



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200229

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 14 10 77
(21) (EV 7695-78)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 19 10 76 (733735)
Spojené státy americké

(51) Int. Cl.³
~~C 07 8 37/04~~
B 01 J 23/16

COFC 57/04
Opman

(40) Zveřejněno 30 11 79

(45) Vydáno 15 06 83

(72) Autor vynálezu

WHITE JAMES FERGUSON, AKRON, SHAW WILFRID GARSIDE, LYNTHURST
a APPLEQUIST MICHAEL DUANE, MAYFIELD HEIGHTS (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND (Sp. st. a.)

(54) Způsob přípravy akrylové nebo metakrylové kyseliny

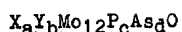
1

Vynález se týká způsobu přípravy kyseliny akrylové nebo metakrylové oxidací akroleinu nebo metakroleinu molekulárním kyslíkem.

Pro oxidaci akroleinu nebo metakroleinu na akrylovou nebo metakrylovou kyselinu jsou známy četné účinné katalyzátory. Avšak výtěžky získané za použití katalyzátorů pro přípravu metakrylové kyseliny jsou nízké. Patentový spis SRN č. 2 048 620 chrání katalyzátory obsahující kysličníky molybdenu, fosforu a arzenu používané při oxidaci metakroleinu a akroleinu na metakrylovou a akrylovou kyselinu. Americký patentový spis č. 3 761 516 chrání katalyzátory obsahující kysličníky molybdenu, arzenu a fosforu na nosiči, zvláště na kysličníku hlinitém, mající vnější makropóry a povrch ne větší než 2 m²/g.

Vynález je výsledkem výzkumu účinnějších a žádanějších katalyzátorů pro výrobu akrylové a metakrylové kyseliny. Neočekávaně vyšších výtěžků a selektivit se zřetelem na akrylovou a metakrylovou kyselinu se dosahuje při oxidaci v parní fázi akroleinu a metakroleinu molekulárním kyslíkem v přítomnosti nových a užitečných katalyzátorů podle vynálezu.

Vynález se tedy týká způsobu přípravy akrylové nebo metakrylové kyseliny oxidací akroleinu nebo metakroleinu molekulárním kyslíkem ve fázi par při reakční teplotě 200 až 500 °C v přítomnosti kysličníkového katalyzátoru a popřípadě na inertním nosiči a popřípadě v přítomnosti páry, který je vyznačen tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I



(I),

kde znamená

X alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující uran, titan, niob, rhenium, olovo,

200229

zinek a gallium,
Y alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující měď, prvek vzácné zeminy, stříbro, tantal, indium, thorium, kadmium, thalium, kov alkalické zeminy, chlór, nikl, hliník, germanium a amonium,
a 0,001 až 10
b 0 až 10,
c 0,1 až 5,
d 0,01 až 5,
x počet atomů kyslíku potřebný k nasycení valencí ostatních přítomných prvků, popřípadě ve formě souvislého povlaku na inertním nosiči, který má velikost částic alespoň 20 mikrometrů, přičemž aktivní katalyzátor obecného vzorce I je na nosiči obsažen v množství 10 až 100 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost nosiče.

Výhodné katalyzátory podle vynálezu poskytují překvapivě zlepšené výtěžky kyseliny akrylové nebo metakrylové z akroleinu nebo z metakroleinu při účinném, snadném a ekonomickém způsobu při poměrně nízké teplotě. Exotermní charakter reakce je nízký, takže reakci lze snadno řídit.

Nejdůležitějším hlediskem při způsobu podle vynálezu je použitý katalyzátor. Jako katalyzátor se může použít jakéhokoli katalyzátoru charakterizovaného obecným vzorcem I. Katalyzátory se mohou připravit četnými způsoby známými ze stavu techniky, jako je současné srážení rozpustných solí a kalcinace výsledného produktu. Katalyzátory podle vynálezu mají ve svém složení výhodné poměry.

Obzvláště výhodnými jsou katalyzátory, ve kterých znamená a číslo 0,001 až 3, dále katalyzátory obecného vzorce I, kde znamená b číslo 0,001 až 3 nebo nulu. Obzvláště výhodnými jsou katalyzátory obecného vzorce I, kde každý z prvků, označených symbolem X, se do katalyzátoru vnáší odděleně. Toho se pohodlně dosahuje vnášením X nezávisle na různých prvcích. Jako katalyzátory obzvláště významné se uvádějí katalyzátory, ve kterých znamená Y alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující prvek vzácné zeminy, hliník, stříbro a měď.

