydrotermální varianty zahrnuje zpravidla zvýšený podíl krystalitů B*, v porovnání se způsobem kalcinace důkladné suché směsi, která sestává ze zdroje elementárních konstituentů.

Když se volí v rámci hydrotermálního způsobu výroby stechiometrické složení (stechiometrický poměr) elementárních konstituentů obecného vzorce III, s výhodou zpravidla vzrůstají krystality B*. Často se dosahují tyto krystality B* výlučně.

Je překvapující, že při hydrotermálním způsobu výroby také při stechiometrickém poměru obecného vzorce III odlišném od CuMoO_4 vzrůstají krystality B*.

Hydrotermální zpracování vyžaduje obvykle proces probíhající několik hodin. Po skončení hydrotermálního zpracování se může z autoklávu výjmout multikovový oxid B nerozpustný ve vodě a po vysušení převést na výchozí hmotu 1 ve formě jemných částic.

Důkladné vzájemné uvedení do styku výchozí hmoty 1 se zdrojem hmoty A na bázi multikovového oxidu (výchozí hmoty 2) se může provádět jak za sucha, tak také ve vlhkém stavu. Ve vlhké formě se musí dávat pozor toliko na to, aby předem

vyrobená hmota B na bázi multikovového oxidu nepřešla do roztoku. Ve vodném prostředí se vlhká forma obvykle nedá zaručit v oblasti mimo hodnoty pH, které jsou extrémní. Provádí-li se důkladné smíchání ve vlhkém stavu, běžně se nakonec provede vysušení na suchou hmotu (s výhodou rozstříkovačím sušením). Taková vysušená hmota automaticky spadá do rámce suchých směsí.

Jako možné varianty mísení přicházejí například v úvahu:

- a) smíchá se vysušený, předem připravený multikovový oxid B ve formě jemných částic s vysušenými výchozími sloučeninami elementárních konstituentů požadovaného multikovového oxidu A ve formě jemných částic, v žádoucím poměru množství v mísiči, hnětači nebo mlýnu,
- b) multikovový oxid A ve formě jemných částic se připraví důkladným mísením vhodných výchozích sloučenin ze svých elementárních konstituentů (za sucha nebo v mokřém stavu) a nakonec kalcinuje důkladná suchá směs takto získaná za teploty od 250 do 450 °C (v souvislosti s dobou kalcinace, kalcinační atmosférou a zdroji prvků platí údaje uvedené výše), přičemž se uzpůsobí předem připravený multikovový oxid A ve formě jemných částic a smíchá s předem připraveným multikovovým oxidem B ve formě jemných částic v požadovaném poměru množství jako je uvedeno ad a), přičemž při této variantě mísení není podstatná připojená kalcinace výsledné směsi,
- c) do vodného roztoku a/nebo suspenze výchozích sloučenin elementárních konstituentů požadovaného multikovového oxidu A se zamíchá potřebné množství předem

přípraveného multikovového oxidu B a nakonec se suší rozstříkáváním, přičemž samozřejmě na místo výchozích sloučenin elementárních konstituentů požadovaného multikovového oxidu A se může také použít již předem připraveného samotného multikovového oxidu A podle bodu b).

Přírozeně se mohou také použít všechny varianty mísení, vyskytující se mezi a), b) a c). Vzniklá důkladná suchá směs se může nakonec kalcinovat, jak je popsáno, a nato tvarovat na požadované geometrické rozměry katalyzátoru nebo naopak. V podstatě se může kalcinovaná (nebo při použití varianty mísení b) popřípadě nekalcinovaná) suchá směs také použít jako práškový katalyzátor.

Vlastní výzkumy prokazují, že při kalcinaci vysušené směsi, zahrnující výchozí hmotu 1 a výchozí hmotu 2, zůstává předem připravená hmota B na bázi multikovových oxidů buď jako taková (to je zvláště v případě oxometalátu B^{*}) nebo se přemění z části nebo úplně na jiný oxometalát B. Roztavení složek výchozí hmoty 1 se složkami výchozí hmoty 2 v podstatě však nenastává.

To otevírá možnost po umletí předem připraveného multikovového oxidu B (například mletím v mokrému nebo v suchém stavu, například v kulovém mlýnu nebo při mletí paprskem) oddělovat z přitom získaného prášku, sestávajícího v podstatě z kulových částic, soubor zrn s horní mezí průměru zrna ležící v oblasti horních mezí průměru požadovaných pro hmoty I (zpravidla větších než 0 až 300 μm , s výhodou od 0,05 do 200 μm , zvláště výhodně od 0,1 do 50 μm a obzvláště mimořádně výhodně od 0,1 do 30 μm) tříděním, které je prováděno o sobě známým způsobem (například proséváním za mokra nebo v suchém stavu) a tak se používá, přesně podle daných požadavků, k výrobě požadované hmoty na bázi multiko-

vových oxidů.

Při použití hmot na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu jako katalyzátorů pro oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi se provádí jejich tvarování na požadované geometrické rozměry, přičemž nanášení se může provádět před nebo po připojené kalcinaci. Přitom se mohou používat obvyklé nosičové materiály, jako jsou porézní nebo neporézní oxidy hlinité, oxid křemičitý, oxid thoričitý, oxid zirkoničitý, karbid křemíku nebo křemičitany, jako křemičitan hořečnatý nebo křemičitan hlinitý. Nosičové materiály mohou být tvarovány pravidelně nebo nepravidelně, přičemž jsou zvláště výhodná pravidelně tvarovaná nosičová tělíska se zřetelně vytvořenou drsností povrchové plochy, například ve formě kuliček nebo dutých válečků. Z nich jsou opět obzvláště výhodné kuličky. Zcela zvláště výhodné je použití v podstatě neporézních nosičů ve tvaru kuliček s drsnou povrchovou plochou, sestávajících ze steatitu (mastku), jejichž průměr činí od 1 do 6 mm, s výhodou od 4 do 5 mm. Tloušťka vrstvy aktivní hmoty se účelně volí v oblasti od 50 do 500 μm , s výhodou v oblasti od 150 do 250 μm . Na tomto místě se musí poukázat na to, že při výrobě takových skořepinových katalyzátorů se k povrstvení nosných tělísek zpravidla provede jejich navlhčení práškovou hmotou určenou k nanesení a po nanesení se opět provede vysušení, například pomocí horkého vzduchu.

