

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226406
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/22
C 07 C 57/05

(22) Přihlášeno 23 01 80
(21) (PV 469-80)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 23 01 79
(54-5584) a od 26 01 79 (54-7192)
Japonsko
(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 15 05 86

(72)
Autor vynálezu MATSUMOTO MATSUMI, WADA KOUICHI, TAKASAKI (Japonsko)

(73)
Majitel patentu NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA, TOKIO (Japonsko)

(54) Způsob výroby methakroleinu a kyseliny methakrylové

1

Vynález se týká způsobu výroby methakroleinu a kyseliny methakrylové oxidací isobutylaldehydu v parní fázi molekulárním kyslíkem nebo plynem, obsahujícím molekulární kyslík.

Pro výrobu kyseliny methakrylové, která je výchozí látkou pro výrobu methylmethakrylátu, bylo navrženo mnoho způsobů. Při většině těchto způsobů se jako suroviny používá isobutylenu, který se oxiduje v methakrolein a ten se pak oxiduje na kyselinu methakrylovou.

Rovněž byly již navrženy způsoby, při nichž se jako suroviny používá isobutylaldehydu. Při většině těchto způsobů se isobutylaldehyd v prvním stupni oxiduje na kyselinu isomásečnou a ta se pak v dalším stupni přemění v kyselinu methakrylovou.

Existuje ještě několik dalších navržených způsobů, například se uvádí způsob výroby methakroleinu a kyseliny methakrylové oxidací isobutylaldehydu v přítomnosti katalyzátoru na bázi molybdenu, vanadu, fosforu a kyslíku. Avšak výtěžek kyseliny methakrylové, dosažený při tomto způsobu, není příliš příznivý.

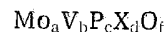
K odstranění nedostatků známých způsobů byla provedena podrobná studie, jejímž výsledkem je tento vynález.

Podle vynálezu je možno methakrolein a

2

kyselinu methakrylovou získat z isobutylaldehydu po dlouhou dobu ve vysokém výtěžku. Zejména je možno ve vysokém výtěžku získávat kyselinu methakrylovou. Katalyzátor, jehož se používá při způsobu podle vynálezu, se vyznačuje vysokou aktivitou, vysokou selektivitou, jakož i velmi dlouhou katalytickou životností.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby methakroleinu a kyseliny methakrylové oxidací isobutylaldehydu v parní fázi molekulárním kyslíkem nebo plynem, obsahujícím molekulární kyslík, v přítomnosti vodní páry a katalyzátoru na bázi molybdenu, vanadu, fosforu a kyslíku při teplotě v rozmezí 250 až 400 °C, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že jako katalyzátoru se použije heteropolykyseliny obecného vzorce



kde

Mo, V, P a O znamenají molybden, vanad, fosfor a kyslík,

X znamená alespoň jeden prvek ze skupiny, zahrnující měď, cín, thorium, hliník, germanium, nikl, železo, kobalt, zinek, titan, olovo, rhenium, zirkon, céř, chrom, vizmut a arsen, a

a, b, c, d a f znamenají atomový poměr uvedených prvků, přičemž

a znamená 10,

b znamená číslo od 0,5 do 3,

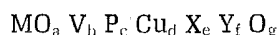
c znamená číslo od 0,5 do 3,

d znamená číslo od 0,01 do 3, a

f znamená číslo, závislé na valenci a atomovém poměru ostatních uvedených prvků.

Výhodným katalyzátorem, používaným při způsobu podle vynálezu, je katalyzátor výše uvedeného vzorce, kde X_d znamená Cu_bAs_i , kde h znamená číslo od 0,01 do 1,0 a i znamená číslo od 0,01 do 1,0.

Ještě jiným výhodným katalyzátorem, používaným při způsobu podle vynálezu, je katalyzátor znázorněný obecným vzorcem



kde

Mo, V, P, Cu a O znamenají molybden, vanad, fosfor, měď a kyslík,

X znamená alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující arsen, thorium, hliník, germanium, nikl, železo, kobalt, zinek, titan, olovo, rhenium, zirkon, cín, vizmut, cín a chrom,

Y znamená alespoň jeden prvek ze skupiny, zahrnující draslík, rubidium, cesium, thalium, a

a, b, c, d, e, f a g znamenají atomový poměr uvedených prvků, kde

a znamená 10,

b znamená číslo 6 nebo méně než 6, s výjimkou 0, s výhodou číslo od 0,5 do 3,

c znamená číslo od 0,5 do 6, s výhodou od 0,5 do 3,

d znamená číslo 3 nebo méně než 3, s výjimkou 0, s výhodou číslo od 0,01 do 1,0,

e znamená číslo 3 nebo méně než 3, s výjimkou 0, s výhodou číslo od 0,01 do 1,0,

d + e znamená číslo 3 nebo méně než 3 s výjimkou 0,

f znamená číslo od 0 do 0,8, s výhodou od 0 do 0,5, a

g znamená číslo, určené v závislosti na valenci a atomovém poměru ostatních uvedených prvků a je zpravidla v rozmezí od 35 do 80.

Základní strukturou katalyzátoru podle vynálezu je kyselina fosfovanadomolybdenová. V případě, že chybí prvek představovaný symbolem Y, je katalyzátorem používaným při způsobu podle vynálezu katalyzátor, u něhož část katalyzátorové struktury, tvořené kyselinou fosfovanadomolybdenovou, zaujímá prvek představovaný symbolem X. V případě, že prvek představovaný symbolem Y je přítomen, je katalyzátorem používaným při způsobu podle vynálezu katalyzátor, u něhož část katalyzátorové struktury, tvořené společně kyselinou fosfovanadomolybdenovou a její soli s kovem, představovaným symbolem Y zaujímá prvek představovaný symbolem X.