Při přípravě katalyzátoru se různé prvky, tvořící katalyzátor, kombinují a konečný produkt se pro získání katalyzátoru kalcinuje. Pracovníci z oboru znají četné způsoby pro kombinaci prvků tvořících katalyzátor a pro kalcinaci výsledného produktu. Při způsobu podle vynálezu není rozhodující, jakého způsobu se pro přípravu katalyzátoru použije.

Některé způsoby jsou však přece jen pro přípravu katalyzátoru zvlášť výhodné. Jeden z výhodných způsobů zahrnuje způsob přípravy katalyzátoru ve formě vodné suspenze nebo vodného roztoku sloučenin obsahujících molybden, arzén a/nebo fosfor a přidání zbylé složky, odpaření této vodné směsi a kalcinaci výsledného katalyzátoru. Vhodné sloučeniny molybdenu, kterých je možno při přípravě katalyzátoru uvedeného obecného vzorce podle vynálezu použít, zahrnují kysličník molybdenový, fosfomolybdenovou kyselinu, molybdenovou kyselinu, heptamolybdenan amonný a podobné sloučeniny. Vhodné sloučeniny fosforu, kterých je možno použít při přípravě katalyzátoru podle vynálezu, zahrnují orto-fosforečnou kyselinu, meta-fosforečnou kyselinu, trifosforečnou kyselinu a halogenidy nebo oxyhalogenidy fosforu. Zbylé složky katalyzátoru se mohou přidávat ve formě kysličníků, octanů, mravenčanů, síranů, dusičnanů, uhličitánů, oxyhalogenidů nebo halogenidů nebo ve formě podobných sloučenin.

Vynikajících výsledků se dosahuje refluxováním kyseliny fosforečné, sloučeniny obsahující arzén, kysličníku molybdenového nebo heptamolybdenanu amonného ve vodě po dobu půl hodiny až tří hodin, účinně se však může také použít obchodní fosfomolybdenové kyseliny; přidáním zbylých složek do vodné suspenze a varem na hustou pastu, vysušením při teplotě 110 až 120 °C na vzduchu a kalcinací vzniklého katalyzátoru.

Kalcinace katalyzátoru se běžně provádí zahříváním suchého katalyzátoru na teplotu 200

až 700 °C. Podle vynálezu je výhodný způsob, při kterém se katalyzátor kalcinuje při teplotě 325 až 425 °C.

Reakčními složkami při způsobu podle vynálezu jsou akrolein nebo metakrolein a kyslík. Molekulární kyslík se zpravidla dodává do reakční směsi ve formě vzduchu, může se však také použít kyslíku. Normálně se na mol metakroleinu přidává 0,5 až 4 molů kyslíku.

Reakční teplota se může měnit v závislosti na použitém katalyzátoru. Normálně se způsob provádí při teplotě 200 až 500 °C, přičemž výhodnou je teplota 250 až 370 °C.

Katalyzátoru se může používat samotného nebo na nosiči. Vhodné nosiče zahrnují kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, alundum (produkt na bázi kysličníku hlinitého), karbid křemíku, fosforečnan boru, kysličník zirkoničitý a kysličník titaničitý. Katalyzátorů se zpravidla používá v reaktoru s pevnou vrstvou ve formě tablet, pelet nebo v podobné formě nebo v reaktoru s fluidní vrstvou ve formě částic menších než asi 300 mikrometrů. Jestliže se použije katalyzátoru s fluidizovanou vrstvou, je katalyzátor s výhodou ve formě mikrokulovitých částic. Dobou styku může být zlomek sekundy nebo až 20 sekund nebo ještě delší doba. Reakce se může provádět za tlaku atmosférického, za tlaku vyššího než je tlak atmosférický a za tlaku nižšího než je tlak atmosférický. S výhodou se reakce provádí za absolutního tlaku 0,05 až 0,4 MPa.

Vynikajících výsledků se dosahuje za použití povlečeného katalyzátoru sestávajícího v podstatě z inertního nosičového materiálu majícího průměr alespoň 20 mikrometrů, z vnějšího povrchu a z kontinuálního povlaku uvedeného aktivního katalyzátoru na inertním nosiči, silně přilínajícího na vnější povrch nosiče.