Povrstvení nosičových tělísek k výrobě skořepinových katalyzátorů se provádí zpravidla ve vhodné nádobě schopné otáčení, jako je známa například z DE-A 29 09 671 nebo z EP-A 293 859. Zpravidla se kalcinuje příslušná hmota nebo povrstvená nosná tělíska.

Při výhodném provedení se způsob povrstvování a kalcinace používá podle EP-A 293 859 o sobě známým způsobem

tak, že výsledná aktivní hmota na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu má specifickou plochu povrchu od 0,50 do 150 m²/g, specifický objem porů od 0,10 do 0,90 cm³/g a takové rozdělení průměrů porů, že na oblast průměru od 0,1 do < 1 μm, od 1,0 do < 10 μm a od 10 do 100 μm připadá vždy méně než 10 % celkového objemu porů. S výhodou se dosahuje rozdělení průměrů porů, které je v EP-A 293 859 jmenováno jako výhodné.

Samozřejmě hmoty na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu mohou být při provozu používány jako plné katalyzátory (Vollkatalysatoren). S ohledem na to se důkladná suchá směs zahrnující výchozí hmotu 1 a výchozí hmotu 2 s výhodou bezprostředně předtím zpracuje na požadovaný geometrický tvar katalyzátoru (například tabletováním, vytlačováním nebo zpracováním na šnekovém lisu), přičemž se popřípadě mohou přidat obvyklé pomocné látky, například grafit nebo kyselina stearová jako mazadla a/nebo pomocné prostředky pro formulování, jako jsou mikrovlákná ze skla, asbest, karbid křemíku nebo titaničitan draselný, a poté kalcinuje. Obecně se také zde může před tvarováním provést kalcinace. Výhodný geometrický tvar plných katalyzátorů odpovídá dutému válečku s vnějším průměrem a délkou od 2 do 10 mm a silou stěny od 1 až do 3 mm.

Hmoty na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu se hodí zvláště jako katalyzátory se zvýšenou selektivitou (při uvažované konverzi) pro katalyzovanou oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi. Obvykle se při způsobu nasazuje akrolein, který byl vyroben katalytickou oxidací propylenu v plynné fázi. Zpravidla se reakční plyny z této oxidace propylenu, obsahující akrolein, používají bez čištění zařazeného jako mezistupeň. Obvykle se katalytická oxidace akroleinu v plynné fázi provádí v reaktoru tvořeném svazkem trubek, jako heterogenní oxidace

na pevném lóži. Jako oxidační prostředek se používá o sobě známým způsobem kyslík, který je účelně zředěn inertními plyny. Vhodnými ředicími plyny jsou například dusík, oxid uhličitý, uhlovodík, zpět zavávané odpadní plyny z reakce a/nebo vodní pára. Zpravidla se při oxidaci akroleinu používá poměru akrolein : kyslík : vodní pára : inertní plyn, který odpovídá 1 : (1 až 3) : (0 až 20) : (3 až 30), zvláště výhodně 1 : (1 až 3) : (0,5 až 10) : (7 až 18). Reakční tlak je běžně v rozmezí od 100 do 300 kPa a celkové zatížení je s výhodou od 1000 až do 3500 Nl/l/h. Obvyklé reaktory s pevným lóžem, tvořené větším počtem trubek, jsou popsány například ve spisech DE-A 28 30 765, DE-A 2 201 528 nebo US-A 3 147 084. Reakční teplota se obvykle volí tak, že konverze akroleinu při jednom průchodu je nad 90 %, výhodně nad 98 %. V normálním případě jsou s ohledem na to žádoucí reakční teploty od 230 do 330 °C.

Hmoty na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu se pozoruhodně projevují v rámci katalytické oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi, s ohledem na selektivitu vzniku kyseliny akrylové, také sníženou dobu potřebnou k jejímu vzniku, to znamená, že se pracuje v reaktoru tvořeném svazkem trubek, naplněném hmotami na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu za výše uvedených podmínek, s plynným proudem obsahujícím akrolein, za účelem oxidativní výroby kyseliny akrylové, a dosahuje se selektivity vzniku kyseliny akrylové již během snížené provozní doby potřebné pro dosažení ustálených hodnot. S ohledem na tyto hodnoty umožňuje výroba hmot na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu vysokou reprodukovatelnost.

Avšak vedle katalytické oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi umožňují produkty způsobu podle tohoto vynálezu také katalyzovat katalytickou oxidaci jiných organických sloučenin v plynné fázi, jako zejména jiných

alkanů, alkanolů, alkanalů, alkenů a alkenolů obsahujících s výhodou 3 až 6 atomů uhlíku (například propylen, methakrolein, terc.-butanol, methylether terc.-butanolu, isobuten, isobutan nebo isobutyraldehyd) na olefinicky nenasycené aldehydy a/nebo karboxylové kyseliny, jakož i odpovídající nitrily (amonoxidace, především propylen na akrylnitril a isobuten nebo terc.-butanol na methakrylnitril). Například se může uvést výroba akroleinu, methakroleinu a kyseliny methakrylové. Hodí se však také k oxidativní dehydrogenaci organických sloučenin.

Konverze, selektivita a doba setrvání jsou v tomto spise definovány, pokud není uvedeno jinak, takto:

Konverze U na akrolein (%) =

$$= \frac{\text{počet mol zreagovaného akroleinu}}{\text{počet mol nasazeného akroleinu}} \times 100$$

Selektivita S tvorby kyseliny akrylové (%) =

$$= \frac{\text{počet mol akroleinu zreagovaného na kyselinu akrylovou}}{\text{počet mol zreagovaného akroleinu celkem}} \times 100$$

Doba setrvání (s) =

volný objem reaktoru (l) naplněného
katalyzátorem

$$= \frac{\text{prosazené množství syntézního plynu}}{\text{(Nl/h)}} \times 3600$$

Příklady provedení vynálezu

Příklad

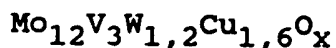
a) Výroba hmot M na bázi multikovových oxidů podle tohoto vynálezu a hmot MV na bázi multikovových oxidů k porovnání

