(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **201 999**

Int.Cl.³ 3(51) **C 07 C 51/377**
C 07 C 67/317
C 07 C 57/04
C 07 C 69/54

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 07 C/ 2344 981 (22) 30.10.81 (44) 24.08.83

(71) siehe (73)
(72) DANIEL, CHELLIAH; BRUSKY, PHYILLIS L., US
(73) ASHLAND OIL, INC., ASHLAND, US
(74) IPB (INTERNATIONALES) PATENTBUERO BERLIN 60037/18/37 1020 BERLIN WALLSTRASSE 23/24

(54) **VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN UMWANDLUNG VON ISOBUTTERSAEURE IN DAS ENTSPRECHENDE α,β-AETHYLENISCH UNGESAETTIGTE DERIVAT**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Isobuttersäure oder ihren funktionellen Äquivalenten, z. B. einem niederen Alkylester, in der Dampfphase in die entsprechenden α,β-äthylenisch ungesättigten Derivate durch Kontakt mit einem heterogenen Katalysator und in Gegenwart von molekularem Sauerstoff. Der Katalysator besteht aus calcinierten Phosphaten von Eisen und enthält Silber, Kobalt, Lanthan oder Tellur als Modifikator oder Einbaukomponente.

Titel der Erfindung:

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Isobuttersäure in das entsprechende α,ß-äthylenisch ungesättigte Derivat

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Anwendung der Erfindung erfolgt auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse, insbesondere der oxidativen Wasserstoffabspaltung von gesättigten aliphatischen Carbonsäuren bei der Herstellung von α,ß-äthylenisch ungesättigten Säuren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Oxydehydrierung (oxidative Wasserstoffabspaltung) von niederen gesättigten Monocarbonsäuren zur Bildung der entsprechenden α,ß-äthylenisch ungesättigten Säuren befassen. Die erste Arbeit auf diesem Gebiet betraf die thermische Durchführung der erwähnten Oxydehydrierungsreaktion als Dampfphasereaktion des Säuresubstrats mit Jod und Sauerstoff. Dieses Verfahren hat keine besondere Beachtung als kommerziell verwertbarer Weg für die angezeigte Reaktion gefunden. Der Grund hierfür besteht darin, daß Jod sehr teuer ist, extrem korrosive Eigenschaften aufweist und beträchtliche Probleme bei der Wiedergewinnung der vergleichsweise großen Mengen an benötigtem Jod im Verfahren aufwirft.

Dem späteren Stand der Technik kann man entnehmen, daß die heterogene katalytische Methode zum Erzielen der Oxydehydrierungsreaktion vom kommerziellen Standpunkt als weitaus attraktiver angesehen wurde. Der neueste relevante Stand der Technik zeigt, daß sich die jüngeren Aktivitäten in der genannten Richtung auf die Verwendung von zwei Katalysatortypen, die für die besprochene Reaktion geeignet sind, konzentriert haben. Einer der Katalysatortypen beinhaltet im allgemeinen Heteropolysäuren, deren typische Vertreter 12-Molybdophosphate darstellen, die gegebenenfalls Vanadium und/oder Wolframelemente in ähnlicher struktureller Anordnung enthalten. Der andere Katalysatortyp betrifft Systeme, denen eine calcinierte Eisen-Phosphat-Matrix gemeinsam ist.

Calciniertes Eisenphosphat existiert in einer Vielzahl von kristallinen Phasen oder Arten. Es wird angenommen, daß die der Reaktion zugrundeliegende Oxydation/Reduktion-Folge dem Eisenphosphat zuzuordnen ist, jedoch wurde nicht nachgewiesen, welchen der Arten die katalytische Aktivität zugeordnet

werden muß. Es bestehen jedoch Anzeichen dafür, daß die Gegenwart einer äußeren Metallkomponente bei der Katalysatorzubereitung die Bildung der katalytisch aktiven Katalysatorsorte begünstigt. Beispielsweise geht aus US-PS 3 948 959 hervor, daß sich ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall als äußere Metallkomponente für den genannten Zweck eignet. Die vorliegende Erfindung schließt an den genannten Spezialaspekt des gegenwärtigen Standes der Technik an.