Zvláštní povlečený katalyzátor sestává z vnitřního nosičového materiálu, majícího vnější povrch a povlak aktivního katalytického materiálu na vnějším povrchu. Tyto katalyzátory se mohou připravit různými způsoby.

Nosičový materiál pro katalyzátor tvoří vnitřní jádro katalyzátoru. Je jím v podstatě inertní nosič, který může mít v podstatě jakoukoliv velikost částic, dává se však přednost tvaru s průměrem větším než 20 mikrometrů. Obzvláště výhodnými jsou podle vynálezu pro provozní reaktory nosiče, které jsou kulovité a mají průměr asi 0,2 cm až asi 2 cm. Jakožto vhodné příklady takových inertních nosičů se uvádějí alundum (produkt na bázi kysličníku hlinitého), kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, kysličník hlinítokřemičitý, karbid křemíku, kysličník titaničitý a kysličník zirkoničitý. Z těchto nosičů jsou obzvláště výhodnými alundum, kysličník křemičitý, kysličník hlinitý a kysličník hlinítokřemičitý.

Katalyzátory mohou obsahovat v podstatě jakýkoliv podíl nosiče a katalyticky aktivního materiálu. Mez tohoto poměru je dána pouze vzájemnou přizpůsobivostí katalyzátoru a nosiče. Výhodné katalyzátory obsahují 10 až asi 100 % hmotnostních katalyticky aktivní látky, vztaženo na hmotnost nosiče.

Pro přípravu těchto povlečených katalyzátorů je možno použít různých způsobů. Základním způsobem přípravy těchto katalyzátorů je parciální smočení nosiče kapalinou a pak uvádění nosičového materiálu do styku s práškem katalyticky aktivního materiálu; směs se pak míchá až do vytvoření katalyzátoru. Mírného míchání se nejméně dosahuje vnesením parciálně smočeného nosiče do otáčejícího se bubnu nebo do otáčející se nádoby a přidáním prášku aktivního katalytického materiálu.

Při použití katalyzátoru obecného vzorce I podle vynálezu pro přípravu kyseliny akrylové nebo metakrylové se dosahuje vynikajících výsledků při pohodlném způsobu a při malém množství vedlejších produktů. V následující příkladové části se porovnávají katalyzátory obsahující promotory podle vynálezu se základními katalyzátory používanými při přípravě kyseliny metakrylové.

Používaný reaktor s pevnou vrstvou o obsahu 20 ml se konstruuje z trubky z nerezavějící ocele o průměru 1,3 cm. Katalyzátor se připraví způsobem, který bude popsán, vnese se na reakční teplotu za průtoku vzduchu a katalyzátorem se vede směs metakroleinu, vzduchu, dusíku a páry v poměru 1:5,7:4,6:8,7 při zdánlivé době styku 2 až 4 sekundy. Reaktor je v provozu za reakčních podmínek po dobu 1 až 6 hodin a produkt se shromažďuje a analyzuje.

S r o v n á v a c í p ř í k l a d A

25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_0,5\text{O}_x$ + 75 % alundum

Připraví se roztok obsahující 211,88 g amoniumheptamolybdatu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (1,2 molu molybdenu), 500 ml destilované vody o teplotě 60 °C a 7,94 g amoniumarzenátu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (0,05 molu arzénu) ve formě roztoku ve 25 ml destilované vody. Bílá sraženina se zahřívá po dobu asi dvou hodin na teplotu 100 °C. Do této směsi se přidá 11,53 g 85% roztoku kyseliny fosforečné (0,10 molu fosforu). Za půl hodiny se přidá 5,0 g hydrazinhydrátu. Suspenze se odpaří na hustou pastu, suší se přes noc v sušárně při teplotě 110 až 120 °C, mele se a prosévá se na částice menší než 80 mesh. Práškem se povléknou kuličky alunda (Norton SA 5 223) o průměru 0,317 cm tak, že se 50 g alunda parciálně smočí 1,8 g vody a přidá se v pěti rovných podílech 16,7 g aktivního katalyzátoru, připraveného shora uvedeným způsobem. V průběhu každého přidávání a po každém přidání se alundum převaluje ve skleněné nádobě. Povrch alunda se rovnoměrně povlékne práškem a konečný produkt se usuší. Získá se tvrdý rovnoměrný materiál, který sestává z vnitřního jádra alundového nosiče a z kontinuálního silně přilnavého povlaku z prášku aktivního katalyzátoru na vnější straně nosiče. Materiál se pak kalcinuje po dobu jedné hodiny při teplotě 370 °C v proudě vzduchu 40 ml/min za vytvoření aktivního katalyzátoru.

