



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.05.74 (P. 171267)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981

Int. Cl.²
C07C 57/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: The Standard Oil Company, Cleveland (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania kwasu akrylowego lub metakrylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu akrylowego lub metakrylowego przez reakcję propylenu lub izobutyleny z tlenem cząsteczkowym w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatorów utleniania propylenu lub izobutyleny do akroleiny lub metakroleiny oraz utleniania akroleiny lub metakroleiny do kwasu akrylowego lub metakrylowego.

Dotychczas wytwarzanie kwasu akrylowego lub metakrylowego przez utlenianie propylenu lub izobutyleny prowadzono w dwóch reaktorach. W reaktorze pierwszym o złożu stałym prowadzono utlenianie propylenu lub izobutyleny do akroleiny lub metakroleiny w obecności katalizatora takiego jak molibdenian bizmutu i inne molibdeniany opisane w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 941 007, 3 248 340, 3 639 269, 3 362 998, 3 629 148, 3 576 764, 3 171 859, w holenderskim opisie patentowym 769 689, w belgijskich opisach patentowych nr nr 767 659, 774 905 i 777 476, różne katalizatory uranowe efektywne przy wytwarzaniu nienasyconych aldehydów z propylenu i izobutyleny.

Inne katalizatory utleniania olefin opisane w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 284 225, 3 197 419, 3 200 081, 3 282 982, 3 468 958 i 3 408 400, w holenderskim opisie patentowym 7 018 091, w brytyjskim opisie patentowym nr 1 091 961. Utlenianie propylenu lub izobutyleny do akroleiny i metakroleiny w reak-

2

torze o złożu fluidalnym wzmiankowano w opisach patentowych RFN nr nr 1 149 704 i 2 038 749.

W reaktorze drugim prowadzono utlenianie akroleiny lub metakroleiny do kwasu akrylowego lub metakrylowego, w obecności katalizatorów utleniania nienasyconych aldehydów do kwasów, zawierających przynajmniej molibden, opisanych np. w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 576 773, 3 567 772, i 3 644 509, w belgijskich opisach patentowych nr 773 851 i 774 329, w opisie patentowym holenderskim nr 7 005 595, w kanadyjskim opisie patentowym nr 893 145, w opisach patentowych RFN nr nr 2 217 774 i 2 214 480 oraz brytyjskim opisie patentowym nr 1 107 478.

Inne katalizatory stosowane do wytwarzania kwasów opisane są w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 881 214, 2 881 213, 2 881 212 i 3 395 178, opisie patentowym RFN nr 2 046 411, opisie patentowym japońskim nr 72/11969 i belgijskim opisie patentowym nr 784 263.

Połączenie obu katalizatorów w jednym reaktorze nie było dotychczas brane pod uwagę, bowiem katalizator utleniania akroleiny lub metakroleiny do odpowiednich kwasów atakuje olefiny prowadząc do niepożądanych produktów ubocznych. Przypuszczano zatem, że przez wprowadzenie olefin w kontakt w obydwa katalizatorami

jednocześnie nie uniknie się znacznego rozkładu olefin.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest sterowanie obu katalizatorów łącznie w jednej strefie reakcji o ile proces będzie się prowadzić sposobem według wynalazku w fazie fluidalnej. Co więcej, okazało się, że łączne zastosowanie dwóch różnych katalizatorów w złożu fluidalnym w jednej strefie reakcji nieoczekiwanie daje zwiększoną wydajność produktu końcowego.

Według wynalazku sposób wytwarzania kwasu akrylowego lub metakrylowego przez reakcję propylenu lub izobutyleny z tlenem cząsteczkowym w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatorów utleniania propylenu lub izobutyleny do akroleiny lub metakroleiny oraz utleniania akroleiny lub metakroleiny do kwasu akrylowego lub metakrylowego, polega na tym, że reakcję prowadzi się w obecności obu katalizatorów łącznie, w reaktorze ze złożem fluidalnym o niepodzielonej strefie reakcji, w której cząstki obu katalizatorów mogą docierać do dowolnego punktu strefy reakcji. Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala na uzyskanie nieoczekiwanie wysokiego stopnia konwersji przy wytworzeniu kwasów i pozwala uniknąć dotychczasowych wysokich kosztów stosowania systemu dwóch niezależnych reaktorów. Sprawą zasadniczą jest zastosowanie reaktora fluidyzacyjnego z katalizatorem utleniania składającym się z dwóch różnych katalizatorów.

