



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199275
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 57/04

(22) Přihlášeno 26 03 76
(21) (FV 1982-76)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 03 75
(562709) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 15 06 83

(72)
Autor vynálezu

WHITE JAMES FERGUSON, AKRON, REGE JAMES ROBERT, SHAKER HEIGHTS, GRASSELLI ROBERT KARL, CHAGRIN FALLS a SURESH DEV DHANARAJ, MACEDONIA (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

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

(54) **Způsob výroby kyseliny akrylové nebo methakrylové reakcí akroleinu nebo methakroleinu s molekulárním kyslíkem**

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové reakcí akroleinu nebo methakroleinu s molekulárním kyslíkem v přítomnosti směsného katalyzátoru a popřípadě v přítomnosti vodní páry.

Je známa řada katalyzátorů pro oxidaci nenasyčených aldehydů v příslušnou kyselinu; ačkoliv se ve většině publikací uvádí, že tyto katalyzátory jsou vhodné pro oxidaci methakroleinu na kyselinu methakrylovou, bylo zjištěno, že výtěžky kyseliny methakrylové jsou nízké a že pro tuto reakci je zapotřebí speciálních katalyzátorů.

Tak například se při postupu podle patentu USA č. 3 567 772, týkajícího se oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou, používá katalyzátoru složeného z kysličníků molybdenu, vanadu a hliníku. Tento způsob se netýká přípravy kyseliny methakrylové oxidací methakroleinu a katalyzátor při něm použitý neobsahuje fosfor, avšak zahrnuje hliník, čemuž tak není při způsobu podle vynálezu, kde významnou složkou katalyzátoru je fosfor, zato však tento katalyzátor neobsahuje hliník.

Při způsobu výroby olefinicky nenasyčených karboxylových kyselin oxidací příslušných olefinických aldehydů, jenž je popsán v patentu USA č. 3 567 773, se jako kataly-

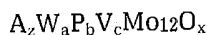
2

zátoru používá směsi kysličníků molybdenu, vanadu a wolframu. Katalyzátor tedy neobsahuje fosfor ani žádný z prvků ze skupiny zahrnující cín, antimon, měď, cín, chrom, železo, kobalt, uran, stříbro, rubidium, rhodium, kadmium a vizmut, které tvoří významné složky katalyzátoru používaného při způsobu podle vynálezu.

Rovněž v německém zveřejňovacím spisu DOS č. 2 217 774 se popisuje oxidace olefinicky nenasyčených aldehydů v příslušné olefinicky nenasyčené karboxylové kyseliny. Jako katalyzátoru se používá molybdenu kobaltu. Tento katalyzátor neobsahuje fosfor, vanad ani — s výjimkou kobaltu — žádný z výše uvedených prvků ze skupiny obsahující cín, antimon, měď, cín, chrom, železo, kobalt, uran, stříbro, rubidium, rhodium, kadmium a vizmut.

Podobně je tomu i u dalších známých způsobů.

Nyní bylo zjištěno, že je možno vyrobit kyselinu akrylovou nebo kyselinu methakrylovou reakcí akroleinu nebo methakroleinu s molekulárním kyslíkem při teplotě v rozmezí 200 až 600 °C v přítomnosti směsného katalyzátoru na bázi molybdenu, vanadu, wolframu, fosforu a kyslíku, promotorů a popřípadě vodní páry, když se použije katalyzátoru obecného vzorce



kde znamená

A nejméně jeden prvek ze skupiny zahrnující cín, antimon, měď, cín, chrom, železo, kobalt, uran, stříbro, rubidium, rhodium, kadmium a vizmut,

a a c číslo v rozmezí 0,1 až 12,

b číslo 0,01 až méně než 6, s výhodou 0,5 až 3,

z číslo od 0,1 do 6 a

x počet atomů kyslíku, jichž je třeba k nasycení valenčního stavu ostatních přítomných prvků.

Výhodně se při způsobu podle vynálezu používá katalyzátoru uvedeného obecného vzorce, v němž antimon je obsažen v množství od 0,1 do 6 gramatomů.