MV1: 127 g monohydrátu octanu měďnatého se rozpustí v 2700 g vody na roztok I. V 5500 g vody se postupně rozpustí 860 g tetrahydrátu heptamolybdatu amonného, 143 g metavanadičnanu amonného a 126 g heptahydrátu parawolframátu amonného za teploty 95 °C na roztok II. Nakonec se roztok I najednou vmíchá do roztoku II a vodná směs se suší rozstřikováním při výstupní teplotě 110 °C. Poté se prášek z rozstřikování hněte s vodou, v množství na každý kilogram prášku 0,15 kg vody. Uhnětená hmota se kalcinuje v provzdušňovací sušárně ve směsi kyslíku s dusíkem. Obsah kyslíku se přitom upraví tak, že na výstupu z provzdušňovací sušárny je 1,5 % objemového kyslíku. V rámci kalcinace se uhnětená hmota nejprve zahřívá na teplotu 300 °C rychlostí 10 K/min a poté udržuje na této teplotě po dobu 6 hodin. Nato se hmota zahřívá rychlostí 10 K/min na teplotu 400 °C a na této teplotě udržuje ještě jednu hodinu. K nastavení obsahu amoniaku v kalcinační atmosféře se náplň sušárny O (g prekurzoru katalyzátoru na 1 vnitřní objem provzdušňovací sušárny), objem vstupujícího proudu ES (Nl/h) směsi kyslíku s dusíkem a doba setrvání VZ (sekund) kyslíku

s dusíkem (poměr vnitřních objemů provzdušňovací sušárny a objemu proudu zaváděné směsi kyslíku s dusíkem) volí, jak je dále uvedeno. Použitá provzdušňovací sušárna má vnitřní objem 3 litry.

O: 250 g/l
VZ: 135 s
ES: 80 Nl/h

Výsledný katalyticky aktivní materiál má za základ tento stechiometrický poměr:



Po rozemletí kalcinovaného, katalyticky aktivního materiálu na částice o průměru v oblasti od 0,1 do 50 μm se přitom získávaným práškem aktivní hmoty povrství v otáčecím bubnu neporézní kuličky steatitu s drsnou povrchovou plochou, o průměru 4 až 5 mm, v množství 50 g prášku na každých 200 g kuliček steatitu, při současném přidání 18 g vody. Nakonec se provede vysušení horkým vzduchem za teploty 110 °C.

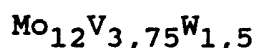
M1: Výchozí hmota 1:

Jak popsal A. Moini a kol. v Inorg. Chem. 25(21), 3782-3785 /1986/, zvláště na str. 3782 až 3783, se vyrobí $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ ve formě jemných částic (číselný střední průměr zrna $d = 8 \mu\text{m}$).

Výchozí hmota 2:

Vodný roztok tetrahydrátu heptamolybdatu amonného se uvede do styku se 143 g metavanadičnanu amonného a 126 g heptahydrátu parawolframátu amonného v takovém

množství, že vodný roztok má za základ tento stechiometrický poměr prvků:



Z výchozí hmoty 1 se vmíchá tolik hmoty do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 0,4 (výchozí hmota 1) k 0,8 (výchozí hmota 2).

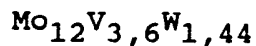
Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor.

M2: Výchozí hmota 1:

Jak popsal E. M. McCarron III a J. C. Calabrese v J. Solid State Chem. 65, 215-224 /1986/, zvláště na str. 215 a 216, se vyrobí $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (kartoteční lístek 39-181 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/), ve formě jemných částic (číselný střední průměr zrna $d = 8 \mu\text{m}$).

Výchozí hmota 2:

Vodný roztok je jako u M1, avšak na základě stechiometrického poměru prvků:



Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 0,4 (výchozí hmota 1) k 0,83 (výchozí hmota 2).

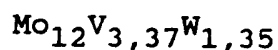
Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor.

M3: Výchozí hmota 1:

Jak popsal E. M. McCarron III a J. C. Calabrese v J. Solid State Chem. 62, 64-74 /1986/, zvláště na str. 65, se vyrobí $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ (kartoteční lístek 40-865 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/), ve formě jemných částic (číselný střední průměr zrna $d = 8 \mu\text{m}$).

Výchozí hmota 2:

Vodný roztok je jako u M1, avšak na základě stechiometrického poměru prvků:



Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 0,27 (výchozí hmota 1) k 0,89 (výchozí hmota 2).

Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor.

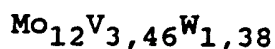
M4: Výchozí hmota 1:

Jak popsal K. Nassau a J. W. Shiever v J. Am. Ceram. Soc. 52(1), 36-40 /1969/, zvláště na str. 36, se vyrobí CuMoO_4 (kartoteční lístek 22-242 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/), ve formě jemných částic (číselný střední průměr zrna $d = 8 \mu\text{m}$).

Výchozí hmota 2:

Vodný roztok je jako u M1, avšak na základě stechio-

metrického poměru prvků:



Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 1,6 (výchozí hmota 1) k 0,87 (výchozí hmota 2).

Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor.

M5: Výchozí hmota 1:

V 500 ml vody se disperguje 55,3 g oxidu mědnatého (CuO , firma Merck, Darmstadt, nejčistší jakost, obsah nejméně 96 %, ve formě prášku) a 100,0 g oxidu molybdenového (MoO_3 , firma Merck, Darmstadt, jakost pro analýzu, obsah nejméně 99,5 %, ve formě prášku). Celé množství vodné disperze se zahřívá v autoklávu (materiál Hastelloy C4, vnitřní objem 2,5 litru) za míchání (s frekvencí otáček 1000 za minutu) na teplotu 350 °C a při této teplotě se za míchání při zvýšeném tlaku udržuje během 24 hodin. Nakonec se autokláv ochladí na teplotu místnosti, získaná vodná suspenze se výjme z autoklávu, dispergovaná tuhá látka se odfiltruje a potom vysuší v sušárně za teploty 80 °C. Výsledný suchý prášek vykazuje při pozorování v elektronovém mřížkovém mikroskopu (REM) krystalické částice s číselnou střední velikostí zrna přibližně 8 μm . Chemická analýza krystalických částic ukazuje na poměr mědi a molybdenu přibližně 1.