Jak již bylo výše uvedeno, v případě, kdy prvek představovaný symbolem Y není přítomen, je katalyzátorem heteropolykyselina, tvořená převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, a v případě, kdy prvek představovaný symbolem Y je přítomen, je katalyzátorem směs heteropolykyseliny, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, s její soli s kovem, představovaným symbolem Y. Prvek, představovaný symbolem X, zaujímá — je-li přítomen — část struktury heteropolykyseliny a její soli.

Na rentgenovém pohybovém obrazci katalyzátoru, používaném při způsobu podle vynálezu, jsou patrné píky $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ atd., což jsou charakteristické difrakční píky heteropolykyseliny. V případě, že jde o sůl heteropolykyseliny, jsou na ohybovém obrazci rovněž patrné píky $2\theta = 26,6^\circ, 10,8^\circ$ atd., což jsou charakteristické difrakční píky soli heteropolykyseliny s kovem, představovaným symbolem Y. Avšak v oblasti katalyzátoru, v níž množství koexistující soli je nízké, lze pozorovat pouze píky odpovídající kyselině. S katalyzátorem, v němž množství složky Y je příliš velké, tak velké, že jsou patrné zejména pouze píky odpovídající soli heteropolykyseliny s kovem, představovaným symbolem Y, nelze dosáhnout dobrých výsledků. Je velmi důležité, regulovat množství přídavku složky Y v rozmezí určeném vynálezem.

Ačkoliv katalyzátor, používaný při způsobu podle vynálezu, je heteropolykyselinou nebo směsí heteropolykyseliny s její soli, může navíc obsahovat jiné sloučeniny, jako jsou kysličníky prvků, které jej tvoří.

Katalyzátor podle vynálezu je velmi vhodný pro průmyslové použití, poněvadž se vyznačuje vysokou aktivitou, vysokou selektivitou, jakož i dlouhou katalytickou životností. Rovněž, v souladu s vynálezem, lze reakci provádět při velké objemové rychlosti, protože zvýšení objemové rychlosti nemá podstatný vliv na výsledky reakce, při níž se katalyzátoru podle vynálezu používá. Katalyzátor podle vynálezu je rozpustný ve vodě, což skýtá další výhody tím, že jej lze snadno nanést na nosič a rovněž snadno regenerovat tím, že se znovu rozpustí ve vodě, když byl deaktivován dlouhým používáním pro katalyzování uvedené reakce.

I když katalyzátor, používaný při způsobu podle vynálezu, může být připraven obecnými postupy pro přípravu běžné heteropolykyseliny a její soli s kovem, představovaným symbolem Y, je třeba obzvláště zdůraznit, že je nutné se vyhnout vytvoření struktury amonné soli heteropolykyseliny ve výsledném katalyzátoru.

Katalyzátor, používaný při způsobu podle vynálezu, je možno připravit takto. Lze jej připravit reakcí výchozích materiálů, obsahujících prvky tvořící výsledný katalyzátor, ve vodě nebo v organickém rozpouštědle a odpařením reakční směsi do sucha.

Obzvláště výhodné postupy pro přípravu katalyzátoru zahrnují například dispergování nebo rozpuštění výchozích látek, například kysličníků nebo fosforečnanů prvků, tvořících katalyzátor, ve vodě, načež se nechají za zahřívání reagovat, přičemž se popřípadě přidá peroxid vodíku, popřípadě se odstraní nerozpustné složky, a pak se reakční roztok odpaří do sucha nebo se vzniklá kyselina fosfovanadomolybdenová nechá reagovat s kysličníky, hydroxidy, fosforečnany, uhličitany apod. ostatních prvků, tvořících katalyzátor.

Jako výchozí látek pro prvky, tvořící katalyzátor, je možno použít různých látek.

Výchozí látky, použitelné pro molybdenovou složku, zahrnují například kysličník molybdenový, kyselinu molybdenovou nebo její sůl, kyselinu heteromolybdenovou nebo její soli, kovový molybden apod.

Výchozí látky, použitelné pro fosforovou složku, zahrnují kyselinu orthofosforečnou, kyselinu fosforečnou, kyselinu fosfornou nebo jejich soli, kysličník fosforečný apod.

Výchozí látky, použitelné pro vanadovou složku, zahrnují kysličník vanadičitý, štaveľan vanadu, síran vanadu, kyselinu vanadičnou nebo její soli, kyselinu fosfovanadomolybdenovou nebo její sůl, kovový vanad apod.

Výchozími látkami pro složky, představované symboly X a Y, zahrnují příslušné kysličníky, fosforečnany, dusičnany, sírany, uhličitany, molybdenany, soli organických kyselin, halogenidy, hydroxidy, nebo kovy prvků X a Y apod.

I když katalyzátor, používaný při způsobu podle vynálezu, se vyznačuje vysokou katalytickou účinností jako takový, je možno výhodných účinků, jako jsou zlepšení tepelné stálosti a životnosti katalyzátoru a vzrůst výtěžku methakroleinu a kyseliny methakrylové, dosáhnou jeho nanesením na vhodný nosič. Výhodné nosiče zahrnují karbid křemíku, α -kysličník hlinitý, práškový hliník, rozsivkovou zeminu, kysličník titaničitý apod. Aktivní nosiče, které reagují s heteropolykyselinou, nejsou výhodné.

Při přípravě katalyzátoru, používaného při způsobu podle vynálezu, není zapotřebí kalcinace, která je ve většině případů nutná; je možno tento katalyzátor vyrobit snadno a jeho pořizovací cena může být nižší.

Reakční složky, použité při oxidační reakci podle vynálezu, jsou isobutylaldehyd a molekulární kyslík nebo plyn, obsahující molekulární kyslík, přičemž molekulární poměr kyslíku k isobutylaldehydu je v rozmezí od 0,5 do 20, s výhodou v rozmezí od 1 do 10.

Je výhodné, přidávat k přiváděné plynné surovině vodní páru v množství od 1 do 20, a zejména od 2 do 15 molů, vztaženo na 1 mol isobutylaldehydu.