Katalyzátory používanými při způsobu podle vynálezu je možno dosáhnout vysokých výtěžků kyseliny methakrylové při jednom průchodu reakční směsi přes katalyzátor; jsou rovněž velmi stálé za reakčních podmínek vhodných pro průběh příslušných reakcí.

Hlavním znakem vynálezu je katalyzátor. Tohoto katalyzátoru se používá při známém způsobu výroby nenasyčených kyselin z příslušných aldehydů. Použitým katalyzátorem může být kterýkoliv katalyzátor, jehož složení je v rámci výše uvedeného obecného vzorce. Tyto katalyzátory je možno připravit různými způsoby, které jsou v literatuře v hrubých rysech popsány a které jsou zpřesněny v tomto popisu.

Při výrobě katalyzátorů se kombinují jednotlivé prvky katalyzátoru a výsledný produkt se vysuší obvykle při teplotě v rozmezí 100 až 150 °C. Při některých přípravách je výhodné katalyzátor žíhat při zvýšené teplotě v rozmezí 300 až 600 °C, avšak takového žíhání obvykle není třeba. Je známa řada metod pro kombinování prvků těchto katalyzátorů. Je možno kysličníky uvedených prvků žíhat v suspenzi a výslednou směs zahřívát pod zpětným chladičem a nakonec odpařit k vytvoření katalyzátoru. Jiné a výhodné přípravy zahrnují zahřívání roztoku rozpustné sloučeniny molybdenu, wolframu a vanadu pod zpětným chladičem s následným přidáním sloučeniny fosforu. Výhodnými způsoby přípravy katalyzátoru jsou ty, které poskytují nejlepší výsledky při jednotlivých dále uvedených specifických provedeních.

Ve složení katalyzátorů popsaných výše uvedeným vzorcem existují výhodná rozmezí. Výhodnými katalyzátory jsou ty, v nichž je fosfor přítomen v rozmezí asi od 0,5 do 3, tj. ty katalyzátory, u nichž b má hodnotu v rozmezí asi od 0,5 do 3. Rovněž výhodnými z katalyzátorů podle vynálezu jsou ty katalyzátory, které obsahují nejméně jeden kov ze skupiny zahrnující měď, cín, antimon, arzen, cín, bor, chrom, železo, nikl, kobalt, uran, mangan, stříbro a rubidium. Z této skupiny jsou obzvláště důležité ty katalyzátory,

lyzátory, které obsahují antimon v množství asi od 0,1 do 6 podle výše uvedeného vzorce.

Katalyzátoru podle vynálezu je možno použít jako samotné aktivní složky nebo je možno jej fyzikálně kombinovat s nosičem. Podle experimentální studie týkající se nosičů je známa řada vhodných nosičů. Bylo zjištěno, že nosiče tvořené kysličníkem křemičitým, kysličníkem zirkoničitým, rozšířkovou zeminou, kysličníkem titaničitým a kysličníkem hlinitým obvykle udržují účinnost katalyzátoru, zatímco nosiče na bázi silikagelu a gelu kysličníku hlinitého mají sklon účinnost katalyzátorů snižovat. Katalyzátorů podle vynálezu je možno použít s kterýmkoliv z těchto nosičových materiálů.

Katalyzátory podle vynálezu mohou rovněž být naneseny na inertním masivním nosiči. Tento způsob nanášení je popsán v příkladech 8 až 14. Stručně řečeno, tento postup zahrnuje napuštění pórovitého masivního nosiče vodou do té míry, že voda nezůstává na povrchu masivního nosiče, načež se masivní nosič uvede ve styk s práškovým aktivním katalytickým materiálem, přičemž se nádobou, například jednoduchou skleněnou nádobou, v níž je masivní nosič, otáčí. Bylo zjištěno, že nanesené katalyzátory jsou při této reakci obzvláště účinné pro ovládání reakční teploty. Jak již bylo výše uvedeno, způsob podle vynálezu, při němž se nenasyčený aldehyd oxiduje na příslušnou nenasyčenou kyselinu, je známý. Stručně řečeno, tato reakce probíhá při průchodu reakčních složek, tj. nenasyčeného aldehydu a molekulárního kyslíku, přes katalyzátor. Proud reakčních složek může rovněž obsahovat ředidlo, kterým je zpravidla vodní pára. Poměr reakčních složek v prováděném proudu může kolísat v širokých mezích. Obvykle připadá na 1 mol nenasyčeného aldehydu asi 0,2 až 4 moly molekulárního kyslíku. Rovněž množství použitého ředidla může kolísat v širokých mezích, obvykle se však používá asi 1 až 10 molů ředidla na 1 mol nenasyčeného aldehydu.