Reaktory fluidyzacyjne znajdujące zastosowanie w sposobie według wynalazku są urządzeniami znanymi. Zawierają one złożo dokładnie rozdrobnionych cząsteczek katalizatora utleniania, który jest rozprzestrzeniany w reaktorze — w wyniku przepływu reagentów. W sposobie według wynalazku stosuje się katalizator utleniania, który posiada cząsteczki o wymiarach mniejszych od 300 mikronów i w czasie pracy reaktora objętość rozprzestrzenionego katalizatora utleniania jest od około 5% do około 50% większa od objętości złoża katalizatora nierozproszonego.

Reaktor fluidyzacyjny może mieć w zasadzie dowolną konstrukcję. Istotnym kryterium jest to, aby powstawała w nim jedna, rzeczywiście nierozdzielna strefa fluidyzacyjna. W strefie tej reagenty tworzą żądane produkty w obecności katalizatora utleniania. Ważną cechą tej strefy reakcji jest to, aby katalizator utleniania użyty w sposobie według wynalazku docierał do wszystkich jej części. Oczywiście w aktualnych konstrukcjach reaktorów fluidyzacyjnych są miejsca, w których przemieszczanie katalizatora utleniania jest większe niż w innych miejscach i dlatego katalizator nie dociera do wszystkich miejsc strefy reakcji w jednakowym stopniu. Nie stanowi to ograniczenia wynalazku, dopóki cząsteczki katalizatora mogą przemieszczać się do każdego punktu strefy reakcji.

Reaktor fluidyzacyjny stosowany w sposobie według wynalazku może być reaktorem otwartym, z niewielkim lub bez ograniczenia przepływu katalizatora utleniania lub może mieć konstrukcję zawierającą półki sitowe, jak to opisano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 230 248

aby poprawić kontakt reagentów z katalizatorem, umożliwiając równocześnie odpowiednie swobodne przemieszczanie się katalizatora utleniającego w strefie reakcji. Dodatkowo, wraz z możliwością 5 użycia półek sitowych w większości reaktorów stosuje się węzownice chłodzące, gdzie wymieniający ciepło płyn pośrednio styka się z gorącymi gazami z reakcji egzotermicznej. Wszystkie te modyfikacje reaktorów zapewniają powstanie jednolitej strefy reakcji, niezbędnej w sposobie według 10 wynalazku.

Drugą, istotną cechą sposobu według wynalazku jest zastosowanie szczególnego katalizatora utleniania. Jak podano wyżej, stosuje się nie jeden lecz 15 dwa różne katalizatory. Pierwszy z nich jest związkiem z grupy katalizatorów szczególnie efektywnych w procesach konwersji propylenu lub izobutyleny do akroleiny lub metakroleiny, natomiast drugi jest związkiem z grupy katalizatorów szczególnie efektywnych w procesach utleniania akroleiny lub metakroleiny do kwasów akrylowego i metakrylowego. 20

Pierwszy katalizator, jak już wspomniano, działa efektywnie w procesie wytwarzania akroleiny lub metakroleiny z odpowiednich olefin. Katalizator 25 taki w propylenie lub izobutylenie atakuje selektywnie atom węgla w pozycji, przy której nie ma podwójnego wiązania. W dowolnej olefinie katalizator powoduje oderwanie dwóch atomów wodoru od atomu węgla w pozycji przy której nie ma podwójnego wiązania podstawiając w to miejsce atom tlenu i tworząc związek posiadający grupę karbonylową. 30

Katalizatory zdolne do spełniania takiego zadania są związkami znanymi, z opisów patentowych 35 cytowanych na wstępie. Każdy z tych katalizatorów może być użyty jako pierwszy katalizator utleniania w sposobie według wynalazku, przy czym katalizatory te są tlenkami o określonym przez środowisko stanie utlenienia. Określenie tlenki oznacza tlenki, tlenki mieszanne, kompleksy tlenków, roztwory w stanie stałym i inne podobne 40 struktury.