P ř í k l a d 1

25 % $\text{U}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_0,5\text{O}_x$ + 75 % alundum

Připraví se roztok obsahující 105,9 g amoniumheptamolybdatu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0,6 molu molybdenu), 700 ml destilované vody o teplotě 60 °C a 4,0 g amoniumarzenátu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (0,025 molu arzénu) ve formě roztoku v 25 ml vody. Bílá, vytvořená sraženina se zahřívá po dobu půl hodiny na teplotu 100 °C. Do této směsi se přidá 5,3 g uranylacetátu (0,0125 molu uranu) a pak 5,8 g 85% roztoku fosforečné kyseliny (0,05 molu fosforu). Za půl hodiny se přidá 2,5 g hydrazinhydrátu. Suspenze se odpaří na hustou pastu, suší se přes noc v sušárně při teplotě 110 až 120 °C, mele se a prosévá se na částice menší než 80 mesh. Práškem se povléknou kuličky alunda SA 5 223 o průměru 0,317 cm tak, aby obsahovaly 25 % aktivní látky. Kalcinace se provádí stejně, jako je popsáno ve srovnávacím příkladu A.

P ř í k l a d 2

25 % $\text{Ti}_{0,2}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_0,5\text{O}_x$ + 75 % alundum

Katalyzátor se připraví stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije 7,72 g 20% roztoku chloridu titanitého a hydrazinhydrátu se při přípravě katalyzátoru nepoužije.

Příklad 3

25 % (směs prvků vzácných zemin) $0,2\text{Ti}_{0,1}\text{Mo}_{1,2}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + 75 % alundum

Katalyzátor se připraví stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije 3,54 g směsi chloridů prvků vzácných zemin, 0,5 g hydrazinhydrátu a 3,85 g 20% roztoku chloridu titanitého.

Příklad 4 až 19

Příprava katalyzátoru obecného vzorce $25\% \text{X}_a\text{Y}_b\text{Mo}_{1,2}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + 75 % alundum

Připravují se různé katalyzátory podle vynálezu způsobem popsaným v příkladu 1 za použití 105,9 g amoniummolybdatu, 700 ml destilované vody o teplotě 60 °C a 4,0 g amoniumarzenátu ve formě roztoku v 25 ml vody. Složky katalyzátoru, označované symbolem X a/nebo symbolem Y, se přidávají bezprostředně před přidáním 5,8 g 85% kyseliny fosforečné a 2,5 g hydrazinhydrátu se přidá ve všech případech s výjimkou příkladů 8, 10, 12 a 18, kdy se žádný hydrazinhydrát nepřidává; v příkladu 4 se přidává 1,0 g hydrazinu. Pro přípravu katalyzátorů se používá následujících složek v uvedeném množství:

Příklad	Prvek	Sloučenina	Množství (g)
4	$\text{Nb}_{0,25}$	niobiumchlorid	3,37
5	$\text{Pb}_{0,25}$	acetát olovnatý	4,75
6	$\text{Zn}_{0,25}$	acetát zinečnatý	2,75
7	$\text{Re}_{0,25}$	rheniumseskvioxid	3,03
8	$\text{Ag}_{0,1}\text{Ti}_{0,2}$	20% roztok chloridu titanitého	7,72
		acetát stříbrný	0,8
9	$\text{Ag}_{0,1}\text{Zn}_{0,2}$	acetát zinečnatý	2,19
		acetát stříbrný	0,8
10	$\text{Nb}_{0,05}\text{Ti}_{0,2}$	niobiumchlorid	0,67
		20% roztok chloridu titanitého	7,72
11	$\text{Re}_{0,1}\text{Cu}_{0,25}$	rheniumseskvioxid	1,21
		acetát měďnatý	2,48
12	$\text{Ti}_{0,15}\text{Zn}_{0,1}$	20% chlorid titanitý	5,78
		acetát zinečnatý	1,1
13	$\text{Zn}_{0,1}$ (směs vzácných zemin) $_{0,2}$	acetát zinečnatý	1,09
		směs chloridů vzácných zemin	3,54
14	$\text{Ti}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}$ (směs prvků vzácných zemin) $_{0,2}$	20% chlorid titanitý	1,92
		acetát měďnatý	3,54
15	$\text{Zn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}$ (směs prvků vzácných zemin) $_{0,2}$	směs chloridů prvků vzácných zemin	
		acetát zinečnatý	0,55
		acetát měďnatý	0,50
16	$\text{Ca}_{0,25}$	směs chloridů prvků vzácných zemin	3,54
		galliumoxid	1,1