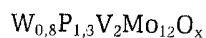
Jak již bylo výše uvedeno, reakce se provádí obvykle při teplotě reakčních složek 200 až 600 °C, přičemž teplotní rozmezí 300 až 400 °C je obzvláště významné. Reakci je možno provádět za atmosférického tlaku nebo za tlaku vyššího nebo nižšího, než je atmosférický, při době styku v rozmezí od zlomku sekundy do 10 sekund i více. Reakce se může provádět v reaktoru s fluidním ložem nebo častěji s pevným ložem.

Jak již bylo uvedeno, způsob podle vynálezu se týká výroby kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové z příslušného nenasyčeného aldehydu. Obzvláště významné je, že způsobem podle vynálezu je možno vyrábět kyselinu methakrylovou z methakroleinu s velmi vysokými výtěžky a s malým množstvím vznikajících vedlejších produktů.

V příkladech 1 až 7 se popisuje příprava

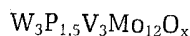
různých katalyzátorů podle vynálezu pro použití při výrobě kyseliny methakrylové oxidací methakroleinu.

Příklady 1 a 2



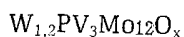
Připraví se vodná suspenze obsahující 86,2 g MoO_3 , 7,7 g 85% H_3PO_4 , 7,5 g V_2O_5 a 10,8 g parawolframanu amonného. Suspenze se zahřívá přes noc pod zpětným chladičem, načež se odpaří a přes noc vysuší při teplotě 120 °C.

Příklady 3 až 4



Připraví se vodný roztok z 1500 ml vody a 11,5 g 85% H_3PO_4 , 141,2 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ a 53,9 g $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 2H_2O$. K tomuto roztoku se přidá 23,4 g NH_4VO_3 . Získaná suspenze je tmavočervená a delším zahříváním se stane oranžovou. Výsledná směs se odpaří a přes noc vysuší při teplotě 120 stupňů Celsia.

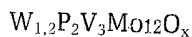
Příklad 5



Připraví se roztok 17,6 g NH_4VO_3 v jednom litru vody. K tomuto roztoku se přidá 105,7 gramů $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ a směs se zahřívá za míchání, dokud se tuhá látka nerozpustí. K výslednému roztoku se přidá 5,76 gramů 85% H_3PO_4 , čímž se roztok zbarví červeně. K této směsi se přidá 16,2 g parawolframanu amonného a směs se míchá tak dlouho, dokud se všechny tuhé podíly nerozpustí. Roztok se pak odpaří do sucha a výsledná tuhá látka se přes noc vysuší při teplotě 110 °C. Výsledná tuhá látka se seme-

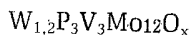
le, takže projde sítím o velikosti ok 20, nikoliv však 30 (US Standard); vytríděná tuhá látka se pak zahřívá po 2 hodiny při teplotě 430 °C.

Příklad 6



Postupuje se jako v příkladu 5, jen se místo 5,86 g přidá 11,52 g 85% H_3PO_4 .

Příklad 7



Postupuje se jako v příkladu 5, jen se místo 5,76 g přidá 17,30 g 85% H_3PO_4 .

Z trubice z nerezavějící oceli o vnitřním průměru 1 cm se vyrobí reaktor o reakční zóně 20 ml. Směs methakroleinu, vzduchu a vodní páry se vede přes katalyzátor v poměru 1/6,3/5,2 při teplotě a zdánlivé době styku uvedených v tabulce I. Složení těchto katalyzátorů a výsledky získané použitím těchto katalyzátorů jsou rovněž uvedeny v tabulce I. Uvedené číselné výsledky se získají takto:

výtěžek (%), získaný jediným průchodem přes katalyzátor =

$$= \frac{\text{počet molů vzniklého produktu} \times 100}{\text{počet molů přiváděného methakroleinu}}$$

$$\text{konverze (\%)} = \frac{\text{počet molů zreagovaného methakroleinu} \times 100}{\text{počet molů přiváděného methakroleinu}}$$

$$\text{selektivita (\%)} = \frac{\text{počet molů vzniklé kyseliny methakrylové} \times 100}{\text{počet molů zreagovaného methakroleinu}}$$