Ziel der Erfindung:

Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein katalytisches Verfahren, bei dem die oxydative Dehydrierung von Isobuttersäure oder einem Ester, wie Methylisobutyrat oder deren funktionellen Äquivalenten bewirkt wird, wobei das entsprechende α,ß-äthylenisch ungesättigte Derivat entsteht. Das erfindungsgemäße Verfahren soll mit besseren Ergebnissen als die bekannten Verfahren durchgeführt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Isobuttersäure oder ihren funktionellen Äquivalenten, beispielsweise einem Niederalkylester zur Herstellung von α,ß-äthylenisch ungesättigten Derivaten mittels Kontakt mit einem heterogenen Katalysator in der Dampfphase und in Gegenwart von molekularem Sauerstoff zu liefern.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Isobuttersäure oder ihren funktionellen Äquivalenten in die entsprechenden α,ß-äthylenisch ungesättigten Derivate mittels Oxydehydrierungsre-

aktion, wobei man einen Eisen-Phosphat-Katalysator mit einem Gaszufuhrstrom, der das genannte Säuresubstrat oder dessen funktionelles Äquivalent sowie Sauerstoff enthält, bei etwa 300 bis 500°C in Kontakt bringt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Oxydehydrierungsreaktion in Gegenwart eines modifizierten Eisen-Phosphat-Katalysators durchführt, der die empirische Grammatomformel $FeP_{1-2}M_{0,01-1}O_x$ hat, in der M Kobalt, Lanthan, Tellur oder Silber bedeutet und X die Anzahl der an die anderen Elemente im Katalysator in ihren jeweiligen Oxidationsstufen gebundenen Sauerstoffatome darstellt.

Besonders bevorzugt ist das genannte Verfahren, falls man als Substrat Isobuttersäure oder Methylisobutyrat verwendet. Weiterhin ist es bevorzugt, daß man einen Katalysator der Grammatomformel $FeP_{1.4}Ag_{0.14-0.18}O_x$, $FeP_{1.4}Ag_{0.16}O_x$, $FeP_{1.4}Co_{0.1}O_x$, $FeP_{1.4}La_{0.2}O_x$ oder $FeP_{1.3}Te_{0.05}O_x$ verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet somit den Kontakt eines heterogenen Katalysators bei Temperaturen von 300 bis 500°C mit einer gemeinsamen Einspeisung des vorstehend genannten Substrats mit verdünntem Sauerstoffgas, wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der genannte Katalysator einen calcinierten Eisen-Phosphat-Katalysator bedeutet, der als äußeres Metall Silber, Lanthan, Kobalt oder Tellur als Modifikator oder als Einbaukomponente enthält. Die allgemeine Formel des betrachteten Katalysators wird durch die umfassende empirische Grammatomformel $FeP_{1-2}M_{0.01-1}O_x$ ausgedrückt, in der X die Anzahl der an die anderen Elemente im Katalysator in ihren jeweiligen Oxidationsstufen im Katalysator gebundenen Sauerstoffatome darstellt.

Zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Katalysators gibt es eine Anzahl von geeigneten Techniken. Mit den einfacheren Methoden wird die Gesamt-Katalysatorzubereitung

vor der Calcinierung hergestellt. Dies kann leicht durch Anwendung der sogenannten Aufschlämmungsmethode oder der Ausfällungsmethode durchgeführt werden. In der letzteren Methode wird eine wäßrige Lösung von Salzen der gewünschten Metalle und von Phosphorsäure zunächst hergestellt und anschließend mit einer geeigneten Base zur Ausfällung der gemischten Metallphosphate neutralisiert. Der Niederschlag wird gewünschtenfalls sorgfältig gewaschen, um sämtliche Spuren von wasserlöslichen Produkten zu entfernen. Anschließend wird der Niederschlag vor der Calcinierung getrocknet. Man kann als Alternative auch Ammoniumphosphat in eine Lösung von Metallsalzen einbringen, um die Metallphosphate direkt auszufällen. Es kann jedes wasserlösliche Salz von Eisen und Silber verwendet werden. Besonders bevorzugt ist neben anderen Gründen der Einsatz von Nitraten deshalb, weil sie gute Löslichkeitseigenschaften aufweisen.