Při použití Cu-K α -záření (difraktometer D-5000 firmy Siemens, napětí 40 kV, proud 30 mA, s automatickou

clonou divergence, rozptylového paprsku a počítačové trubice a dále s Peltierovým detektorem) se ukáže krystalický prášek CuMoO_y , s dále uvedeným vzorem ohýbání rentgenového záření, znovu udanou podobou vzdáleností rovin zesílení, nezávislou na vlnové délce použitého rentgenového záření $d(10^{-10} \text{ m})$, stejně jako tomu příslušejících relativních intenzitách (%) různých ohybových čar, vztažených na ohybové čary o nejsilnější intenzitě:

$d(10^{-10} \text{ m})$ intenzita (%)

2,44	100
3,01	58,4
3,14	56,8
2,75	35,5
2,82	30,6
3,39	30,1
1,65	25,2
3,96	21,6
1,72	21,1
2,50	20,5
2,20	17,3
4,68	15,2
2,48	14,5
1,96	13,8
3,71	13,7
3,75	13,2
1,80	12,4
2,90	12,2
2,34	12,1
1,61	11,8
1,59	11,6
3,31	11,5
1,85	11,5

2,04	11,3
2,08	11,2
1,70	11,1

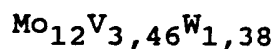
$d(10^{-10}\text{m})$ intenzita (%)

2,00	10,8
1,89	10,7
2,12	10,3
1,88	9,15
1,86	8,52
1,98	8,25
2,30	8,01
2,04	7,29
2,66	6,89
1,57	6,73
1,55	6,54
1,77	6,53
2,37	6,45
1,56	6,03
1,55	5,93
3,45	5,82
2,12	5,79
1,63	5,76
2,06	5,72
1,83	5,43
1,60	5,42
2,14	5,12
5,81	4,91

Nepřesnost údajů o vzdálenosti rovin zesílení d činí $\pm 0,20 \cdot 10^{-10}$ m (čáry slabě intenzitě udávané zahrnují také čáry ustupující nepatrným nečistotám). Tento vzor ohýbání rentgenového záření odpovídá vzoru pro CuMoO_4 -III v Russian Journal of Inorganic Chemistry 36(7), 927 /1991/, tabulka 1.

Výchozí hmota 2:

Připraví se suchá směs tetrahydrátu heptamolybdatu amonného, metavanadičnanu amonného a heptahydrátu parawolframátu amonného ve formě jemných částic, která má za základ tento stechiometrický poměr prvků:



Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek ve výsledné suché směsi činí 1,6 (výchozí hmota 1) k 0,87 (výchozí hmota 2). Nakonec se suchá směs dále zpracuje na skořepinový katalyzátor, obdobně jako prášek z rozstřikování získávaný v rámci sušení rozstřikováním u MV1.

M6: Výchozí hmota 1:

CuMoO_y z M5 ve formě jemných částic.

Výchozí hmota 2:

Jde o stejnou směs jako u M5, která je však rozpuštěna ve vodě.

Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 1,6 (výchozí hmota 1) k 0,87 (výchozí hmota 2).

Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor. Tento katalyzátor obsahuje vzor ohýbání rentgenového záření výchozí hmoty 1.

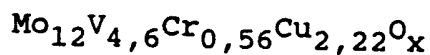
M7: Jako M6 s tím rozdílem, že se výchozí hmota 1 umele na
~~číslené střední zrnění~~ $d = 4 \mu\text{m}$.

Také zde obsahuje výsledný skořepinový katalyzátor
vzor ohýbání rentgenového záření odpovídající B*.

M8: Jako u M6 s tím rozdílem, že se před sušením
rozstříkovaním do vodné směsi zamíchá dodatečné
množství monohydrátu octanu měďnatého a sice vztahené
na stechiometrickou jednotku $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3,46}\text{W}_{1,38}$
rozpuštěnou již ve vodné směsi, ve stechiometrické
četnosti mědi odpovídající 0,8.

Nakonec se vodná směs suší rozstříkovaním jako u M1
a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor, který
rovněž obsahuje vzor ohýbání rentgenového záření
odpovídající B*.

MV2: V 1400 ml vody se rozpustí 172,7 g molybdatu amonného,
43,9 g metavanadičnanu amonného a 6,0 dvojchromanu
amonného. V odděleném prostoru se připraví druhý
roztok, který sestává z 43,9 g dusičnanu mědi v 75 ml
vody, a který byl okyselen 3 ml koncentrované kyseliny
dusičné. NAto se druhý roztok přikape k prvnímu
roztoku za míchání a zahřeje. Nakonec se vodná směs
suší rozstříkovaním jako u MV1 a dále zpracuje na
skořepinový katalyzátor. Výsledný katalyticky aktivní
materiál má za základ stechiometrický poměr:

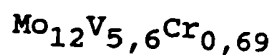


M9: Výchozí hmota 1:

CuMoO_y z M5 ve formě jemných částic.

Výchozí hmota 2:

Molybdát amonný, metavanadičnan amonný a dvojchroman amonný se rozpustí ve vodě se stechiometrickém poměru:



Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr, výše uvedených stechiometrických jednotek činí 2,22 (výchozí hmota 1) k 0,815 (výchozí hmota 2).

Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor. Tento katalyzátor obsahuje vzor ohýbání rentgenového podle B*.

M10: Výchozí hmota 1:

V 500 ml vody se disperguje 55,3 g oxidu měďnatého (CuO , firma Merck, Darmstadt, nejčistší jakost, obsah nejméně 96 %, ve formě prášku), 70,1 g oxidu molybdenového (MoO_3 , firma Merck, Darmstadt, jakost pro analýzu, obsah nejméně 99,5 %), 11,4 g oxidu vanadičného (V_2O_5 , firma Merck, Darmstadt, nejčistší jakost, obsah nejméně 99 %) a 20,9 g kyseliny wolframové (H_2WO_4 , firma Merck, Darmstadt, nejčistší jakost, obsah nejméně 98 %).

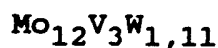
Výsledná vodná disperze se zpracuje způsobem odpovídajícím výrobě výchozí hmoty 1 v M5.

Dostane se v podstatě krystalický prášek odpovídající stechiometrii $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{35}\text{V}_9\text{W}_6\text{O}_y$, který má vzor ohýbání rentgenového záření analogický jako výchozí hmota

1 z M5. Číselný střední průměr zrna činí přibližně 8 μm .

Výchozí hmota 2:

Molybdát amonný, metavanadičnan amonný a parawolframát amonný se rozpustí ve vodě se stechiometrickém poměru:



Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 0,91 (výchozí hmota 2) k 0,032 (výchozí hmota 1).

Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor. Tento katalyzátor má také vzor ohýbání rentgenového záření B*.

MV3: Jako M1 s tím rozdílem, že se jako výchozí hmota 1 použije $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($= \text{Bi}_4\text{Mo}_6\text{O}_{24}$), který byl vyroben jak popsal J. Hinz, Gmelin Mo Erg., sv. B1, str. 146 až 157, zvláště na str. 151 a 152, ve formě odpovídajících jemných částic.