Tabulka I

Oxidace methakroleinu na kyselinu methakrylovou za použití katalyzátorů obsahujících WPVMO

Příklad	katalyzátor	reakční teplota °C	doba styku s	Výsledky, %			
				výtěžek kyseliny methakrylové získaný jediným průchodem	akrylové	konverze	selektivita
1	$W_{0,8}P_{1,3}V_2Mo_{12}O_x$	385	4,6	12,7	14,6	70,6	18,0
2	$W_{0,8}P_{1,3}V_2Mo_{12}O_x$	355	4,8	29,9	0,0	65,9	45,4
3	$W_3P_{1,5}V_3Mo_{12}O_x$	365	4,8	53,2	2,5	82,9	64,2
4	$W_3P_{1,5}V_3Mo_{12}O_x$	335	5,0	53,4	2,6	75,3	70,9
5	$W_{1,2}PV_3Mo_{12}O_x$	355	4,8	17,1	2,1	48,4	35,3
6	$W_{1,2}P_2V_3Mo_{12}O_x$	385	4,5	26,9	3,7	70,0	38,4
7	$W_{1,2}P_3V_3Mo_{12}O_x$	355	4,7	27,2	3,0	60,3	45,1

Příklady 8 až 14

Aktivní katalytický materiál, nanesený na nosič

Rozpuštěním 706,26 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 280,91 g $(\text{NH}_4)_6\text{W}_4\text{O}_{24} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ a 78,00 gramů NH_4VO_3 ve 3 litrech vroucí destilované vody se připraví aktivní katalytický materiál vzorce $\text{W}_3\text{P}_2\text{V}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_x$. Po 3 hodinách se zahřívání k varu přeruší a v míchání se pokračuje po 2 dny. K výslednému roztoku se pak přidá 76,86 g 85% H_3PO_4 , výsledná směs se odpaří, získaná tuhá látka se vysuší při teplotě 110 °C a žihá po 1 hodinu při teplotě 415 °C.

Tento aktivní katalytický prášek se nese na práškový nosič o složení 90 % Al_2O_3 , 5 % SiO_2 a 5 % CaO . Postupuje se přitom takto: Tento nosič se ovlhčí vodou ve skleněné nádobě. Obsah vody se sníží na 2,4 g / 25 g nosiče proudem horkého vzduchu z teplovzdušné pistole. Práškový katalyzátor se rozemele na takovou velikost, aby jeho

částice prošly sítím o velikosti ok 50 (US Standard). Zatímco se skleněná nádoba otáčí v nakloněné poloze, přidá se v pěti jednotlivých dávkách celkem 17 g práškového katalyzátoru na 25 g nosiče. Mezi jednotlivými přídávky se pokračuje v otáčení skleněné nádoby po 15 až 45 minut. Získaný katalyzátor tvoří nosič uvedeného složení s pevně lpícím povlakem aktivního katalytického materiálu.

Katalyzátor se pak suší po 2 dny v sušárně při teplotě 110 °C. Složení výsledného katalyzátoru je 39,8 % $\text{W}_3\text{P}_2\text{V}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ a 60,2 % nosiče. Týmž postupem se rovněž připraví katalyzátor na nosiči obsahující 34,8 % $\text{W}_3\text{P}_2\text{V}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ a 65,2 % nosiče na bázi kysličníku hlinitého (Alundum) a katalyzátor obsahující 20,4 % $\text{W}_3\text{P}_2\text{V}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ a 79,6 % nosiče na bázi kysličníku hlinitého (Alundum). Tyto katalyzátory se pak zkoušejí při výrobě kyseliny methakrylové z methakroleinu za použití téhož reaktoru a téže přiváděné suroviny, jak výše uvedeno. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