Plynná surovina může dále obsahovat jiné inertní plyny, například dusík, kysličník uhličitý, nasycené uhlovodíky nebo pod.

Reakční teplota je v rozmezí od 250 do 400 °C, s výhodou od 250 do 370 °C.

Množství plynné suroviny je výhodně v rozmezí od 100 do 6000 h⁻¹, zejména v rozmezí od 400 do 3000 h⁻¹, vyjádřeno objemovou rychlostí (SV) na bázi normální teploty a tlaku (NTP). Poněvadž zvýšení objemové rychlosti (SV) nemá výraznější vliv na výsledky reakce, při níž se katalyzátoru používá, je reakci možno provádět vysokou objemovou rychlostí.

I když reakci podle vynálezu je možno provádět za tlaku buď nad, nebo pod atmosférickým tlakem, provádí se vhodně obvykle za tlaku téměř atmosférického. Výhodný tlak pro reakci podle vynálezu, je v rozmezí od 0,1 do 0,5 MPa.

Reakci podle vynálezu je možno provádět v jakémkoliv typu reaktoru, například s pevným ložem nebo s pohyblivým ložem.

Dále uvedené příklady zmínku o kyslíku ve složení katalyzátoru, poněvadž obsah kyslíku je určen podle atomového poměru a valence ostatních prvků.

Konverze isobutylaldehydu, výtěžek methakroleinu, výtěžek kyseliny methakrylové a selektivita na (methakrolein + kyselinu methakrylovou) jsou dány těmito vztahy:

$$\text{Konverze isobutylaldehydu (\%)} = \frac{\text{počet molů zreagovaného isobutylaldehydu}}{\text{počet molů přivedeného isobutylaldehydu}} \times 100$$

$$\text{Výtěžek methakroleinu (\%)} = \frac{\text{počet molů vzniklého methakroleinu}}{\text{počet molů přivedeného isobutylaldehydu}} \times 100$$

$$\text{Výtěžek kyseliny methakrylové (\%)} = \frac{\text{počet molů vzniklé kyseliny methakrylové}}{\text{počet molů přivedeného isobutylaldehydu}} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{Selektivita na (methakrolein + kyselinu methakrylovou) (\%)} &= \\ &= \frac{\text{výtěžek methakroleinu} + \text{výtěžek kyseliny methakrylové}}{\text{konverze isobutylaldehydu}} \times 100 \end{aligned}$$

Příklad A1

V 1000 ml deionizované vody se disperguje nebo rozpustí 100 g kysličníku molybdenového, 6,3 g kysličníku vanadičného, 1,1 gramu kysličníku mědi a 8,0 g kyseliny orthofosforečné. Výsledná směs se přibližně 6 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem, za míchání, čímž vznikne čirý oranžovo-červený roztok. Po odstranění malého množství nerozpustných podílů se roztok odpaří do sucha na horké lázni. Takto získaný vysušený produkt (katalyzátor) má složení $\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}$ a podle rentgenových difrakčních obrazců s píky $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ apod., jde o heteropolykyselinu. Rozmělní se na částice o velikosti od 0,3 mm do 0,6 mm a zředí týmž množstvím křemenného písku o stejné velikosti částic. Tato směs se pak vnese do skleněného trubkového reaktoru o vnitřním průměru 18 mm a reaktor se ponoří do fluidizované lázně. Trubkovým reaktorem se pak nechá procházet plynná směs isobutylaldehydu, kyslíku, dusíku a vodní páry v molárním poměru 1:2,5:10:7 objemovou rychlostí (SV) $= 1000 \text{ h}^{-1}$ [vztaheno na teplotu 0°C a tlak 101,3 kPa] a ponechá se 60 dní reagovat při teplotě 325°C . Výsledky jsou uvedeny v tabulce A-1 v molárních procentech; i v ostatních tabulkách jsou výsledky uvedeny v molárních procentech.

Po uplynutí 60 dnů reakce se katalyzá-

tor podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy nevznikl kysličník molybdenový a struktura katalyzátoru se nezměnila.

Příklady A2 až A17

V těchto příkladech se místo 1,1 g kysličníku mědi z příkladu A1 použije 1,6 g kysličníku cínu, 3,7 g kysličníku thoričitého, 0,7 g kysličníku hlinitého, 1,4 g kysličníku germania, 1,0 g kysličníku niklu, 1,1 g kysličníku železa, 1,1 g kysličníku kobaltu, 1,1 gramu kysličníku zinečnatého, 1,1 g kysličníku titaničitého, 3,2 g kysličníku olovnatolovičitého, 3,4 g kysličníku rhenia, 1,7 g kysličníku zirkoničitého, 2,4 g kysličníku ceričitého, 1,4 g kysličníku chromu, 3,2 g kysličníku vizmutu a 1,9 g kyseliny arseničné; po vysušení se získají produkty (katalyzátory), mající složení uvedené v tabulce A-1. Podle píků u $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ apod. při rentgenové difrakční analýze jsou tyto produkty heteropolykyselinou.

Za použití výše uvedených katalyzátorů se provede řada nepřetržitých reakcí, za stejných reakčních podmínek jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce A-1.

Po reakci, probíhající po dobu 60 dnů, se katalyzátory podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátorů nezměnila.