Korzystnymi pierwszymi katalizatorami są takie, 45 które zawierają przynajmniej tlenek molibdenu. Z tych katalizatorów korzystne są takie, które zawierają przynajmniej tlenki bizmutu i molibdenu. Szczególnie korzystne są katalizatory o ogólnym wzorze $A_aB_bFe_cD_dBi_eMo_{12}O_x$, w którym A 50 oznacza metal alkaliczny metal ziem alkalicznych, cynk, kadm, tal, ind, niob, tantal, metale ziem rzadkich lub ich mieszaniny; B oznacza nikiel, kobalt, mangan lub ich mieszaniny; D oznacza fosfor, arsen, antymon, bor, wolfram, chrom, wanad lub ich mieszaniny. We wzorze tym a i c 55 oznaczają liczby 0—10; b oznacza liczbę 0—20; e oznacza liczbę większą od zera ale mniejszą od 10; d oznacza liczbę 0—5 i x oznacza liczbę atomów tlenu potrzebną do wyrównania wartościowości 60 innych obecnych pierwiastków.

Pośród określonych powyższym wzorem katalizatorów zaleca się użycie tych, w których b jest 65 liczbą dodatnią, z uwagi na szczególnie korzystne wyniki uzyskiwane przy ich stosowaniu. Zalecane katalizatory otrzymuje się również przez podsta-

wienie w powyższym wzorze przynajmniej części telluru przez bizmut.

Drugi katalizator, zawarty w katalizatorze utleniania jest katalizatorem tworzącym kwas z aldehydu. Może nim być każdy katalizator zdolny do wprowadzania tlenu do ugrupowania karbonylowego w aldehydzie i utworzenia odpowiedniego kwasu. Typowe przykłady użycia takich, znanych już katalizatorów podane zostały na wstępie. Są to więc tlenki zawierające liczbę atomów tlenu uzależnioną od środowiska.

Korzystne jest stosowanie takich katalizatorów, które zawierają przynajmniej tlenek molibdenu, zwłaszcza tych, które zawierają przynajmniej wanad i molibden, przy czym najkorzystniejsze jest stosowanie katalizatorów o ogólnym wzorze $E_g G_h J_i Mo_{12} O_x$, w którym E oznacza cynę, miedź, german, antymon, bizmut, tellur, mangan, żelazo, magnez, cynk, nikiel lub ich mieszaniny; G oznacza wolfram, chrom lub ich mieszaninę i J oznacza wanad, fosfor, antymon, kobalt lub ich mieszaninę i w którym g i h oznaczają liczby od 0—20; i oznacza liczbę większą od zera do około 20, a x oznacza liczbę atomów tlenu potrzebną do wypełnienia wartościowości innych obecnych pierwiastków.

Korzystne jest stosowanie tych katalizatorów o podanym wyżej wzorze, w których G oznacza wolfram, a J oznacza wanad, zwłaszcza tych, które zawierają wolfram, wanad i cynę, to znaczy, w których G oznacza wolfram, J oznacza wanad i E oznacza cynę oraz tych katalizatorów, które zawierają wolfram, wanad, cynę i co najmniej jeden z takich pierwiastków jak miedź, nikiel, żelazo, kobalt lub mangan, to znaczy w których G oznacza wolfram, J oznacza wanad, a E oznacza mieszaninę cyny i co najmniej jednego z pierwiastków takich jak miedź, nikiel, żelazo, kobalt lub mangan, z uwagi na ich wyjątkowo korzystne działanie katalityczne w reakcji według wynalazku.

Duże korzyści daje również stosowanie drugiego katalizatora o podanym wyżej wzorze, który zawiera jako jeden ze składników miedź, a więc katalizatora w którym E jest przynajmniej miedzią.

Oba katalizatory wchodzące w skład katalizatora utleniania stosowanego w sposobie według wynalazku są związkami znanymi i mimo to, że szczegóły sposobu ich wytwarzania mają ważny wpływ na ich aktywność katalityczną nie jest to istotą wynalazku. Sposoby sporządzania tych katalizatorów przedstawiono w przykładach.

Jak już wspomniano, katalizator utleniania stosowany w sposobie według wynalazku zawiera dwa różne katalizatory. Praktycznie katalizator utleniania składa się z fizycznej mieszaniny oddzielnych cząsteczek pierwszego katalizatora i oddzielnych cząsteczek drugiego katalizatora. Możliwe są jednak również inne techniki wprowadzania różnych katalizatorów do pojedynczego reaktora fluidyzacyjnego, na przykład w postaci cząsteczek będących mieszaniną obydwu katalizatorów.

Innym ważnym czynnikiem dotyczącym katalizatora utleniania są wzajemne proporcje dwu różnych katalizatorów.

