

Metatézis-katalizátorok**K I V O N A T**

A találmány $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bázisú hordozós katalizátorokra vonatkozik, amelyek cikloalkadiének metatézis-reakcióban történő előállítására alkalmazhatók. A találmány továbbá cikloalkadiéneknek e hordozós katalizátorok jelenlétében végzett előállítására alkalmas eljárásra, valamint az előállított cikloalkadiének alkalmazására vonatkozik. A hordozós katalizátor pórustérfogata jellemzően $\geq 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

2902/02

A1

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Metatézis-katalizátorok



A találmány $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bázisú hordozós katalizátorokra vonatkozik, amelyek cikloalkadiének metatézis-reakcióban történő előállítására alkalmazhatók. A találmány továbbá cikloalkadiéneknek e hordozós katalizátorok jelenlétében végzett előállítására alkalmas eljárásra, valamint az előállított cikloalkadiének alkalmazására vonatkozik.

Cikloalkének, különösen a 12-18 szénatomos gyűrűt képező cikloalkadiének egyebek között oxigéntartalmú makrociklusos vegyületek előállítására alkalmazzák, például makrociklusos ketonok, laktonok és epoxidok szintézisében, amelyek az illatszeriparban pézsmá illatú anyagként igen keresettek.

Az EP-A 182 333 európai szabadalmi bejelentésből ismert, hogy az $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnR}_4$ katalizátorrendszer (a képletben R jelentése alkilcsoport) alkalmazásával nagyon hígított cikloolefin-oldatok metatézis-reakciójával állíthatók elő folyékony fázisban a megfelelő cikloalkadiének.

Cikloalkadiének folyékony fázisban, $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bázisú hordozós katalizátor jelenlétében ≥ 3 polimerizációs fokú ciklooktenilének és/vagy cikloalkamonoének metatézis-reakciójával végzett előállítását EP-A 343 437 írja le.

Az Applied Catalysis 1991, 67, 279. oldalán metil-oleát $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnEt}_4$ katalizátorrendszerrel katalizált metatézisét írják le. Ennek a por alakú katalizátor pórustérfogata $0,48 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$, Re_2O_7 -tartalma 3,1 %.

Telítetlen észterek $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron történő metatézise is ismert (Journal of Molecular Catalysis 1985, 28, 141). Ennek a por alakú katalizátor pórustérfogata $0,36 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$, Re_2O_7 -tartalma 5 %.

Catalysis Letters (1991, 8, 201) $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bázisú metatézis-katalizátorokat ismertet. Alumíniumoxidból álló, 180-250 μm méretű szemcsékre

digerálással 2,2 tömeg% foszfort raknak le. Ennek a por alakú hordozónak a pórustérfogata $0,38 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ (Re nélkül).

Tekintettel arra, hogy a metatézis-reakcióhoz a cikloolefin-oldatot nagyon kell hígítani, az időegység alatt kinyerhető cikloalkadién mennyisége gazdaságossági, műszaki és ipari szempontból nem kielégítő.

Igény volt tehát olyan hordozós katalizátor és eljárás iránt, amelyek segítségével időegység alatt nagyobb mennyiségű cikloalkadién nyerhető. Nagyon előnyös, ha a metatézis-eljárásban növelni lehetne a termelékenységet és a tér-idő-teljesítményt.

Meglepő módon azt találtuk, hogy nagy pórustérfogatú hordozós katalizátorok az $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor aktivitását és termelékenységet határozottal növelhetik. Ez különösen nagyobb tér-idő-sebességek esetén nyilvánul meg, így az időegység alatt nyerhető cikloalkadién mennyisége észrevehetően növelhető. Meglepő módon azt találtuk továbbá, hogy a találmány szerinti hordozós katalizátoroknak hosszabb a ciklusideje, azaz a hordozós katalizátor egy ciklusa alatt több metatézis-termék és cikloalkadién termelhető. Ezen túlmenően a hordozós katalizátorok összetartama is hosszabb.