Tabulka A-1

příklad č.	složení katalyzátoru	doba trvání reakce (dny)	reakční teplota $^\circ\text{C}$	konverze isobutylaldehydu (%)	výtěžek methakroleinu (%)	výtěžek kyseliny methakrylové (%)	selektivita na (methakrolein + kyselinu methakrylovou) (%)
A1	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}$	1 60	325 325	100 100	19,6 19,7	58,0 59,2	77,6 78,9
A2	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Sn}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	15,5 15,2	54,5 54,8	70,0 70,0
A3	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Th}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	19,5 19,6	53,5 53,7	73,0 73,3
A4	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Al}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	15,8 16,0	55,1 55,4	70,9 71,4
A5	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Ge}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	13,1 13,0	55,9 56,5	69,0 69,5
A6	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Ni}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	20,1 21,1	52,1 53,1	72,2 74,2
A7	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Fe}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	16,6 16,7	53,9 53,9	70,5 70,6
A8	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Co}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	17,2 17,5	53,0 53,5	70,2 70,0
A9	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Zn}_{0,2}$	1 60	335 335	100 100	18,1 18,5	51,5 51,8	69,6 70,3
A10	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Ti}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	15,1 15,3	54,8 55,0	69,9 70,3
A11	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Pb}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	13,2 13,3	54,6 54,6	67,8 67,9
A12	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Re}_{0,2}$	1 60	330 330	100 100	16,5 16,8	55,3 55,7	71,8 72,5

příklad č.	složení katalyzátoru	doba trvá- ní reakce (dny)	reakční teplota °C	konverze isobutyl- aldehydu (%)	výtěžek methakro- leinu (%)	výtěžek kyseliny methakry- lové (%)	selektivita na (me- thakro- leín + ky- selinu me- thakrylo- vou) (%)
A13	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Zr _{0,2}	1	335	100	17,3	56,1	73,4
		60	335	100	17,5	56,4	73,9
A14	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Ce _{0,2}	1	330	100	18,2	54,1	72,3
		60	330	100	19,0	54,8	73,8
A15	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Cr _{0,2}	1	330	100	17,1	52,5	69,6
		60	330	100	17,8	53,0	70,8
A16	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Bi _{0,2}	1	330	100	18,1	55,8	73,9
		60	330	100	18,3	56,0	74,3
A17	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ As _{0,2}	1	335	100	18,5	56,0	74,5
		60	335	100	18,5	56,6	75,1

Příklady A18 až A22

Vysušené produkty, uvedené v tabulce A-2, se připraví obdobně jako v příkladu A1; podle rentgenové difrakční analýzy to jsou heteropolykyseliny.

Za použití výše uvedených katalyzátorů

se provedou nepřetržitě reakce za stejných reakčních podmínek jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce A-2.

Po reakci, probíhající po dobu 60 dnů, se katalyzátory podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátorů nezměnila.

Tabulka A-2

příklad č.	složení katalyzátoru	doba trvá- ní reakce (dny)	reakční teplota °C	konverze isobutyl- aldehydu (%)	výtěžek methakro- leinu (%)	výtěžek kyseliny methakry- lové (%)	selektivita na (me- thakro- leín + ky- selinu me- thakrylo- vou) (%)
A18	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Cu _{0,5}	1	320	100	16,1	53,5	69,6
		60	320	100	16,3	53,8	70,1
A19	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Cu ₁	1	310	100	13,2	51,5	64,7
		60	310	100	13,3	52,5	65,8
A20	Mo ₁₀ V ₂ P ₁ Cu _{0,3}	1	340	100	14,8	55,1	69,9
		60	340	100	15,2	56,6	71,8
A21	Mo ₁₀ V _{0,5} P ₁ Cu _{0,2}	1	320	100	18,0	51,1	69,1
		60	320	100	18,0	51,3	69,3
A22	Mo ₁₀ V ₁ P ₃ Cu _{0,2}	1	340	100	15,0	52,5	67,5
		60	340	100	15,5	53,1	68,6

Příklad A23

V 100 ml deionizované vody se disperguje nebo rozpustí 100 g kysličníku molybdenového, 6,3 g kysličníku vanadičného, 1,1 g kysličníku mědi a 8,0 g kyseliny orthofosforečné; přibližně po 3 hodinách zahřívání a míchání směsi se k výslednému roztoku přidá 0,45 g hydroxidu draselného. Směs se zahřívá k varu přibližně 3 hodiny pod zpětným chladičem. Takto vzniklý vodný roztok se odpaří na vodní lázni do sucha. Složení vysušeného produktu (katalyzátoru) je toto: Mo₁₀V₁P₁Cu_{0,2}K_{0,1}. Na rentgenovém ohybovém obrazci katalyzátoru jsou patrné difrakční píky 2θ = 8,0°, 8,9°, 9,3° atd., odpovídající heteropolykyselině, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, a slabé difrakční píky 2θ = 26,6°, 10,8° atd.,

odpovídající draselné soli této heteropolykyseliny. Tato skutečnost dokazuje, že získaný katalyzátor je směsí heteropolykyselin, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, s její draselnou solí.

Za použití výše uvedeného katalyzátoru se provede nepřetržitá reakce za stejných reakčních podmínek jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce A-3.

Po reakci, probíhající po dobu 60 dnů, se katalyzátor podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátoru nezměnila.

Příklady A24 až A26

V těchto příkladech se 0,45 g hydroxidu draselného, použitého v příkladu A23, na-

hradí postupně 0,7 g hydroxidu rubidného, 1,0 g hydridu cesného, 1,5 g hydroxidu thallia; po vysušení se získají produkty (katalyzátory) mající složení uvedené v tabulce A-3.

Na rentgenovém ohybovém obrazci katalyzátorů jsou patrné difrakční píky $2\theta = 8,0^\circ$, $8,9^\circ$, $9,3^\circ$ atd., odpovídající heteropolykyselině, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, a slabé difrakční píky $2\theta = 26,6^\circ$, $10,8^\circ$ atd., odpovídající soli této heteropolykyseliny. Tato skutečnost dokazuje, že každý ze získaných katalyzá-

torů je směsí heteropolykyseliny, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, s její soli.

Za použití výše uvedených katalyzátorů se provede řada nepřetržitých reakcí za stejných reakčních podmínek jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce A-3.

Po nepřetržitě reakci se katalyzátory podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátorů nezměnila.