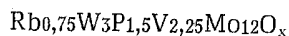
Tabulka II

Výroba kyseliny methakrylové za použití $\text{W}_3\text{P}_2\text{V}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_x$, jednak samotného, jednak naneseného na nosiči

Příklad	katalyzátor	reakční teplota [°C]	dobu styku s	výtěžek kyseliny metha- krylové získaný jediným průcho- dem	Výsledky, % konverze selektiv.	
8	pouze aktivní složka	360	2,6	68,9	92,5	74,5
9	pouze aktivní složka	360	2,5	67,5	93,5	72,2
10	39,8 % aktivní složky 60,2 % nosiče o složení: 90 % Al_2O_3 5 % SiO_2 5 % CaO	380	4,4	65,2	93,3	69,9
11	39,8 % aktivní složky 60,2 % nosiče o složení: 90 % Al_2O_3 5 % SiO_2 5 % CaO	365	4,6	59,4	85,7	69,3
12	34,8 % aktivní složky 65,2 % nosiče jako v příkladu 10	360	4,7	66,2	92,3	71,7
13	20,4 % aktivní složky 65,2 % nosiče jako v příkladu 10	370	4,6	65,5	86,4	75,8
14	20,4 % aktivní složky 65,2 % nosiče jako v příkladu 10	390	4,5	64,1	92,2	69,5

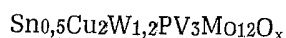
V příkladech 15 až 32 se popisují katalyzátory podle vynálezu, obsahující popřípadě další prvky.

Příklad 15



Připraví se roztok 141,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a 11,52 g 85% H_3PO_4 ve 3 litrech vody. K tomuto roztoku se přidá nejprve 53,9 gramu $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a pak 17,6 gramu NH_4VO_3 . Poté se k této směsi přidá 7,2 gramu $\text{RbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Zahříváním k varu se směs odpaří do sucha a získaný tuhý zbytek se vysuší přes noc zahříváním při teplotě 110 °C.

Příklad 16



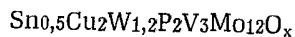
Přidáním 72,0 g MoO_3 , 11,36 g V_2O_5 , 3,13 gramu Sn_2O a 5,65 g 85% H_3PO_4 k 800 ml vody se připraví suspenze, která se za míchání zahřívá pod zpětným chladičem přes noc. Pak se k suspenzi přidá 9,19 g jemně práškového kovového wolframu a po dvouhodinovém zahřívání pod zpětným chladičem se přidá 16,63 g octanu měďnatého, načež se v zahřívání pod zpětným chladičem pokračuje 1,5 hodiny. Suspenze se odpaří do sucha a přes noc se vysuší při teplotě 110 stupňů Celsia.

Příklady 17 a 18

33,3 % $\text{Sn}_{0,5}\text{Cu}_2\text{W}_{1,2}\text{PV}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ a 66,7 % nosiče na bázi kysličníku hlinitého (Alundum)

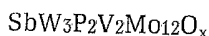
Aktivní katalyzátor z příkladu 16 se nanese postupem podle příkladů 8 až 14, čímž se získá katalyzátor obsahující $1/3$ aktivního katalytického materiálu a $2/3$ nosiče na bázi kysličníku hlinitého (Alundum).

Příklady 19 a 20



Postupuje se jako v příkladu 16, jen se použije dvojnásobného množství H_3PO_4 .

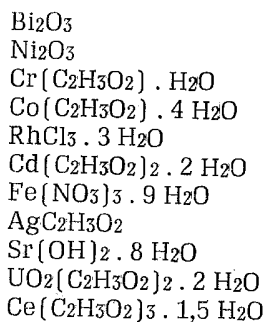
Příklad 21



Postupným rozpuštěním 88,3 gramu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 35,1 g $(\text{NH}_4)_6\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ a 9,7 g NH_4VO_3 v 500 ml vody se připraví roztok, který se zahřívá k varu 5 hodin, načež se za stálého míchání ponechá stát přes noc. Ke chladnému roztoku se pak přidá 9,6 g 85% H_3PO_4 . Asi po jednohodinovém míchání se roztok znovu zahřeje. K horkému roztoku se pak přidá 6,05 g Sb_2O_3 . Zahříváním k varu se roztok odpaří a získaná tuhá látka se vysuší během 2 dnů v sušárně.