Die sogenannte Aufschlämmungsmethode ist sehr leicht durchzuführen und aus diesem Grund die hier bevorzugte Methode. Gemäß dieser Verfahrensweise wird die wäßrige Lösung der Eisen- und Silbersalze gemeinsam mit der Phosphorsäure wie vorstehend erwähnt, erhalten. Es wird jedoch keine Ausfällung bewirkt, da die Lösung erhitzt und gerührt wird, um Wasser zu entfernen. Das Erhitzen wird solange fortgeführt, bis sich die Masse nicht länger rühren läßt. Der Rückstand wird sodann fragmentiert und erneut bei leicht erhöhten Temperaturen in der Größenordnung von etwa 120°C erhitzt, bis der Rückstand vollkommen getrocknet ist. Anschließend wird die trockene Zusammensetzung klassifiziert und calciniert. Die Calcinierungstemperatur beträgt 400 bis 550°C. Die Calcinierungsdauer beträgt gewöhnlich 2 bis 16 Stunden.

Nach jedem der vorstehend beschriebenen Verfahrensmethoden können auch Trägerkatalysatoren hergestellt werden. Beispielsweise können nach der Aufschlämmungsmethode kolloidales Siliciumdioxid oder dessen andere Formen sowie

auch andere Träger, wie Tonerde, Quarz, Titandioxid etc. vor der Entfernung des Wassergehalts zugesetzt werden. In ähnlicher Weise kann bei Anwendung der beschriebenen alternativen Katalysatorherstellungsmethode die Ausfällung der Metallphosphate in Gegenwart suspendierter Teilchen des vorgesehenen Trägers erfolgen.

Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorzusammensetzungen kann in Wirbelschicht-Reaktoren (Flüssigbett), Rührreaktoren oder in Festbettreaktoren erfolgen. Wegen der Bequemlichkeit, die sich bei Anwendung von Festbettreaktoren für kleinere Ansätze ergibt, wird nachstehend die Umsetzung in einem solchen Reaktor beschrieben. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Einspeisung in den Reaktor ein vorerhitztes Gasgemisch aus Substrat, molekularem Sauerstoff, Dampf und inertem Verdünnungsgas. Die Vorerhitzungstemperatur beträgt im allgemeinen etwa 300 bis 350°C. Die Reaktionstemperatur kann 300 bis 500°C, vorzugsweise 375 bis 425°C betragen.

Das Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Substrat beträgt 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,6 bis 0,75, im Falle, daß das Substrat Isobuttersäure ist.

Die Anwendung von Dampf ist zwar für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht notwendig, jedoch ist die Anwesenheit von Dampf im Gaszufuhrstrom erwünscht, da er als wärmeaufnehmende Schicht fungiert und in der angegebenen Menge auch dazu dient, die Verbrennung des Substrats minimal zu halten. Ein anwendbares Molverhältnis von Wasser zu Substrat im Zufuhrstrom beträgt etwa 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 15.

Ein weiterer wesentlicher Parameter stellt die Konzentration des Substrats im Gaszufuhrstrom dar. Die Konzentration des erwähnten Substrats, ausgedrückt in Molprozent,

beträgt im allgemeinen 0,1 bis 20 Molprozent. Wie es bei den Reaktionen des betrachteten Typus üblich ist, stellt die Ausbeute an gewünschtem Produkt eine Umkehrfunktion der Konzentration des Substrats dar. Vom Standpunkt des Erreichens eines vernünftigen Durchsatzes, kombiniert mit einer annehmbaren Ausbeute, beträgt die Konzentration des Substrats in der Zufuhr etwa 3 bis 6 Molprozent. Die Konzentration läßt sich durch die Zugabemenge an Inertgas im Zufuhr-Gasstrom regeln. Das bevorzugte Verdünnungsgas ist Stickstoff, obwohl andere Gase, wie Kohlendioxid, Helium, Argon, etc. ebenfalls geeignet sind. Sofern es die erwünschte Substratkonzentration zuläßt, stellt natürlich Luft ebenfalls ein geeignet verdünntes Oxidationsmittel dar.