Tabulka A-3

příklad č.	složení katalyzátoru	doba trvání reakce (dny)	reakční teplota $^\circ\text{C}$	konverze isobutyl-aldehydu leinu (%)	výtěžek methakro-leinu (%)	výtěžek kyseliny methakrylové (%)	selektivita na (methakro-lein + kyselinu methakrylovou) (%)
A23	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{K}_{0,1}$	1 60	320 320	100 100	19,5 19,5	58,8 60,0	78,3 79,5
A24	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Rb}_{0,1}$	1 60	320 320	100 100	18,1 18,0	58,3 59,3	76,4 77,3
A25	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Cs}_{0,1}$	1 60	315 315	100 100	19,7 19,9	59,0 59,5	78,7 79,4
A26	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Tl}_{0,1}$	1 60	320 320	100 100	18,5 18,7	58,5 58,8	77,0 77,5

Příklady A27 až A42

Vysušené produkty (katalyzátory) uvedené v tabulce A-4, se připraví postupem, popsaným v příkladu A23.

Na rentgenovém ohybovém obrazci katalyzátorů jsou patrné difrakční píky $2\theta = 8,0^\circ$, $8,9^\circ$, $9,3^\circ$ atd., odpovídající heteropolykyselině tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, a slabé difrakční píky $2\theta = 26,6^\circ$, $10,8^\circ$ atd., odpovídající soli této heteropolykyseliny. Tato skutečnost do-

kazuje, že každý ze získaných katalyzátorů je směsí heteropolykyseliny, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, s její soli.

Za použití těchto katalyzátorů se provede řada nepřetržitých reakcí za stejných podmínek jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce A-4.

Po nepřetržitých reakcích se katalyzátory podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků těchto analýz se struktura katalyzátorů nezměnila.

Tabulka A-4

příklad č.	složení katalyzátoru	doba trvání reakce (dny)	reakční teplota °C	konverze isobutylaldehydu (%)	výtěžek methakroleinu (%)	výtěžek kyseliny methakrylové (%)	selektivita na (methakrolein + kyselinu methakrylovou) (%)
A27	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Sn _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	16,7	54,8	71,5
		60	325	100	16,9	55,0	71,9
A28	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Th _{0,2} K _{0,1}	1	330	100	15,5	55,1	70,6
		60	330	100	15,8	55,3	71,1
A29	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Al _{0,2} K _{0,1}	1	330	100	16,0	56,1	72,1
		60	330	100	16,2	56,3	72,5
A30	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Ge _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	15,5	56,2	71,7
		60	325	100	15,8	56,6	72,4
A31	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Ni _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	17,5	54,8	72,3
		60	325	100	17,0	55,5	72,5
A32	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Fe _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	16,8	54,0	70,8
		60	325	100	16,9	54,5	71,4
A33	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Co _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	17,0	54,5	71,5
		60	325	100	17,3	54,8	72,1
A34	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Zn _{0,2} K _{0,1}	1	330	100	18,5	52,1	70,6
		60	330	100	18,7	52,3	71,0
A35	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Ti _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	17,0	54,9	71,9
		60	325	100	17,5	55,1	72,6
A36	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Pb _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	14,5	54,5	69,0
		60	325	100	14,8	54,8	69,6
A37	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Re _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	15,8	56,5	72,3
		60	325	100	16,0	57,0	73,0
A38	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Zr _{0,2} K _{0,1}	1	330	100	17,5	56,5	74,0
		60	330	100	17,0	57,3	74,3
A39	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Ce _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	18,5	54,5	73,0
		60	325	100	18,6	55,0	73,6
A40	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Cr _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	17,3	53,5	70,8
		60	325	100	17,5	53,7	71,2
A41	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ Bi _{0,2} K _{0,1}	1	325	100	19,5	55,8	75,3
		60	325	100	19,4	56,1	75,5
A42	Mo ₁₀ V ₁ P ₁ As _{0,2} K _{0,1}	1	330	100	19,8	56,2	76,0
		60	330	100	19,5	57,0	76,5

Příklady A43 až A45

Vysušené produkty (katalyzátory), uvedené v tabulce A-5, se připraví obdobně jako v příkladu A1; podle rentgenové difrakční analýzy to jsou heteropolykyseliny.

Za použití výše uvedených katalyzátorů se provedou nepřetržité reakce za stejných reakčních podmínek jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce A-5.

Po nepřetržitých reakcích, probíhajících po dobu 60 dnů, se katalyzátory podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátorů nezměnila.

Příklady A46 až A52

Vysušené produkty (katalyzátory), uvedené v tabulce A-5, se připraví obdobně jako v příkladu A23; podle rentgenové difrakční analýzy to jsou směsi heteropolykyseliny, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, s její soli.

Za použití výše uvedených katalyzátorů se nechají probíhat nepřetržité reakce za stejných reakčních podmínek jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce A-5.

Po reakcích, probíhajících nepřetržitě, se katalyzátory podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátorů nezměnila.

Tabulka A-5

příklad č.	složení katalyzátoru	doba trvání reakce (dny)	reakční teplota °C	konverze isobutylaldehydu (%)	výtěžek methakroleinu (%)	výtěžek kyseliny methakrylové (%)	selektivita na (methakrolein + kyselinu methakrylovou) (%)
A43	Mo ₁₀ V ₁ PiGe _{0,2} Sn _{0,2}	1 60	330 330	100 100	17,1 17,0	55,5 55,8	72,6 72,8
A44	Mo ₁₀ V ₁ PiFe _{0,2} Zr _{0,1}	1 60	330 330	100 100	18,0 17,5	56,3 56,9	74,3 74,4
A45	Mo ₁₀ V ₁ PiNi _{0,2} As _{0,2}	1 60	330 330	100 100	18,7 18,6	56,6 57,1	75,3 75,7
A46	Mo ₁₀ V ₁ PiBi _{0,1} As _{0,2} K _{0,2}	1 60	325 325	100 100	19,9 20,0	56,6 57,0	76,5 77,0
A47	Mo ₁₀ V ₁ PiFe _{0,2} Zr _{0,1} K _{0,1}	1 60	320 320	100 100	18,0 17,5	56,5 58,1	74,5 75,6
A48	Mo ₁₀ V ₁ PiFe _{0,2} Ce _{0,1} K _{0,1}	1 60	325 325	100 100	18,7 18,5	54,8 55,5	73,5 74,0
A49	Mo ₁₀ V ₁ PiNi _{0,2} As _{0,2} K _{0,1}	1 60	325 325	100 100	20,2 20,5	56,9 57,1	77,1 77,6
A50	Mo ₁₀ V ₁ PiSn _{0,2} As _{0,2} Cs _{0,2}	1 60	325 325	100 100	19,8 19,7	56,5 56,9	76,3 76,6
A51	Mo ₁₀ V ₁ PiZr _{0,2} As _{0,2} Cs _{0,2}	1 90	325 325	100 100	19,5 19,0	57,1 57,8	76,6 76,8
A52	Mo ₁₀ V ₁ PiCu _{0,2} K _{0,1} Cs _{0,1}	1 60	320 320	100 100	19,9 19,5	59,5 60,0	79,4 79,5