A találmány tárgya tehát eljárás cikloalkadiének előállítására cikloalkamonoénekből, ciklopoliénekből, aciklusos poliénekből vagy azok elegyeiből folyékony fázisban $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátor jelenlétében végzett metatézis-reakció útján. Az eljárásra jellemző, hogy a hordozós katalizátor pórustérfogata $\geq 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A találmány további tárgya metatézis-reakcióhoz alkalmazható hordozós katalizátor, amelynek pórustérfogata $\geq 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, és amely hordozóanyagként $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -t, 1-12 tömeg% Re_2O_7 -t, 0-30 tömeg% ónt, 0,2-3 tömeg% céziumot és/vagy 0,3-3 tömeg% foszfort tartalmaz, és a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -hordozóanyag a rénium felvitele előtt adott



esetben savval kezelt. A találmány további tárgya ennek a katalizátornak az alkalmazása metatézis-reakcióban.

A találmány szerinti eljárással előállított cikloalkadiének illatanyagok, főleg makrociklusos illatanyagok előállítására használhatók fel.

Metatézis-oldaton a találmány értelmében a kiindulási oldatot értjük, amely oldószert és a cikloalkamonoméneket, ciklopoliéneket és aciklusos poliéneket közül legalább egy szénhidrogént tartalmaz.

Az 1. ábrán a találmány szerinti hordozós katalizátorok (Kat. 2, Kat. 3 és Kat. 4, pórustérfogat $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ -nál nagyobb) jelenlétében végzett metatézis-reakciónak a ciklookténre vonatkoztatott konverzióját (%-ban, y-tengely) tüntettük fel a tér-idő-sebesség ($\text{ml/g} \cdot \text{óra}$, x-tengely) függvényében, összehasonlításként egy, a kereskedelmi forgalomban kapható hordozós katalizátor (Kat. 1, pórustérfogat $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$) eredményét is. A találmány szerinti katalizátorok határozottan nagyobb aktivitást mutatnak, amellyel nagyobb tér-idő-teljesítmény, cikloalkadién vonatkozásában nagyobb termelékenység érhető el. A hordozós katalizátorokat az 1. táblázatban és az 1. példában, a kísérleti körülményeket a 2. példában részletesebben ismertetjük.

A találmány szerinti hordozós katalizátorok pórustérfogata $\geq 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, előnyösen $0,7\text{-}1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A pórustérfogatok meghatározása higany-porózimetriásan történt 1 Pa és $4000 \times 10^5 \text{ Pa}$ közötti nyomástartományban. Ezzel az 38 Å és $14 \text{ }\mu\text{m}$ közötti pórustartomány mérhető.

A találmány szerinti hordozós katalizátorok BET (Brunauer, Emmett és Teller) szerint meghatározott fajlagos felülete jellemzően $100\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$.

A hordozós katalizátorok előnyösen alaktestek (üreges henger, extrudált vagy sajtolt rudak, gömbök, hengerek, kockák, kupok stb.) formájában kerülnek alkalmazásra. Különösen előnyösek a gömbök, örvényrudak és hengerek.



Az eljárást előnyösen folyamatos eljárásként valósítjuk meg, a katalizátort előnyösen függőlegesen, fix ágyban rendezzük el, és a metatézis-oldatot előnyösen lentről felfelé áramoltatjuk a katalizátorágyon keresztül.

A hordozós katalizátor Re_2O_7 -tartalma előnyösen 1-12 tömeg%, különösen előnyösen 2-8 tömeg%, a legelőnyösebben 3-6 tömeg%, a katalizátor tömegére vonatkoztatva. A hordozós katalizátorok előállítása szakember számára ismert módon történik. A réniumot általában úgy visszük fel, hogy a hordozóanyagot egy vagy több rénium-vegyület vizes oldatával impregnáljuk vagy átitatjuk és utána hőkezelésnek vetjük alá, aminek során Re_2O_7 keletkezik. Alkalmas rénium-vegyületek a perrenátok, például ammónium-perrenát, de a perréniumsav vagy maga az Re_2O_7 is alkalmazható. A katalizátor hőkezelése a 200 °C és 600 °C közötti hőmérséklettartományban történik, a maximális hőmérséklet kb. 600 °C.