Praktycznie stwierdzono, że całkowita konwersja reagentów do kwasów, z małą wydajnością aldehydów zachodzi w przypadku użycia na początku reakcji katalizatora utleniania, zawierającego wagowo więcej niż 95% pierwszego katalizatora używanego przy utlenianiu olefiny do aldehydu. Tę mieszaninę stosuje się aż do ustalonych warunków, po czym dodaje się stopniowo porcje drugiego katalizatora konwertującego aldehydy do kwasów do chwili uzyskania stężenia aldehydów poniżej 5%. Ewentualnie stosunkowo duże stężenie aldehydów w odpływach z reaktora może być wykorzystane jako aldehyd lub zawrócone do ponownego obiegu.

Korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się w całej mieszaninie katalitycznej od 5% do 40% wagowo katalizatora drugiego, przy czym korzystniejsze wyniki uzyskuje się, gdy zawartość drugiego katalizatora w mieszaninie wynosi od 10% do 30%. Przy zachowaniu tych proporcji otrzymuje się niewielkie ilości niepożądanych produktów ubocznych, takich jak kwas octowy, przy równocześnie wysokiej wydajności kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego.

Mimo, że katalizator utleniający stosowany w sposobie według wynalazku zawiera zazwyczaj tylko dwa katalizatory przewiduje się również możliwość zastosowania więcej niż dwóch katalizatorów przez dobranie więcej niż jednego katalizatora spośród jednej lub obydwu grup katalizatorów lub drogą zastosowania innego katalizatora, nie wywierającego szkodliwego wpływu na przebieg reakcji. Ponadto jako dodatek do aktywnych katalizatorów technicznie możliwe jest wprowadzenie cząsteczek stałego rozcieńczalnika dla poprawienia fluidyzacji, oraz jako czynnika łagodzącego efekt wydzielania ciepła reakcji lub w innych celach.

Proces prowadzi się w zakresie temperatur 200°—600°C, korzystnie 300°—500°. Reakcję prowadzi się w podciśnieniu, ciśnieniu atmosferycznym lub w nadciśnieniu.

Stosunek tlenu do reagentów może się zmieniać w szerokich granicach, zazwyczaj molarny stosunek tlenu do olefin wynosi 1—4. W przypadku powietrza oznacza to zużycie 5—20 objętości powietrza na objętość olefiny. Poza reagentami stosuje się również inne obojętne gazy rozcieńczające jak parę wodną, azot i dwutlenek węgla w celu poprawienia kontroli temperatury oraz wzrostu selektywności reakcji w kierunku tworzenia kwasu.

Inne aspekty wynalazku nie mają zasadniczego znaczenia. Ważne jest, że w sposobie tym stosuje się dwa różne katalizatory zmieszane w reaktorze fluidyzacyjnym, co w efekcie końcowym prowadzi do wytworzenia kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego z wyjątkowo wysoką wydajnością.

Sposób według wynalazku w szczególności wyjaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Wytwarzanie kwasu akrylowego. Pierwszy katalizator stosowany przy wytwarzaniu akroleiny z propylenu i zawierający 90,4% $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1P_{0,5}Mo_{12}O_x$ oraz 9,6% SiO_2 sporządzono w następujący sposób: 1645 g $Fe(NO_3)_3$.

·9H₂O, 686 g Ni(NO₃)₂·6H₂O, 1777 g Co(NO₃)₂·6H₂O i 656 g Bi(NO₃)₃·5H₂O stopiono, po czym dodano 13,7 g KNO₃ rozpuszczonego w równej wagowo ilości wody. W osobnym naczyniu rozpuszczono w wodzie 6325 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O i dodano 78,2 g 86% H₃PO₄ oraz 397 g krzemionki. Azotany metali i zawieszinę soli molibdenu połączono, wymieszano w szybkoobrotowym mieszalniku i wysuszono w suszarni rozpyłowej. Otrzymany proszek prażono przez 4 godziny w temperaturze 540°C. Po przesianiu przez odpowiednie sита otrzymano katalizator zawierający 25% ziaren o wymiarach poniżej 44 mikronów, 70% ziaren o wymiarach 44–88 mikronów i 5% ziaren o wymiarach 88–106 mikronów.