pokračování tabulky

Příklad	Prvek	Sloučenina	Množství (g)
17	$Zn_{0,2}Al_{0,05}Cu_{0,05}$	acetát zinečnatý aluminiumchlorid acetát měďnatý	2,19 0,6 0,50
18	$Ti_{0,2}$ vzácná zemina $0,05Cu_{0,05}$	20% chlorid titanitý směs prvků vzácných zemin acetát měďnatý	7,7 0,9 0,50
19	vzácná zemina $0,1Pb_{0,2}$	acetát olovnatý směs prvků vzácných zemin	3,8 1,77

P ř í k l a d 20

25 % $Mo_{12}P_1As_{0,5}Nb_{0,25}Ag_{0,05}O_x$ + 75 % alundum

Katalyzátor se připraví stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1, s tou výjimkou, že se použije 34,25 g amoniumpydrogenu, 150 ml vody, 1,28 g amoniumarzenátu, 0,537 g niobiumchloridu, 0,134 g acetátu stříbrného, 1,86 g 85% kyseliny fosforečné a 0,8 g hydrázinhdrátu.

P ř í k l a d 21

25 % $Mo_{12}P_1As_{0,5}Nb_{0,25}Cu_{0,1}O_x$ + 75 % alundum

Katalyzátor se připraví stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 4, s tou výjimkou, že se k přípravě niobiumchloridu použije 0,322 g acetátu měďnatého.

P ř í k l a d 22

25 % $Zn_{0,2}Al_{0,08}Cu_{0,05}Mo_{12}P_1,32As_{0,5}O_x$ + 75 % alundum

Katalyzátor se připraví stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 37, s tou výjimkou, že se použije 0,96 g hydrátu chloridu hlinitého a 7,6 g 85% kyseliny fosforečné.

P ř í k l a d 23

25 % $Re_{0,1}Al_{0,09}Cu_{0,05}Mo_{12}P_1,32As_{0,5}O_x$ + 75 % alundum

Katalyzátor se připraví stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 22, s tou výjimkou, že se použije 1,1 g hydrátu chloridu hlinitého a 1,21 g kysličníku rhenistého Re_2O_7 .

Srovnávací příklad B až D a příklad 24 až 47

Výsledky zkoušek použití katalyzátorů obecného vzorce I při oxidaci metakroleinu na metakrylovou kyselinu jsou uvedeny v tabulce 2. Počet atomů uhlíku v surovině a v produktu se posuzuje podle těchto rovnic:

$$\% \text{ výtěžek při } \text{jednom přechodu} = \frac{\text{moly získané kyseliny metakrylové}}{\text{moly zavedeného metakroleinu}} \times 100$$

$$\text{celková konverze} = \frac{\text{moly zreagovaného metakroleinu}}{\text{moly zavedeného metakroleinu}} \times 100$$

$$\text{selektivita} = \frac{\text{výtěžek při jednom průchodu}}{\text{celková konverze}} \times 100$$

Katalyzátorů obecného vzorce I se shora popsaným způsobem může používat pro přípravu kyseliny akrylové z akroleinu.

T a b u l k a 2

Účinnost katalyzátorů obecného vzorce I obsahujících promotory podle vynálezu ve srovnání se základním katalyzátorem při přípravě metakrylové kyseliny

Příklad	Katalyzátor	Re- akční tep- lota °C	Meta- kry- lová kyse- lina	V ý s l e d k y Octová kyse- lina	Celko- vá kon- verze	% Selek- tivita
Kompo- zice						
B	25 % Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75 % alundum	326	19,6	0,5	26,0	75,0
C	25 % Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75 % alundum	350	43,0	1,9	56,0	76,0
D	25 % Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75 % alundum	376	57,0	4,8	83,0	68,0
24	25 % U _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	329	61,0	4,8	83,0	73,6
25	25 % Ti _{0,2} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	315	66,5	5,1	84,0	79,0
26+/-	25 % v.z. 0,2Ti _{0,1} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	356	55,2	7,2	85,5	64,9
27	25 % Nb _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	350	50,0	2,2	59,0	84,0
28	25 % Nb _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	376	60,0	2,4	73,0	81,0
29	25 % Pb _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	343	65,7	2,8	79,0	83,0
30	25 % Zn _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	343	65,3	6,2	90,0	72,0
31	25 % Re _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	358	63,1	3,7	80,0	78,0
32	25 % Ag _{0,1} Ti _{0,2} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	334	54,8	6,0	77,7	70,6
33	25 % Ag _{0,1} Zn _{0,2} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + + 75 % alundum	346	61,3	4,4	79,8	76,7