Különösen előnyös, ha a hordozós katalizátor 0,5-40 tömeg%, előnyösen 1-20 tömeg%, különösen előnyösen 1-10 tömeg% óntetraalkilt vagy óndioxidot vagy ezeknek az önvegyületeknek az elegyét tartalmazza. Előnyös óntetraalkilként az óntetrametilt, óntetraetilt, óntetra-n-butilt, óntetra-n-oktilt nevezzük meg, különösen előnyös az óntetrametil. Különösen előnyös, ha a metatézis-reakció előtt a hordozós katalizátort óntetraalkilt vagy azok elegyét tartalmazó oldattal érintkeztetjük. Az óndioxidot például az óntetraalkil-tartalmú hordozós katalizátor regenerálásakor vihetjük fel, de úgy is járhatunk el, hogy a hordozós katalizátort vízben oldódó önvegyülettel impregnáljuk vagy átitatjuk, majd oxigént tartalmazó légkörben 500-600 °C-on hőkezeljük, aminek során ón-dioxid keletkezik.

Előnyös továbbá, ha a metatézis-reakció óntetraalkil jelenlétében megy végbe. Általában az óntetraalkilt a metatézis-reakció előtt a metatézis-oldathoz adjuk és az így kapott elegyet tárolótartályból a hordozós katalizátor ágya felett elvezetjük. Az óntetraalkilt általában 0,1-8 tömeg%, előnyösen 0,1-5 tömeg%, különösen előnyösen

0,1-2,5 tömeg% mennyiségben adjuk a metatézis-oldathoz, a hordozós katalizátor tömegére vonatkoztatva. Előnyös óntetraalkilek az óntetrametil, óntetraetil, óntetra-n-butil és óntetra-n-oktil, különösen előnyös az óntetrametil.

A folyékony fázis a cikloalkamonoéneket, ciklopoliéneket, aciklusos poliéneket vagy azok elegyét jellemzően 0,5-10 g/l, előnyösen 1,0-5,5 g/l, különösen előnyösen 2,0-4,0 g/l mennyiségben tartalmazza.

A kiindulási anyagokat metatézissel szemben közömbös oldószerekben alkalmazzuk. Alkalmas oldószeres példákul szénhidrogének és halogénezett szénhidrogének, előnyösen bután, pentán, hexán, heptán, oktán, ciklopentán, ciklohexán, ciklooktán, diklór-metán és triklór-etán. Előnyös az n-pentán, n-hexán, n-heptán, n-oktán, ciklopentán és ciklohexán, különösen előnyös az n-pentán és n-hexán alkalmazása. Szénhidrogének elegyét is alkalmazhatjuk, például petrolétert.

Az előnyös cikloalkamonoének a gyűrűben 4-12 szénatomot tartalmaznak. A ciklopentént, ciklohexént, cikloheptént, ciklooktént, ciklononént, ciklodecént és ciklododecént részesítjük előnyben, különösen előnyösen cikloheptént és ciklooktént alkalmazunk.

Különösen jól alkalmazható ciklopoliének vagy aciklusos poliének olyanok, amelyek a fent említett cikloalkamonoénekből előállíthatók. A ciklopoliének vagy aciklusos poliének például metatézises dimerizálás melléktermékeként, gyűrűnyitási metatézis útján vagy polimerizálással állíthatók elő. A ciklopoliének és aciklusos poliének polimerizálási foka általában 3 és 50 közötti, előnyösen 3 és 20 közötti. A polimerizálási fokon az azonos vagy különböző monomer-egységek számát értjük, amelyekből a polién felépül.

A találmány értelmében előnyös ciklopoliének az említett cikloalkamonoének polimerjei ill. kopolimerjei, amelyek polimerizálási foka ≥ 3 , előnyösen 3 és 50, kü-

lönösen előnyösen 3 és 20 közötti. Előnyösen a cikloheptén és a ciklooktén ciklopoliéneit vagy azok kopolimerjeit alkalmazzuk.

Különösen előnyös ciklopoliének az (I) általános képletnek megfelelő ciklopolioktenilének, amelyek képletében m értéke legalább 3, előnyösen 3-50, különösen előnyösen 3-20.