Drugi katalizator, szczególnie korzystny przy wytwarzaniu kwasu akrylowego z akroleiny i zawierający 62% W_{1,2}V₃Mo₁₂O_x i 38% SiO₂, sporządzono w sposób następujący: w pojemniku ze stali kwasoodpornej ogrzewano wodę do temperatury 75°C, po czym dodano do niej 3923 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, 606 g (NH₄)₆W₇O₂₄·6H₂O i 650 g NH₄VO₃ oraz 7804 g krzemionki. Otrzymaną mieszaninę suszono rozpyłowo, a następnie ogrzewano przez 4 godziny w temperaturze 400°C. Po przesianiu przez sита otrzymano katalizator o grubości ziaren identycznej jak w przypadku katalizatora pierwszego.

Reakcję utleniania prowadzono w reaktorze fluidyzacyjnym wykonanym z kwasoodpornej, stalowej rury o przekroju wewnętrznym 3,8 cm, mającej w dole wlot dla reagentów a u góry wylot dla produktów. Reaktor ten posiadał wewnątrz na całej swojej długości 12 półek sitowych, skonstruowanych w taki sposób, że umieszczone na nich cząsteczki katalizatora zdolne były poruszać się wewnątrz całej strefy reakcji.

Do reaktora załadowano fizyczną mieszaninę 500 g pierwszego katalizatora i 55,5 g drugiego katalizatora uzyskując całkowity załadunek katalizatora do wysokości 0,5 metra. Przy ciągłym przepływie powietrza ogrzewano katalizator do temperatury 340°C, a następnie przepuszczano przez reaktor mieszaninę reagentów o stosunku molowym propylenu do powietrza i pary wodnej 1:10, 1:5 z prędkością 4,2 cm na sekundę, przy czym stosunek wagowy stosowanego propylenu do katalizatora na godzinę wynosił 0,031. Reakcję prowadzono w temperaturze 340°C, a odbierane przy wylocie reaktora gazy przemywano wodą. Praca reaktora trwała 30 minut, a produkty zbierano w ciągu 15 minut. Produkty te analizowano za pomocą chromatografii gazowo-cieczowej. Procent zaistniałej konwersji określano w molachżądanego produktu, mnożonych przez 100 i dzielonych przez ilość użytych moli propylenu.

Stwierdzono, że konwersja do kwasu akrylowego przebiega z wydajnością 75,6%, do akroleiny z wydajnością 9,8%, a więc konwersja do kwasu akrylowego i akroleiny wynosi 85,4%. Zawartość kwasu octowego w produkcie wynosi poniżej 0,05%. Wytworzona akroleina może być zawrócona do ponownego przerobu lub dla uniknięcia jej powstawania należy dodawać większe ilości drugiego katalizatora. Tym samym sposobem jak w przypadku propylenu prowadzono reakcję z uży-

ciem izobutylenem i mieszaniną dwóch katalizatorów uzyskując kwas metakrylowy z dobrą wydajnością.

Przykład II. W przykładzie tym, który jest przykładem porównawczym, przeprowadzono próbę wytwarzania kwasu akrylowego z katalizatorem pierwszym o składzie 82,5% K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe₃BiP_{0,5}Mo₁₂O_x oraz 17,5% SiO₂ i katalizatorem drugim o składzie 62% W_{1,2}V₃Mo₁₂O_x oraz 38% SiO₂. Katalizatory te sporządzono tak jak w przykładzie I, zmielono i przesiano odbierając frakcję o wielkości cząsteczek 2,0–0,84 mm. Przygotowaną mieszaninę zawierającą 90% katalizatora pierwszego i 10% wagowych katalizatora drugiego załadowano do 20 cm³ strefy reakcyjnej reaktora wykonanego z rury kwasoodpornej. Nad katalizator wprowadzano mieszaninę propylen (powietrze) para wodna w stosunku 1:11:4, w temperaturze 343°C w czasie kontaktowania wynoszącym 2,5 sekundy. Produkt analizowano na chromatografii gazowo-cieczowej. Konwersja do kwasu akrylowego wynosiła 57,1% a konwersja do akroleiny wynosiła 31,6%. Ilość powstałego kwasu octowego wynosiła 0,9%. Zastosowanie reaktora ze złożem fluidalnym w miejsce reaktora ze złożem stałym wykazało nieoczekiwane zwiększenie wydajności konwersji do kwasu akrylowego o 18,5 jednostek, tj. ponad 30%. Taka duża różnica wydajności jest rezultatem całkowicie nieoczekiwanym.