pokračování tabulky 2

Příklad	Katalyzátor	Re- akční tep- lota °C	V ý s l e d k y %			
			Meta- kry- lová kyse- lina	Octová kyse- lina	Celko- vá kon- verze	Selek- tivita
34	25 % $\text{Ag}_{0,05}\text{Nb}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	374	59,3	5,2	83,1	71,4
35	25 % $\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	344	60,8	6,2	84,8	71,7
36	25 % $\text{Re}_{0,1}\text{Cu}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	342	73,4	3,4	88,8	82,6
37	25 % $\text{Ti}_{0,15}\text{Zn}_{0,1}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	347	65,9	4,9	85,1	77,0
38	25 % v.z.-0,2 $\text{Zn}_{0,1}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	321	61,3	4,0	76,3	80,3
39	25 % v.z.-0,2 $\text{Ti}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	332	62,0	5,0	84,8	73,1
40	25 % v.z.-0,2 $\text{Zn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	330	67,2	4,6	84,5	79,5
41	25 % $\text{Ga}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	370	62,8	4,9	84,5	74,3
42	25 % $\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	327	75,3	4,1	91,8	82,0
43	25 % $\text{Ti}_{0,2}\text{v.z.-0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	328	66,9	5,1	89,1	75,1
44	25 % $\text{Nb}_{0,25}\text{Cu}_{0,1}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	346	66,3	7,5	89,8	73,9
45	25 % v.z.-0,1 $\text{Pb}_{0,2}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	342	59,5	4,8	79,6	74,4
46	25 % $\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,08}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{P}_1,32\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	344	76,1	2,6	90,6	83,8
47	25 % $\text{Re}_{0,1}\text{Al}_{0,091}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{P}_1,32\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	343	69,0	4,1	83,2	82,8

Poznámka: +/ v.z. znamená vzácné zeminy

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy akrylové nebo metakrylové kyseliny oxidací akroleinu nebo meta-kroleinu molekulárním kyslíkem ve fázi par při reakční teplotě 200 až 500 °C v přítomnosti katalyzátoru, popřípadě na inertním nosiči a popřípadě v přítomnosti páry vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I



kde znamená

X alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující uran, titan, niob, rhenium, olovo, zinek a gallium,

Y alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující měď, prvek vzácné zeminy, stříbro, tantal, indium, thorium, kadmium, thalium, kov alkalické zeminy, chlór, nikl, hliník, germanium a amonium,

a 0,001 až 10,

b 0 až 10,

c 0,1 až 5,

d 0,01 až 5,

x počet atomů kyslíku potřebný k nasycení valencí ostatních přítomných prvků, popřípadě ve formě souvislého povlaku na inertním nosiči, který má velikost částic alespoň 20 mikrometrů, přičemž aktivní katalyzátor obecného vzorce I je na nosiči obsažen v množství 10 až 100 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost nosiče.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I, kde X, Y, b, c, d a x mají význam uvedený v bodu 1 a a znamená číslo 0,001 až 3.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I, kde X, Y, a, c, d, x mají význam uvedený v bodu 1 a b znamená číslo 0,001 až 3 nebo nulu.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I, kde Y, a, b, c, d, x mají význam uvedený v bodu 1 a X znamená jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující uran, titan, olovo, niob, rhenium, zinek a gallium.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I, kde Y, a, b, c, d, x mají význam uvedený v bodu 1 a X znamená titan a niob.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I, kde znamená X titan a zinek a Y, a, b, c, d, x mají význam uvedený v bodu 1.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I, kde X, a, b, c, d, x mají význam uvedený v bodu 1 a Y znamená alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující měď, prvek vzácné zeminy, hliník a stříbro.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I, kde X znamená rhenium a Y znamená měď a a, b, c, d, x mají význam uvedený v bodu 1.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá nosiče o velikosti částic 0,2 až 2,0 cm.