Příklad A53

Oxidace isobutylaldehydu se provádí ob-

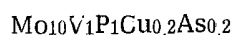
dobným způsobem jako v příkladu A1, jenom při jiné reakční teplotě. Výsledky jsou uvedeny v tabulce A-6.

Tabulka A-6

reakční teplota °C	konverze isobutylaldehydu (%)	výtěžek methakroleinu (%)	výtěžek kyseliny methakrylové (%)	selektivita na (methakrolein + kyselinu methakrylovou) (%)
325	100	19,6	58,0	77,6
300	100	36,0	44,5	80,5
275	100	60,2	25,2	85,4
240	100	81,0	6,7	87,7

Příklad B1

V 1000 ml deionizované vody se disperguje nebo rozpustí 100 g kysličníku molybdenového, 6,3 g kysličníku vanadičného, 1,1 gramu kysličníku mědi, 8,0 g kyseliny orthofosforečné a 1,9 g kyseliny arseničné. Výsledná směs se vaří za míchání po dobu přibližně 6 hodin pod zpětným chladičem, čímž se získá čirý oranžově červený roztok. Po odstranění malého množství nerozpustných podílů se roztok odpaří do sucha na horké lázni. Takto získaný vysušený produkt (katalyzátor) má složení:



a podle rentgenových difrakčních obrazců s píky u $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ apod., jde o hete-

ropolykyselinu. Produkt se rozmělní na částice o velikosti od 0,3 do 0,6 mm a zředí tímž množstvím křemenného písku o stejné velikosti částic. Získaná směs se pak nasype do skleněného trubkového reaktoru o vnitřním průměru 18 mm a reaktor se ponoří do fluidizované lázně. Trubkovým reaktorem se pak nechá procházet plynná směs isobutylaldehydu, kyslíku, dusíku a vodní páry v molárním poměru 1 : 2,5 : 10 : 7 objemovou rychlostí (SV) = 1500 h⁻¹ (vztaženo na normální teplotu a tlak), která se ponechá 60 dní oxidačně reagovat při reakční teplotě 330 °C. Výsledky jsou uvedeny v tabulce B-1.

Po reakci, probíhající po dobu 60 dnů, se získaný katalyzátor podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analý-

zy nevznikl kysličník molybdenový a struktura katalyzátoru se nezměnila.

Příklady B2 až B16

V každém z těchto příkladů se 1,9 g kyseliny arseničné, použité v příkladu B1, nahradí postupně 3,7 g kysličníku thoričitého, 0,72 g kysličníku hlinitého, 1,4 g kysličníku germaničitého, 1,0 g kysličníku niklu, 1,1 g kysličníku železa, 1,1 g kysličníku kobaltu-kobaťitého, 1,1 g kysličníku zinečnatého, 1,1 g kysličníku titaničitého, 3,2 g kysličníku olovato-olovičitého, 3,4 g kysličníku rhenistého, 3,2 g kysličníku zirkoničitého, 2,4 g kysličníku ceričitého, 3,2 g kys-

ličníku vizmutu, 2,1 g kysličníku cínu a 1,4 gramu kysličníku chromu; získají se vysušené produkty (katalyzátory), mající složení uvedené v tabulce B-1. Podle rentgenových ohybových obrazců s píky u $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ apod., jde u takto získaných vysušených produktů o heteropolykyseliny.

Za použití výše uvedených katalyzátorů se nechají probíhat nepřetržité reakce za stejných reakčních podmínek jako v příkladu B1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce B-1.

Po reakci, probíhající po dobu 60 dnů, se katalyzátory podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátorů nezměnila.

Tabulka B-1

příklad č.	složení katalyzátoru	dobu trvání reakce (dny)	reakční teplota °C	konverze isobutylaldehydu (%)	výtěžek methakroleinu (%)	výtěžek kyselin methakrylové (%)	selektivita na methakrolein + kyselinu methakrylovou (%)
B1	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,2}$	1	330	100	19,1	64,1	83,2
B2	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Th}_{0,2}$	60	330	100	19,5	64,9	84,4
B3	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Al}_{0,2}$	1	330	100	19,6	61,8	81,4
B4	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}$	60	330	100	19,3	62,2	81,5
B5	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}$	1	330	100	18,5	62,9	81,4
B6	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}$	60	330	100	18,8	63,5	82,3
B7	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$	1	325	100	19,8	61,8	81,6
B8	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}$	60	325	100	20,2	62,2	82,4
B9	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}$	1	325	100	19,3	61,8	81,1
B10	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Pb}_{0,2}$	60	325	100	19,0	62,9	81,9
B11	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Re}_{0,2}$	1	325	100	18,3	62,7	81,0
B12	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}$	60	325	100	17,5	64,0	81,5
B13	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}$	1	325	100	18,1	62,4	80,5
B14	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{V}_{10,2}$	60	325	100	18,0	62,9	80,9
B15	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$	1	330	100	19,9	61,0	81,3
B16	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}$	60	330	100	19,9	61,4	81,3
		1	325	100	18,6	62,3	80,9
		60	325	100	19,0	62,7	81,7
		1	325	100	18,3	62,7	81,0
		60	325	100	18,0	63,7	81,7
		1	325	100	19,7	62,0	81,7
		60	325	100	19,5	63,0	82,5
		1	330	100	19,1	62,2	81,3
		60	330	100	19,0	63,0	82,0
		1	325	100	19,6	61,9	81,5
		60	325	100	19,5	62,5	82,0
		1	325	100	18,5	62,5	81,0
		60	325	100	18,0	63,7	81,7
		1	325	100	19,6	62,0	81,6
		60	325	100	19,9	61,4	81,3
		1	325	100	19,0	61,8	80,8
		60	325	100	19,2	63,1	82,3