Příklady 22 až 32

Postupem popsaným v příkladu 21 se připraví katalyzátory vzorce $\text{M}_1\text{W}_3\text{P}_2\text{V}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ (s výjimkou rhodiového katalyzátoru, který obsahuje $\text{Rh}_{0,25}$, a katalyzátoru s železem, který obsahuje Fe_2) tím, že se místo sloučeniny antimonu přidá v jednotlivých případech příslušné množství těchto sloučenin:



Tyto katalyzátory se použijí výše popsaným způsobem při výrobě kyseliny methakrylové. Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce III.

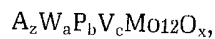
Tabulka III

Výroba kyseliny methakrylové za použití katalyzátorů podle vynálezu, obsahujících popřípadě další prvky

Příklad	Katalyzátor	Případný další prvek	Reakční teplota (°C)	Doba styku s	Výtěžek kyselin methakrylové získaný jediným průchodem	konverze	selektivita
15	Rb _{0,75} W ₃ P _{1,5} V _{2,25} Mo ₁₂ O _x	Rb	370	4,6	47,2	89,0	53,0
16	Sn _{0,5} Cu ₂ W _{1,2} PV ₃ Mo ₁₂ O _x	SnCu	355	4,6	17,4	57,0	30,5
17	33,3 % aktivní složky z příkladu 16						
	66,7 % nosiče o složení: 90 % Al ₂ O ₃ 5 % SiO ₂ 5 % CaO						
18	33,3 % aktivní složky z příkladu 16	SnCu	390	4,4	27,1	63,2	42,9
	66,7 % nosiče o složení: 90 % Al ₂ O ₃ 5 % SiO ₂ 5 % CaO						
19	Sn _{0,5} Cu ₂ W _{1,2} P ₂ V ₃ Mo ₁₂ O _x	SnCu	365	4,6	23,4	60,7	38,6
20	Sn _{0,5} Cu ₂ W _{1,2} P ₂ V ₃ Mo ₁₂ O _x	SnCu	390	4,4	21,6	67,4	32,3
21	Sb ₁ W ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	SnCu	360	4,6	20,5	63,3	32,4
22	BiW ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Sb	360	2,6	68,5	93,8	73,0
23	BiW ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Bi	370	4,6	61,1	96,0	63,6
24	CrW ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Ni	380	2,6	61,1	96,1	64,1
25	CoW ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Cr	405	2,4	47,0	82,8	56,8
26	Rh _{0,25} W ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Co	435	2,3	46,2	83,2	55,5
27	CdW ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Rh	385	2,6	19,9	64,5	30,9
28	Fe ₂ W ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Cd	365	2,6	63,5	89,6	70,9
29	AgW ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Fe	455	2,3	17,5	58,4	30,0
30	UW ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Ag	350	2,6	42,7	57,7	74,0
31	SrW ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	U	380	2,5	57,5	91,1	63,1
32	CeW ₃ P ₂ V ₂ Mo ₁₂ O _x	Sr	390	2,5	55,0	91,4	60,2
		Ce	425	2,4	39,8	81,3	48,9

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby kyseliny akrylové nebo methakrylové reakcí akroleinu nebo methakroleinu s molekulárním kyslíkem při teplotě v rozmezí 200 až 600 °C v přítomnosti směsného katalyzátoru na bázi molybdenu, vanadu, wolframu, fosforu a kyslíku, promotorů a popřípadě vodní páry, vyznačující se tím, že se použije katalyzátoru obecného vzorce



kde znamená

A nejméně jeden prvek ze skupiny zahr-

nující cín, antimon, měď, cín, chrom, železo, kobalt, uran, stříbro, rubidium, rhodium, kadmium a vizmut,

a a c číslo v rozmezí 0,1 až 12,

b číslo 0,01 až méně než 6, s výhodou 0,5 až 3,

z číslo od 0,1 do 6 a

x počet atomů kyslíku, jichž je třeba k nasycení valenčního stavu ostatních přítomných prvků.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije katalyzátoru uvedeného obecného vzorce, v němž antimon je obsažen v množství od 0,1 do 6 gramatomů.