Postępując sposobem podanym w przykładzie I, w celu wytworzenia nienasyconych kwasów, stosowano również inne katalizatory. Jako katalizator pierwszy stosowano Bi₉Mo₁₂O_x, Fe_{4,5}Bi_{4,5}P_{0,5}Mo₁₂O_x, Ush₅O_x, FeSb₉O_x, WCu_{0,5}Te₂FeSb₃O_x, Bi_{0,2}Cu_{0,8}O_xBPO₄, Sb₁Bi₆Mo₁₂O_x, Sn₂Sb₄O_x, Te₂CeMo₁₂O_x i U₃Mo₁₂O_x. Jako katalizator drugi stosowano: V₆Mo₁₂O_x, Cr₂V₈Mo₁₂O_x, P₃Mo₁₂O_x, W₆V₁Mo₁₂O_x, Cu₂Sn_{0,2}W₂V₄Mo₁₂O_x, Cu₂W₃V₁₀MoO_x, Fe_{0,2}V_{0,1}Sb₂Mo₃O_x, P_{0,5}Sb₂Mo₃O_x, Mn₂WV₃Mo₁₂O_x, Fe₃NiCr₂V₉Mo₁₂O_x i Co₃Sn₂W₂V₆Mo₁₂O_x.

W korzystnym wykonaniu dla otrzymania niektórych katalizatorów tlenek molibdenu redukowano rozdrobnionym metalem takim jak wolfram.

Postępując opisanym sposobem, w którym katalizatory mieszane były z nośnikami krzemionkowym stosować można jako nośniki inne surowce, takie jak tlenek glinowy, dwutlenek tytanu, elektrokorund, tlenek cyrkonu, fosforan wapniowy lub inne odpowiednie do zastosowania z wymienionymi katalizatorami.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu akrylowego lub metalu nylowego przez reakcję propylenu lub izobutylenem z tlenem cząsteczkowym w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatorów utleniania propylenu lub izobutylenem do akroleiny lub metakroleiny oraz utleniania akroleiny lub metakroleiny do kwasu akrylowego lub metakrylowego, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności obu tych katalizatorów łącznie w reaktorze ze złożem fluidalnym o niepodzielonej strefie reakcji, w której cząstki obu katalizatorów mogą docierać do dowolnego punktu strefy reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

stosuje się katalizatory o wielkości cząstek poniżej 300 mikronów, w złożu, które w rozproszeniu w trakcie reakcji ma objętość o 5—50% większą od objętości złoża w stanie nierozproszonym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator utleniania propylenu lub izobutyleny do akroleiny lub metakroleiny stosuje się katalizator o wzorze ogólnym $A_a B_b Fe_c D_d Bi_e Mo_{12} O_x$, w którym A oznacza metal alkaliczny, metal ziem alkalicznych, cynk, kadm, tal, ind, niob, tantal, metal ziem rzadkich lub ich mieszaninę, B oznacza nikiel, kobalt, mangan lub ich mieszaninę, D oznacza fosfor, arsen, antymon, bor, wolfram, chrom, wanad lub ich mieszaninę, a i e oznaczają liczby 0—10, b oznacza liczbę 0—20, e oznacza liczbę większą od zera lecz mniejszą od 10, d oznacza liczbę 0—5, zaś x oznacza liczbę atomów tlenu potrzebną do wyrównania wartościowości innych obecnych pierwiastków.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator utleniania akroleiny lub metakroleiny do kwasu akrylowego lub metakrylowego stosuje się katalizator o wzorze ogólnym $E_g C_h J_i Mo_{12} O_x$, w którym E oznacza cynę, miedź, german, antymon, bizmut, tellur, mangan, żelazo, magnez, cynk, nikiel lub ich mieszaninę, C oznacza wolfram, chrom lub ich mieszaninę, J oznacza wanad, fosfor, antymon, kobalt lub ich mieszaninę, g i h oznaczają liczbę 0—20, i oznacza liczbę większą od zera do około 20 zaś x oznacza liczbę atomów tlenu potrzebną do wyrównania wartościowości innych obecnych pierwiastków.

5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że stosuje się fizyczną mieszaninę oddzielnych cząsteczek jednego i drugiego katalizatora.

6. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator w postaci cząsteczek, w których zawarte są oba katalizatory.