Dále se (na základě stechiometrie) z výchozí hmoty 1 zamíchá tolik do výchozí hmoty 2, že molární poměr stechiometrických jednotek činí 0,8 (výchozí hmota 1) k 0,8 (výchozí hmota 2).

MV4: Jako M4 s tím rozdílem, že se jako výchozí hmota 1 použije $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($= \text{Bi}_4\text{Mo}_4\text{O}_{18}$), který byl vyroben jak popsal J. Hinz, Gmelin Mo Erg., sv. B1, str. 146 až 157, zvláště na str. 152 a 153, ve formě odpovídajících

cích jemných částic.

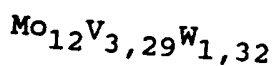
Dále se (na základě stechiometrie) z výchozí hmoty 1 zamíchá tolik do výchozí hmoty 2, že molární poměr stechiometrických jednotek činí 0,8 (výchozí hmota 1) k 0,87 (výchozí hmota 2).

M11: Výchozí hmota 1:

Jak popsal T. Machej a J. Ziolkowski v Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 24, 425-431 /1976/ se vyrobí $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ve formě odpovídajících jemných částic (číselný střední průměr zrna $d = 8 \mu\text{m}$).

Výchozí hmota 2:

Vodný roztok jako u M1, který však má za základ stechiometrický poměr prvků:

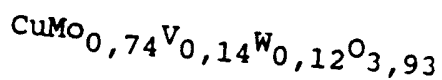


Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 0,53 (výchozí hmota 1) k 0,91 (výchozí hmota 2).

Nakonec se vodná směs suší rozstříkváním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor.

M12: Výchozí hmota 1:

K výrobě hmoty vzorce



se nejprve vyrobí dvě vodné směsi G1 a G2.

G1: 373 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (obsah Cu: 32,5 % hmotnostních) a 165 g hmotnostně 25% vodného roztoku amoniaku se postupně zamíchá do 3 litrů vody za teploty 25 °C a výsledná směs se míchá ještě jednu hodinu také za teploty 25 °C.

G2: V 5 litrech vody se při teplotě 90 °C postupně za míchání rozpustí 248 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (obsah MoO_3 : 81,3 % hmotnostních), 31 g NH_4VO_3 (obsah V_2O_5 : 76,8 % hmotnostních) a 62 g $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (obsah WO_3 : 89,2 % hmotnostních).

Nakonec se G1 vmíchá do G2 a vodná směs G3 přitom vzniklá se udržuje při teplotě 80 °C ještě jednu hodinu za míchání. Poté se směs G3 suší rozprašováním při vstupní teplotě 310 °C a výstupní teplotě 110 °C. Výsledný prášek z rozprašování se v podílech po 200 g nechá zahřát na vzduchu v porcelánových miskách během 6 hodin z teploty 25 °C na teplotu 220 °C (lineární přírůstek teploty) a nato se při této teplotě ponechá po dobu 12 hodin na vzduchu. Nakonec se produkt předtemperovaný při teplotě 220 °C ještě temperuje při teplotě 400 °C na vzduchu po dobu 1 hodiny a nato ochladí na teplotu 25 °C.

V získaném prášku výše uvedené stechiometrie je za použití Cu-K α -záření zachycováno rentgenové záření (práškový rentgenový difraktogram). Srovnáním se známým rentgenovým diagramem známé látky se může vytvořit práškový rentgenový difraktogram na dále uvedené složení fáze:

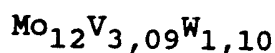
přibližně 65 % hmotnostních molybdatu měďnatého

dotovaného vanadem a wolframem, struktury CuMoO_4 -III podle Russian Journal of Inorganic Chemistry 36(7), 927 /1991/, tabulka 1 (wolframitová struktura) a

přibližně 35 % hmotnostních molybdátu mědnatého dotovaného vanadem a wolframem struktury CuMoO_4 podle kartotečního listku 22-242 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/.

Výchozí hmota 2:

Vodný roztok je jako u M1 s tím rozdílem, že má za základ stechiometrický poměr prvků

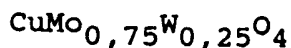


Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 1,6 (výchozí hmota 1) k 0,90 (výchozí hmota 2).

Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor. Tento katalyzátor obsahuje rovněž vzor ohýbání rentgenového záření wolframitového typu.

M13: Výchozí hmota 1:

Pro výrobu hmoty vzorce



se postupuje jako při výrobě výchozí hmoty 1 v M12. Složení G1 a G2 je však v tomto případě:

G1: 456 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (obsah Cu: 32,5 %
hmotnostních),

128 g hmotnostně 25% vodného roztoku amoniaku a
3 litry vody.

G2: 310 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (obsah MoO_3 : 81,3 %
hmotnostních),

151 g $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (obsah WO_3 : 89,2 %
hmotnostních) a

5 litrů vody.

Kromě toho další temperování na vzduchu se neprovádí
za teploty 400 °C během 1 hodiny, nýbrž za teploty 500
°C po dobu 1 hodiny.

V získaném prášku výše uvedené stechiometrie je za
použití Cu-K α -záření zachycováno rentgenové záření
(práškový rentgenový difraktogram). Srovnáním se
známým rentgenovým diagramem známé látky se může
vytvořit práškový rentgenový difraktogram na dále
uvedené složení fáze:

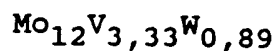
přibližně 50 % hmotnostních molybdátu měďnatého
dotovaného wolframem, struktury CuMoO_4 -III podle
Russian Journal of Inorganic Chemistry 36(7), 927
/1991/, tabulka 1 (wolframitová struktura) a

přibližně 50 % hmotnostních molybdátu měďnatého
dotovaného wolframem struktury CuMoO_4 podle
kartotečního lístku 22-242 z JCPDS-ICDD kartotéky
/1991/.

Výchozí hmota 2:

Vodný roztok jako u M1 s tím rozdílem, že má za základ

stechiometrický poměr prvků:

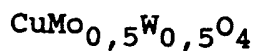


Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 1,6 (výchozí hmota 1) k 0,90 (výchozí hmota 2).

Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor. Tento katalyzátor obsahuje rovněž vzor ohýbání rentgenového záření wolframitového typu.