Ein weiterer wichtiger Reaktionsparameter ist die Kontaktdauer. Die Kontakt- oder Reaktionszeit ist definiert durch das Katalysatorvolumen geteilt durch Gasvolumen aus der Gaszufuhr pro Sekunde bei einer bestimmten Reaktionstemperatur. Das Katalysatorvolumen wird als das Gesamtvolumen definiert, das durch den Katalysator im Reaktor eingenommen wird. Der Ausdruck Katalysator in diesem Sinne beinhaltet nicht nur das modifizierte Eisenphosphat selbst, sondern auch den Träger, sofern dieser anwesend ist.

Geeignete Reaktionszeiten betragen 0,05 bis 3,0 Sekunden, insbesondere 0,1 bis 1,0 Sekunden.

Die Reaktion wird vorzugsweise bei Umgebungsdruck durchgeführt, jedoch ist auch ein erhöhter Druck bis etwa 10 at anwendbar.

Ausführungsbeispiele:

B e i s p i e l 1

In diesem Beispiel wird die vorstehend erwähnte Aufschlämmungsmethode zur Herstellung eines für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbaren Trägerkatalysators erläutert.

Eisennitrat-nonahydrat in einer Menge von 103,21 g wird zusammen mit 7,47 g Silbernitrat in 200 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene Metallösung wird mit 35,8 g konzentratierter Phosphorsäure und 30 ml Kieselgel (enthaltend 20 % SiO_2) versetzt. Anschließend wird die Lösung bei 85°C gerührt, bis die Hauptmenge des Wassers verdampft ist. Der entstandene pastose Rückstand wird weiterhin bei 120°C erhitzt, bis er fragmentiert werden kann. Anschließend wird weitere 12 Stunden bei 150°C getrocknet. Die getrocknete Mischung wird 16 Stunden bei 450°C und anschließend weitere 2 Stunden bei 520°C calciniert. Die empirische Grammatomformel der calcinierten Mischphosphate von Eisen und Silber ist wie folgt: $FeP_{1.44}Ag_{0.176}O_x$.

B e i s p i e l 2

Gemäß Beispiel 1 wird ein Trägerkatalysator hergestellt, in dem 30 % des Katalysatorsystems aus Kieselgel und Titandioxid besteht. Das Kieselgel und das Titandioxid sind jeweils in einem Verhältnis von 1 : 2 anwesend. Die empirische Grammatomformel der Mischphosphate von Eisen und Silber ist wie folgt: $FeP_{1.45}Ag_{0,2}O_x$.

B e i s p i e l 3

Ein weiteres Katalysatorsystem wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wird kein Träger eingesetzt. Die empirische Grammatomformel der entstandenen Mischphosphate von Eisen und Silber ist wie folgt: $FeP_{1.44}Ag_{0.16}O_x$.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird die vorstehend erwähnte Aufschlämmungsmethode zur Herstellung eines mit Lanthan dotierten Eisenphosphat-Katalysators, der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden kann, beschrieben.