Příklad B17

V 1000 ml deionizované vody se disperguje nebo rozpustí 100 g kysličníku molybdenového, 6,3 g kysličníku vanadičného, 1,1 g kysličníku mědi, 1,9 g kyseliny arseničné a 8,0 g kyseliny orthofosforečné. Asi po 3 hodinách zahřívání a míchání směsi se ke vzniklému roztoku přidá 0,45 g hydroxidu draselného. Směs se zahřívá k varu přibližně 3 hodiny pod zpětným chladičem. Takto vzniklý vodný roztok se odpaří do sucha na vodní lázni. Složení vysušeného produktu (katalyzátoru) je $\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,2}\text{K}_{0,1}$. Podle rentgenových ohybových obrazců katalyzátoru s píky u $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ atd., jde o heteropolykyselinu, tvořenou převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, a podle slabých difrakčních piků u $2\theta = 26,6^\circ, 10,8^\circ$ atd., jde o draselnou sůl této heteropolykyseliny. Tato skutečnost dokládá, že získaný katalyzátor je směsí heteropolykyseliny, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, s její solí.

Za použití výše uvedeného katalyzátoru, se nechá probíhat nepřetržitá reakce za týchž reakčních podmínek jako v příkladu B1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce B-2.

Po nepřetržité reakci se katalyzátor podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátoru nezměnila.

Příklady B18 až B20

V každém z těchto příkladů se místo 0,45 gramu hydroxidu draselného, použitého v příkladu B17 použije postupně 0,7 g hydroxidu rubidného, 1,0 g hydroxidu cesného, 1,5 g hydroxidu thalia; získané produkty (katalyzátory) mají po vysušení složení uvedené v tabulce B-2.

V rentgenových ohybových obrazcích katalyzátorů odpovídají difrakční píky u $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ atd. heteropolykyselině, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, a slabé difrakční píky u $2\theta = 26,6^\circ, 10,8^\circ$ atd. soli této heteropolykyseliny. Z toho vyplývá, že každý z těchto katalyzátorů je směsí heteropolykyseliny, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, s její solí.

Za použití výše uvedených katalyzátorů se nechají probíhat nepřetržité reakce za týchž reakčních podmínek jako v příkladu B-1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce B-2.

Po nepřetržitých reakcích se katalyzátory podrobí rentgenové difrakční analýze; podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátorů nezměnila.

Tabulka B-2

příklad č.	složení katalyzátoru	dobu trvání reakce (dny)	reakční teplota °C	konverze iso-butylaldehydu (%)	výtěžek methakroleinu (%)	výtěžek kyseliny methakrylové (%)	selektivita na (methakrolein + kyselinu methakrylovou) (%)
B17	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,2}\text{K}_{0,1}$	1	325	100	19,1	64,6	83,7
		60	325	100	19,6	65,0	84,6
B18	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,2}\text{Rb}_{0,1}$	1	325	100	18,9	64,9	83,8
		60	325	100	18,5	65,7	84,2
B19	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,2}\text{Cs}_{0,1}$	1	320	100	19,1	65,3	84,4
		60	320	100	19,0	65,9	84,9
B20	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,2}\text{Tl}_{0,1}$	1	325	100	18,3	64,8	83,1
		60	325	100	18,1	65,2	83,3

Příklady B21 až B25

Vysušené produkty (katalyzátory), uvedené v tabulce B-3, se připraví obdobně jako v příkladu B17; podle rentgenové difrakční analýzy to jsou směsi heteropolykyselin, tvořené převážně kyselinou fosfovanadomolybdenovou, s její soli.

Za použití výše uvedených katalyzátorů se nechají probíhat nepřetržité reakce, za týchž reakčních podmínek jako v příkladu B1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce B-3.

Po nepřetržitých reakcích se katalyzátory podrobí rentgenové difrakční analýze. Podle výsledků této analýzy se struktura katalyzátorů nezměnila.

Tabulka B-3

příklad č.	složení katalyzátoru	dobu trvání reakce (dny)	reakční teplota °C	konverze iso-butylaldehydu (%)	výtěžek methakroleinu (%)	výtěžek kyseliny methakrylové (%)	selektivita na thakrolein + kyselinu methakrylovou (%)
B21	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Sn}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{K}_{0,1}$	1	330	100	19,5	61,7	81,2
B22	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{Ge}_{0,1}\text{K}_{0,1}$	60	330	100	19,4	62,5	81,9
B23	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,1}\text{Re}_{0,1}\text{K}_{0,1}$	60	325	100	19,0	62,6	81,6
B24	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Sn}_{0,1}\text{K}_{0,1}\text{Cs}_{0,1}$	60	330	100	19,3	63,1	82,1
B25	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{Cs}_{0,1}\text{Rb}_{0,1}$	60	330	100	19,7	64,3	83,6
			320	100	19,7	64,8	84,5
			320	100	19,6	61,7	81,4
			320	100	19,2	62,0	81,6
			320	100	19,0	61,8	81,0
			320	100		62,5	81,5

Příklady B26 až B29

Vysušené produkty (katalyzátory) uvedené v tabulce B-4, se připraví jako v příkladu B1 nebo v příkladu B-17.