M14: Výchozí hmota 1:

Pro výrobu hmoty vzorce



se postupuje jako při výrobě výchozí hmoty 1 v M12. Složení G1 a G2 je však v tomto případě:

G1: 493 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (obsah Cu: 32,5 % hmotnostních),

198 g hmotnostně 25% vodného roztoku amoniaku a 3 litry vody.

G2: 223 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (obsah MoO_3 : 81,3 % hmotnostních),

327 g $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (obsah WO_3 : 89,2 % hmotnostních) a

5 litrů vody.

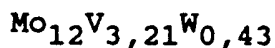
Kromě toho další temperování na vzduchu se neprovádí

za teploty 400 °C během 1 hodiny, nýbrž za teploty 500 °C po dobu 1 hodiny.

V získaném prášku výše uvedené stechiometrie je za použití Cu-K α -záření zachycováno rentgenové záření (práškový rentgenový difraktoqram). Prášek se projevuje jako jednofázový a má 100 % wolframitové struktury (strukturního typu CuMoO₄-III podle Russian Journal of Inorganic Chemistry 36(7), 927 /1991/, tabulka 1).

Výchozí hmota 2:

Vodný roztok je jako u M1 s tím rozdílem, že má za základ stechiometrický poměr prvků:



Tolik výchozí hmoty 1 se vmíchá do výchozí hmoty 2, že molární poměr výše uvedených stechiometrických jednotek činí 1,6 (výchozí hmota 1) k 0,93 (výchozí hmota 2).

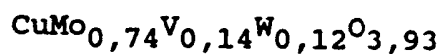
Nakonec se vodná směs suší rozstřikováním jako u MV1 a dále zpracuje na skořepinový katalyzátor. Tento katalyzátor obsahuje rovněž vzor ohýbání rentgenového záření wolframitového typu.

M15: Jako je u M12 s tím rozdílem, že se při výrobě výchozí hmoty 1 na místo 165 g hmotnostně 25% vodného roztoku amoniaku použije 435 g hmotnostně 25% vodného roztoku amoniaku, k výrobě směsi G1.

Kromě toho se výsledný prášek z rozprašování zahřeje v podílech po 200 g na vzduchu v porcelánových miskách

během 3 hodin z teploty 25 °C na teplotu 300 °C (lineární přírůstek teploty) a nato se při této teplotě ponechá na vzduchu po dobu 1 hodiny. Nakonec se produkt předtemperovaný při teplotě 300 °C ještě temperuje za teploty 400 °C na vzduchu po dobu 1 hodiny a nato ochladí na teplotu 25 °C.

V prášku takto získaném jako výchozí hmota 1, o stechiometrickém poměru



je za použití Cu-K α -záření zachycováno rentgenové záření (práškový rentgenový difraktogram). Srovnání se známým rentgenovým diagramem známé látky ukáže, že prášek sestává z více než 95 % hmotnostních molybdatu měďnatého dotovaného vanadem a wolframem, struktury CuMoO_4 -III podle Russian Journal of Inorganic Chemistry 36(7), 927 /1991/, tabulka 1 (wolframitová struktura).

b) Použití skořepinových katalyzátorů z části a) jako katalyzátorů pro oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi

Katalyzátory se naplní do trubkového reaktoru (z oceli V2A, o vnitřním průměru 25 mm, sypná hmotnost katalyzátoru 2000 g, temperování na teplotu solné lázně) a za reakčních teplot v rozmezí od 250 do 270 °C, při době setrvání 2,0 sekundy, se zavádí plynná směs o složení

5 % objemových akroleinu,
7 % objemových kyslíku,
15 % objemových vodní páry a
73 % objemových dusíku.

Teplota solné lázně se upraví v podstatě ve všech případech tak, že po skončení formulování se dosahuje při jediném průchodu jednotné konverze U akroleinu odpovídající 99 %. Směs plynných produktů, proudící z trubkového reaktoru, se analyzuje plynovou chromatografií. Výsledky selektivity vzniku kyseliny akrylové, při použití různých katalyzátorů, ukazuje následující tabulka.

Katalyzátor	S (%)
MV1	95,3
M1	95,4
M2	95,4
M3	95,6
M4	95,7
M5	95,5
M6	95,9
M7	96,0
M8	96,0
M10	95,8
MV2	93,4
M9	93,9
MV3	92,6
MV4	92,2
M11	95,5
M12	96,5
M13	96,5
M14	96,0
M15	96,8

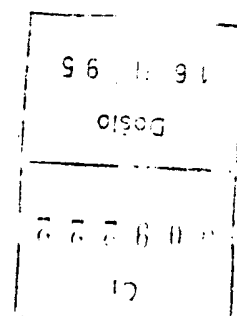
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Hmoty na bázi multikovových oxidů obecného vzorce I



ve kterém proměnné mají tyto významy:

- A znamená $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$ (kofáze),
- B znamená $X^7_{12}Cu_hH_iO_y$ (klíčová fáze),
- X^1 znamená wolfram, niob, tantal, chrom a/nebo cer,
- X^2 znamená měď, nikl, kobalt, železo, mangan a/nebo zinek,
- X^3 znamená antimon a/nebo bismut,
- X^4 znamená lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium a/nebo vodík,
- X^5 znamená hořčík, vápník, stroncium a/nebo baryum,
- X^6 znamená křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,
- X^7 znamená molybden, wolfram, vanad, niob a/nebo tantal,
- a znamená 1 až 8,
- b znamená 0,2 až 5,
- c znamená 0 až 23,



d znamená 0 až 50,

e znamená 0 až 2,

f znamená 0 až 5,

g znamená 0 až 50,

h znamená 4 až 30,

i znamená 0 až 20,

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

p a q představují čísla odlišná od nuly, kde poměr p/q činí od 160 : 0,1 do 1 : 1,

které obsahují podíl $[A]_p$ ve formě trojrozměrně natočené oblasti A chemického složení

$$A = Mo_{12}V_aX_b^1X_c^2X_d^3X_e^4X_f^5X_g^6O_x,$$

ohraničené od svého místního okolí na základě svého chemického složení, lišícího se od svého místního okolí,

a které obsahují podíl $[B]_q$ ve formě trojrozměrně natočené oblasti B chemického složení

$$B = X_{12}^7Cu_hH_iO_y,$$

ohraničené od svého místního okolí na základě svého chemického složení, lišícího se od svého místního okolí,

příčemž oblasti A a B jsou jedna k druhé navzájem rozděleny jako ve směsi z jemných částic A a jemných částic B.

2. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že X^1 znamená wolfram, niob a/nebo chrom.

3. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že X^2 znamená měď, nikl, kobalt a/nebo železo.

4. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že X^3 znamená antimon.

5. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že X^4 znamená sodík a/nebo draslík.

6. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že X^5 znamená vápník, stroncium a/nebo baryum.

7. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že X^6 znamená křemík, hliník a/nebo titan.

8. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že X^7 znamená molybden.

9. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že a znamená 3 až 6.

10. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až

9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že b znamená 0,5 až 2,5.

11. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že c znamená 0 až 4.

12. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že d znamená 0 až 3.

13. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že e znamená 0 až 0,3.

14. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že f znamená 0 až 2.

15. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že g znamená 0 až 20.

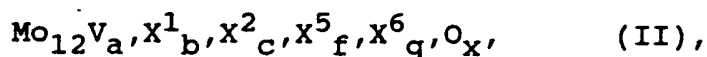
16. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že h znamená 6 až 24.

17. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že h znamená 9 až 18.

18. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poměr p/q se rovná 20 : 1 až 1 : 1.

19. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poměr p/q se rovná 15 : 1 až 4 : 1.

20. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 19, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jejich oblasti A mají složení odpovídající dále uvedenému obecnému vzorci II



ve kterém

x^1 znamená wolfram a/nebo niob,

x^2 znamená měď a/nebo nikl,

x^5 znamená vápník a/nebo stroncium,

x^6 znamená křemík a/nebo hliník,

a' znamená 2 až 6,

b' znamená 1 až 2,

c' znamená 1 až 3,

f' znamená 0 až 0,75,

g' znamená 0 až 10 a

x' představuje číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci II, které se odlišují od atomu kyslíku.

21. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1

až 20, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl $[B]_q$ je obsažen ve formě trojrozměrně natočené oblasti chemického složení B, jejíž horní mez průměru d_B je větší než 0 až 300 μm .

22. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl $[B]_q$ je obsažen ve formě trojrozměrně natočené oblasti chemického složení B, jejíž horní mez průměru d_B je 0,05 až 200 μm .

23. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl $[B]_q$ je obsažen ve formě trojrozměrně natočené oblasti chemického složení B, jejíž horní mez průměru d_B je 0,1 až 50 μm .

24. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl $[B]_q$ je obsažen ve formě trojrozměrně natočené oblasti chemického složení B, jejíž horní mez průměru d_B je 0,1 až 30 μm .

25. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 24, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oblasti B obsahují krystality, které vykazují vzor ohýbaní rentgenového záření alespoň jednoho z dále uvedených molybdátů mědi (výraz v závorce uvádí zdroj pro příslušné zachycování ohýbaného rentgenového záření):

$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ (lindgrenit, kartoteční lístek 36-405 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/,)

$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ (A.Moini a kol., Inorg. Chem. 25(21), 3782-3785 /1986/),

$\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (kartoteční lístek 39-181 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ (kartoteční lístek 40-865 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

$\text{Cu}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ (kartoteční lístek 35-17 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

CuMoO_4 (kartoteční lístek 22-242 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

CuMoO_4 (Russian Journal of Inorganic Chemistry 36(7), 927-928 /1991/, tabulka 1, CuMoO_4 -III),

$\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ s $x = 0$ až $0,25$ (kartoteční lístky 24-56 a 26-547 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/),

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (kartoteční lístky 24-55 a 34-637 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/) a

Cu_2MoO_5 (kartoteční lístek 22-607 z JCPDS-ICDD kartotéky /1991/).

26. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oblasti B krystalitů B^* obsahují oxometaláty obecného vzorce III



ve kterém

$1/(A+B+C+D+E)$ znamená $0,7$ až $1,3$,

F znamená 0 až 1 ,

$B+C+D+E$ znamená 0 až 1 a

Y znamená číslo, které je stanoveno mocenstvím a četností prvků odlišných od kyslíku, obsažených v obecném vzorci III,

wolframitového strukturního typu.

27. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 26, v y z n a č u j í c í s e t í m, že výraz $1/(A+B+C+D+E)$ znamená 0,85 až 1,15.

28. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 26, v y z n a č u j í c í s e t í m, že výraz $1/(A+B+C+D+E)$ znamená 0,95 až 1,05.

29. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 26, v y z n a č u j í c í s e t í m, že výraz $1/(A+B+C+D+E)$ znamená 1.

30. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 26 až 29, v y z n a č u j í c í s e t í m, že F znamená 0.

31. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 26 až 30, v y z n a č u j í c í s e t í m, že součet $B+C+D+E$ je 0 až 0,5.

32. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 31, v y z n a č u j í c í s e t í m, že součet $B+C+D+E$ je 0 až 0,1.

33. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 31, v y z n a č u j í c í s e t í m, že součet $B+C+D+E$ je 0.

34. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1

až 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oblasti B krystalitů B* obsahují oxometaláty obecného vzorce IV



ve kterém

$1/A+B+C$ znamená 0,7 až 1,3,

A, B a C znamenají všechny číslo větší než 0, s podmínkou, že součet $B + C \leq 1$ a

Y představuje číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci IV, které se odlišují od atomu kyslíku,

wolframitového strukturního typu.

35. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oblasti B krystalitů B* obsahují oxometaláty obecného vzorce V



ve kterém

$1/A+B$ znamená 0,7 až 1,3,

A a B znamenají vždy číslo větší než 0, s podmínkou, že $B \leq 1$ a

Y představuje číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci V, které se odlišují od atomu

kyslíku,

wolframitového strukturního typu.

36. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oblasti B krystalitů B* obsahují oxometaláty obecného vzorce VI



ve kterém

$1/A+C$ znamená 0,7 až 1,3,

A a C znamenají vždy číslo větší než 0,
s podmínkou , že $C \leq 1$ a

Y představuje číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci VI, které se odlišují od atomu kyslíku,

wolframitového strukturního typu.

37. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 26 až 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl krystalitů B*, vztažený na celkovou hmotu podílu $[B]_q$, činí nejméně 5 % hmotnostních.

38. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 26 až 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl krystalitů B*, vztažený na celkovou hmotu podílu $[B]_q$, činí nejméně 50 % hmotnostních.

39. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 26

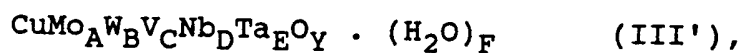
až 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl krystalitů B^* , vztažený na celkovou hmotu podílu $[B]_q$, činí nejméně 75 % hmotnostních.

40. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 26 až 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl krystalitů B^* , vztažený na celkovou hmotu podílu $[B]_q$, činí nejméně 90 % hmotnostních.

41. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 26 až 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíl krystalitů B^* , vztažený na celkovou hmotu podílu $[B]_q$, činí od 90 do 100 % hmotnostních.

42. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 26 a 37 až 38, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krystality B^* vykazují stechiometrii $CuMoO_4$.

42. Hmoty na bázi multikovových oxidů III'



ve kterém

$1/(A+B+C+D+E)$ znamená 0,7 až 1,3,

F znamená 0 až 1,

$B+C+D+E$ znamená číslo větší než 0 až 1 a

Y znamená číslo, které je stanoveno mocenstvím a četností prvků odlišných od kyslíku, obsažených v obecném vzorci III',

jejichž strukturní typ je wolframitového typu.

44. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že výraz $1/(A+B+C+D+E)$ znamená 0,85 až 1,15.

45. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že výraz $1/(A+B+C+D+E)$ znamená 0,95 až 1,05.

46. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že výraz $1/(A+B+C+D+E)$ znamená 1.

47. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 43 až 46, v y z n a č u j í c í s e t í m, že F znamená 0.

48. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 43 až 46, v y z n a č u j í c í s e t í m, že součet $B+C+D+E$ je větší než 0 až 0,5.

49. Hmoty na bázi multikovových oxidů podle nároků 43 až 46, v y z n a č u j í c í s e t í m, že součet $B+C+D+E$ je větší než 0 až 0,1.

50. Hmoty na bázi multikovových oxidů IV



ve kterém

$1/A+B+C$ znamená 0,7 až 1,3,

A, B a C znamenají všechno číslo větší než 0, s podmínkou, že součet $B + C \leq 1$ a

Y představuje číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci IV, které se odlišují od atomu kyslíku,

jejichž strukturní typ je wolframitového typu.

51. Hmoty na bázi multikovových oxidů V



ve kterém

$1/A+B$ znamená 0,7 až 1,3,

A a B znamenají vždy číslo větší než 0, s podmínkou , že $B \leq 1$ a

Y představuje číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci V, které se odlišují od atomu kyslíku,

jejichž strukturní typ je wolframitového typu.

51. Hmoty na bázi multikovových oxidů VI



ve kterém

$1/A+C$ znamená 0,7 až 1,3,

A a C znamenají vždy číslo větší než 0, s podmínkou , že $C \leq 1$ a

Y představuje číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků v obecném vzorci VI, které se odlišují od atomu kyslíku,

jejichž strukturní typ je wolframitového typu.

53. Způsob výroby hmot na bázi multikovových oxidů podle nároků 43 až 52, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zdroje prvků tvořících hmoty na bázi multikovových oxidů navzájem důkladně smíchají a výsledná důkladná směs se v přetlakové nádobě v přítomnosti vodní páry udržované za přetlaku termicky zpracuje za teplot v rozmezí od více než 100 do 600 °C.

54. Způsob podle nároku 53, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hydrotermální zpracování provádí za podmínek, při kterých je možná současná existence vodní páry a tekuté vody.

55. Způsob podle nároku 53 nebo 54, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koexistující tekutá vodná fáze přijme celkové množství výchozích sloučenin do suspenze a/nebo roztoku.

56. Způsob podle nároků 53 až 55, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako zdroje se výlučně použijí oxidy a/nebo hydroxidy.

57. Způsob podle nároků 53 až 56, v y z n a č u j í c í s e t í m, že stechiometrické složení elementárních konstituentů ve výchozí směsi odpovídá složení danému obecným vzorcem III' v nároku 43.

58. Hmoty na bázi multikovových oxidů, vyrobitelné způsobem podle nároku 57.

59. Způsob výroby hmoty B na bázi multikovových oxidů, u které stechiometrické poměry vyhovují obecnému vzorci III', IV, V nebo VI podle nároků 43, 34, 35 a 36, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že se ze zdrojů svých elementárních konstituentů vyrobí suchá důkladná směs a ta se kalcinuje za teplot od 200 do 1000 °C.

60. Způsob podle nároku 59, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zdroje elementárních konstituentů zahrnují prvek wolfram.

61. Způsob podle nároku 59 nebo 60, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že výroba důkladné suché směsi se provádí tím, že se zdroje elementárních konstituentů důkladně smíchají ve vodném roztoku a/nebo suspenzi a vodná směs se nakonec suší rozprašováním.

62. Způsob podle nároků 59 až 61, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že se při výrobě důkladné suché směsi vychází ze zdrojů elementárních konstituentů, které se nacházejí výlučně v rozpustné formě.

63. Způsob podle nároků 59 až 62, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že se k výrobě důkladné suché směsi použije elementární konstituent měď ve formě komplexu mědi s amoniakem, který se nachází ve vodném roztoku.

64. Hmota B na bázi multikovových oxidů, vyrobitelná způsobem podle nároků 59 až 63.

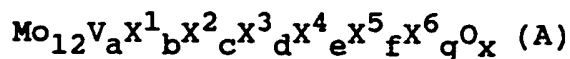
65. Použití hmot na bázi multikovových oxidů podle nároků 43 až 52 a 58 nebo 64 k výrobě hmot na bázi multikovo-

vých oxidů podle nároků 1 až 24.

66. Způsob výroby hmot na bázi multikovových oxidů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hmota na bázi multikovových oxidů obecného vzorce B



předem připravení odděleně ve formě jemných částic (výchozí hmota 1) a nakonec se výchozí hmota 1 uvede do důkladného styku s vhodnými zdroji elementární konstituentů odpovídajícími hmotě na bázi multikovových oxidů obecného vzorce A



v požadovaném poměru množství a tím získaná výsledná suchá směs se kalcinuje za teploty od 250 do 450 °C.

67. Hmoty na bázi multikovových oxidů, vyrobitelné způsobem podle nároku 66.

68. Použití hmot na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 42 nebo 67 jako katalyzátoru pro katalytickou oxidativní výrobu kyseliny akrylové z akroleinu v plynné fázi.

69. Způsob oxidativní výroby kyseliny akrylové z akroleinu v plynné fázi, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako katalyzátor použije hmota na bázi multikovových oxidů podle nároků 1 až 42 nebo 67.