404,0 g Eisennitrat-nonahydrat und 86,2 g Lanthannitrat $\cdot 6H_2O$ sowie 140 g 85prozentige Phosphorsäure werden in 400 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung der Metallsalze und der Säure wird mit 100 ml Kieselsol (Ludox 40 HS, Warenzeichen der Firma DuPont, USA), versetzt und es wird weiterhin bei 85°C gerührt, bis die Hauptmenge Wasser verdampft ist. Der verbliebene pastose Niederschlag wird bei 120°C weiter getrocknet, bis eine Klassifizierung möglich ist, worauf noch weitere 6 Stunden getrocknet wird. Die getrockneten Teilchen werden anschließend 6 Stunden bei 450°C calciniert. Die empirische Grammatomformel der calcinierten Zusammensetzung ist wie folgt:
$FeP_{1.44}La_{0.2}O_x/20\%\ SiO_2$.

Beispiel 5

Gemäß Beispiel 1 wird eine mit Kobalt dotierte Eisen-Phosphat-Katalysatorzusammensetzung hergestellt. Die empirische Grammatomformel der entstandenen Zusammensetzung ist wie folgt: $FeP_{1.44}Co_{0.1}O_x/3,5\ \%\ SiO_2$.

Beispiel 6

404,4 g Eisennitrat-nonahydrat, 8,02 g Tellurdioxid und 127,16 g 85prozentige Phosphorsäure werden in 400 ml destilliertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit 100 ml Kieselgel (enthaltend 40 % SiO_2) versetzt. Die Lösung wird sodann bei 85°C gerührt, bis die Hauptmenge Wasser verdampft ist. Der verbliebene pastose Rückstand wird

bei 120°C weiter getrocknet, bis er fragmentiert werden kann. Danach wird noch weitere 12 Stunden getrocknet. Das getrocknete Gemisch wird 6 Stunden bei 450°C calciniert. Die empirische Grammatomformel der calcinierten Zusammensetzung ist wie folgt: $FeP_{1.3}Te_{0.05}O_x$.

Beispiel 7

Dieses Beispiel erläutert die Verwendung der Katalysatorzusammensetzungen aus den vorhergehenden Beispielen zur Durchführung der oxidativen Dehydrierung von Isobuttersäure und dient auch zur Erläuterung der entsprechenden Umsetzung von Methylisobutyrat. Der Reaktor und die allgemeine Verfahrensweise bei Durchführung der Reaktion ist bei allen angeführten Durchsätzen gleich. In den untersuchten Verfahren wird ein vorerhitztes Gemisch des eingesetzten Substrats, Sauerstoff, Stickstoff und Dampf durch ein Rohr aus korrosionsfreiem Stahl (äußerer Durchmesser 12,7 mm, innerer Durchmesser 9,525 mm, Länge ca. 45,72 cm) geleitet. Das Stahlrohr enthält den Festkatalysator (15 ml) in Form eines bei der Reaktionstemperatur aufrecht erhaltenen Festbetts, das in dem jeweiligen Versuchsdurchsatz eingesetzt wird.

Die Einrichtung zum Vorerhitzen besteht aus einem dem Reator ähnlichen Edelstahlrohr, das jedoch mit Glasperlen gepackt ist. Jegliches während der Reaktion gebildete Kohlendioxid wird in einem Absorptionsrohr aus Natriumhydrat-Asbest (Ascarite-Rohr, Warenzeichen der Firma Arthur H. Thomas Co., USA) absorbiert, wobei das Rohr durch einen Calciumsulfat-Absorber für jegliches unkondensierte Wasser geschützt ist. Das kondensierte organische Produkt wird vom Wasser abgetrennt, gesammelt und mit Hilfe der Methode des internen Standards gaschromatographisch analysiert.

Weitere wesentliche Verfahrensbedingungen, die bei den einzelnen Durchgängen eingehalten wurden, sowie die Charakterisierung der jeweils verwendeten Katalysatoren geht aus der nachstehenden Tabelle I hervor. In der Tabelle sind ebenfalls die Werte für die Selektivität und für den Umsatz angegeben. Der Umsatz stellt das Molverhältnis von verbrauchtem Substrat zum Substrat, das in den Reaktor eingespeist wurde, dar. Die Selektivität im Hinblick auf Methacrylsäure in den Ansätzen 1 bis 4 ist das Molverhältnis von Methacrylsäure der Ausströmung zur Isobuttersäure, die während der Reaktion verbraucht wird. In Ansatz Nr. 5 besteht das umgesetzte Produkt aus Methacrylsäure und aus Methylmethacrylat.