Za použití výše uvedených katalyzátorů se nechají probíhat nepřetržité reakce za stejných reakčních podmínek jako v příkladu B1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce B-4.

Tabulka B-4

příklad č.	složení katalyzátoru	dobu trvání reakce (dny)	reakční teplota °C	konverze isobutylaldehydu (%)	výtěžek methakroleinu (%)	výtěžek kyselin methakrylové (%)	selektivita na methakrolein + kyselinu methakrylovou (%)
B26	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,5}\text{As}_{0,5}\text{K}_{0,1}$	1 60	340 340	100 100	20,3 20,1	60,8 61,1	81,1 81,2
B27	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{1,0}\text{As}_{0,8}\text{K}_{0,1}$	1 60	330 330	100 100	21,1 21,1	59,9 60,0	81,0 81,0
B28	$\text{Mo}_{10}\text{V}_{0,5}\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,2}$	1 60	335 335	100 100	18,9 18,8	64,4 65,1	83,7 83,9
B29	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_3\text{Cu}_{0,5}\text{As}_{0,2}\text{K}_{0,3}$	1 60	330 330	100 100	19,7 19,5	61,3 62,0	81,0 81,5

Příklady B30 až B31

Za použití katalyzátoru z příkladu B17 se provede oxidace isobutylaldehydu postupem, popsaným v příkladu B1, jen se použije ji-

né objemové rychlosti (SV). Výsledky jsou uvedeny v tabulce B-5. Z těchto výsledků vyplývá, že zvýšení objemové rychlosti (SV) nemá výraznější vliv na výsledky reakce.

Tabulka B-5

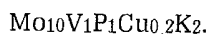
příklad č.	složení katalyzátoru	objemová rych- reakční teplota lost (SV) (h^{-1}) $^{\circ}\text{C}$	konverze iso- butylaldehydu [%]	výtěžek metha- kroleinu (%)	výtěžek kysel- ny methakrylo- vé (%)	selektivita na (me- thakrolein + kysel- nu methakrylovou) [%]
B30	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{10,2}\text{As}_{0,2}\text{K}_{0,1}$	500	100	18,2	64,9	83,1
B31	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{10,2}\text{As}_{0,2}\text{K}_{0,1}$	3000	100	18,5	63,8	82,3

Srovnávací příklad 1

Vysušený produkt, mající složení $\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1$ se získá stejným způsobem jako v příkladu A1, avšak bez přidání 1,1 g kysličníku mědi. Za použití tohoto katalyzátoru se nechá probíhat nepřetržitá reakce obdobně jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce C-1.

Srovnávací příklad 2

Jako v příkladu A23 se připraví katalyzátor, avšak místo 0,45 g hydroxidu draselného se přidá 9 g hydroxidu draselného. Tím se získá katalyzátor o složení



Za použití takto získaného katalyzátoru se provede oxidace isobutylaldehydu za týchž podmínek jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce C-1. Poněvadž aktivita katalyzátoru je nízká, je nutno zvýšit reakční teplotu; dosažený výtěžek je rovněž nízký. Podle rentgenových ohybových obrazců je patrné, že v katalyzátoru převládá draselná sůl heteropolykyseliny.

Srovnávací příklady 3 a 4

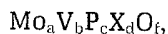
Jako ve srovnávacím příkladu 2 se připraví vysušené produkty (katalyzátory), uvedené v tabulce C-1. Nepřetržitá reakce se nechá probíhat za stejných reakčních podmínek jako v příkladu A1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce C-1.

Tabulka C-1

příklad č.	složení katalyzátoru	doba trvání reakce (dny)	reakční teplota °C	konverze isobutylaldehydu (%)	výtěžek methakroleinu (%)	výtěžek kyseliny methakrylové (%)	selektivita na (methakrolein + kyselinu methakrylovou) (%)
1	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1$	1	340	100	15,8	45,0	60,8
		30	340	100	17,0	42,5	59,5
2	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{K}_2$	1	350	100	17,1	48,8	65,9
		30	350	100	18,8	45,1	63,9
3	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Ge}_{0,2}\text{Cs}_2$	1	350	100	20,2	39,8	60,0
		30	350	100	21,8	36,1	57,9
4	$\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Ni}_{0,2}\text{As}_{0,2}\text{K}_2$	1	350	100	19,7	42,1	61,8
		30	350	100	21,1	38,3	59,4

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby methakroleinu a kyseliny methakrylové oxidací isobutylaldehydu v parní fázi molekulárním kyslíkem nebo plynem, obsahujícím molekulární kyslík, v přítomnosti vodní páry a katalyzátoru na bázi molybdenu, vanadu, fosforu a kyslíku při teplotě v rozmezí 250 až 400 °C, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru použije heteropolykyseliny obecného vzorce



kde

Mo, V, P a O znamenají molybden, vanad, fosfor a kyslík,

X znamená alespoň jeden prvek ze skupiny, zahrnující měď, cín, thorium, hliník, germanium, nikl, železo, kobalt, zinek, titan, olovo, rhenium, zirkon, cér, chrom, vizmut a arsen, a

a, b, c, d a f znamenají atomový poměr uvedených prvků, přičemž

a znamená 10,

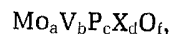
b znamená číslo od 0,5 do 3,

c znamená číslo od 0,5 do 3,

d znamená číslo od 0,01 do 3 a

f znamená číslo závislé na valenci a atomovém poměru ostatních uvedených prvků.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije katalyzátoru vzorce



kde

Mo, V, P a O znamenají molybden, vanad, fosfor a kyslík,

a, b, c a f mají význam uvedený v bodu 1 a

X_d znamená Cu_hAs_i , kde Cu znamená měď, As znamená arsen, h znamená číslo od 0,01 do 1,0 a i znamená číslo od 0,01 do 1,0.