Tabelle I

Ansatz Nr.	Substrat	Katalysator	Temp., °C	Beschickung des Reaktors: Reaktionszeit, Sec.	Beschickung des Reaktors: O_2/Substrat Mölverhältnis	Beschickung des Reaktors: Konz.des Substrats Mol-%	Beschickung des Reaktors: Substratzufuhr, gm/Std (@RT)	Wasser gm/Std. (@RT)	Gesamtgaseinspeisung, l/Std.	Umsatz, %	Selektivität, %
		Beisp.									
1	Isobuttersäure	2	420	0,54	0,5	5	8,4	20	41,473	80	60
2	"	2	410	0,56	0,68	5	8,4	20	41,593	90	70
3	"	3	425	0,53	0,5	5	8,4	20	41,473	74	74
4	"	1	385	0,56	0,73	3,2	4,8	8,8	41.253	96	66
5	Methylisobutyrat	3	425	0,99	1,0	4,3	4,5	-	21.400	48	56 (MMA) - 7 (MS)
6	Isobuttersäure	4*	406	0,23	0,66	4,4	8,5	27,0	53,4	91,5	63,9
7	"	4	380	0,22	0,65	4,1	9,36	31,9	55,4	87,3	69,6
8	"	5**	410	0,56	0,50	5,0	8,8	20,0	41,5	74,0	62,0
9	"	5	410	0,56	0,68	5,0	8,8	20,0	41,6	99,0	53,0
10	Isobuttersäure	6	390	0,29	0,68	5,5	11,0	20	41,9	87,5	68,2
11	"	6	395	0,29	0,70	5,5	11,0	20	41,8	86,4	69,7
12	"	6	400	0,26	0,70	5,0	11,0	20	42,5	77,1	70,5

* 15 ml Festbett (50 % Kat. auf Träger - 50 % Quarz)

** 15 ml Festbett des angegebenen Katalysators

MMA = Methylmethacrylat
MS = Methacrylsäure

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Isobuttersäure oder ihren funktionellen Äquivalenten in die entsprechenden α,ß-äthylenisch ungesättigten Derivate mittels Oxydehydrierungsreaktion, wobei man einen Eisen-Phosphat-Katalysator mit einem Gaszufuhrstrom, der das genannte Säuresubstrat oder dessen funktionelles Äquivalent sowie Sauerstoff enthält, bei etwa 300 bis 500°C in Kontakt bringt, gekennzeichnet dadurch, daß man die Oxydehydrierungsreaktion in Gegenwart eines modifizierten Eisenphosphatkatalysators durchführt, der die empirische Grammatomformel $FeP_{1-2}M_{0.01-1}O_x$ hat, in der M Kobalt, Lanthan, Tellur oder Silber bedeutet und X die Anzahl der an die anderen Elemente im Katalysator in ihren jeweiligen Oxidationsstufen gebundenen Sauerstoffatome darstellt.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Substrat Isobuttersäure verwendet.

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Substrat Methylisobutyrat verwendet.

4. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß man als Metall M Silber verwendet.

5. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß man einen Katalysator der Grammatomformel $FeP_{1.4}Ag_{0.14-0.18}O_x$ verwendet.

6. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß man einen Katalysator der Grammatomformel $FeP_{1.4}Ag_{0.16}O_x$ verwendet.

7. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß M Kobalt ist.

8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man einen Katalysator der Grammatomformel $FeP_{1.4}Co_{0.1}O_x$ verwendet.

9. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß M Lanthan ist.

10. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß man einen Katalysator der Grammatomformel $FeP_{1.4}La_{0.2}O_x$ verwendet.

11. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß M Tellur ist.

12. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß man einen Katalysator der Grammatomformel $FeP_{1.3}Te_{0.05}O_x$ verwendet.