A metatézis-oldatok a cikloalkamonoéneket, ciklopoliéneket, aciklusos poliéneket tetszőleges összetételben és keverési arányban tartalmazhatják. Ha olefin vegyületként kizárólag cikloalkamonoéneket tartalmazó metatézis-oldatból indulunk ki, akkor cikloheptént, ciklooktént vagy azok elegyét részesítjük előnyben. Előnyösek cikloalkamonoének és ciklopoliének elegyei, ezen belül különösen cikloheptént és/vagy ciklooktént és ciklopolihepténilént, ciklopolioktenilént, cikloheptén és ciklooktén kopolimerjét vagy azok elegyeit tartalmazó elegyek is.

Ha cikloalkamonoének és ciklopoliének elegyéből indulunk ki az előnyös tömegarány $(0,1-2) : 1$, különösen előnyösen $(0,2-1) : 1$.

Különösen előnyös ciklooktén és ciklopolioktenilén elegye, amelyben a ciklooktén és ciklopolioktenilének tömegaránya $(0,25-0,5) : 1$

Ha a metatézis-reakció során cikloalkamonoénekből vagy cikloalkamonoéneket tartalmazó elegyből indulunk ki, a cikloalkamonoének részarányára vonatkoztatott konverziót célszerűen 40-99 %-ra, előnyösen 50-95 %-ra, különösen előnyösen 60-85 %-ra állíthatjuk be.

A metatézis-oldat csekély mennyiségű cikloalkadiént, különösen az előállítani szándékozott cikloalkadiént, azaz a termék cikloalkadiént tartalmazhatja. Ez csekély mennyiségben a kiindulási anyagként alkalmazott cikloalkamonoénekből, ciklopoliénekből és aciklusos poliénekből lehet jelen és például desztillációs lépésekből származhat.

A találmány szerinti eljárással előállítható cikloalkadiének közül előnyösek a 12-18 szénatomot tartalmazó cikloalkadiének. Különösen előnyösek az alábbiak: 1,8-ciklotetradekadién, 1,8-ciklopentadekadién és 1,9-ciklohexadekadién. Különösen előnyös az 1,9-ciklohexadekadién.

Előnyös, ha a hordozós katalizátort egy vagy több ásványi savval kezeljük. Ez a rénius felvitele előtt vagy után történhet. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozóanyagot vagy a réni-ummal ellátott katalizátort előnyösen vizes sósav-oldattal kezeljük.

Előnyös továbbá, ha a hordozós katalizátor 0,2-3 tömeg% céziumot tartalmaz. A katalizátor egy vagy több cézium-vegyülettel történő kezelését a rénius felvitele előtt vagy után végezhetjük. Előnyösen vizes cézium-nitrát-oldattal kezeljük a katalizátort.

Előnyös az olyan katalizátor is, amely 0,3-3 tömeg% foszfort tartalmaznak. A katalizátor egy vagy több foszfor-vegyülettel történő kezelését a rénius felvitele előtt vagy után végezhetjük. Előnyösen vizes ammónium-foszfát-oldattal, különösen előnyösen diammónium-hidrogén-foszfát-oldattal kezeljük a katalizátort.

A metatézis-reakcióban alkalmazható, $\geq 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ pórustérfogatú hordozós katalizátor előnyösen az alábbiakat tartalmazza: hordozó anyagként $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1-12 tömeg% Re_2O_7 , 0-30 tömeg% ón, 0,2-3 tömeg% cézium és/vagy 0,3-3 tömeg% foszfor.

Az említett dotálások, felvitelek előnyösen impregnálás vagy átitatás útján vihetők fel a hordozós katalizátorra, de digerálással is lehet előállítani a hordozós katalizátort.

A metatézis-reakció 0-100 °C-on végezhető el. Előnyös a 25 °C és 80 °C közötti, különösen előnyös a 35 °C és 60 °C közötti hőmérséklet.

Ha olyan oldószert alkalmazunk, amelynek forráspontja a reakcióhőmérséklet alatt van, nyomás alatt is végezhetjük a reagáltatást. Általában a metatézis-reakció $(1-10) \times 10^5$ Pa abszolút nyomáson megy végbe.

A metatézis-reakcióban alkalmazott katalizátort regenerálhatjuk és újból alkalmazhatjuk a metatézis-reakcióban. Az EP-B1-991 467 sz. leírásban közöltek szerint a katalizátort például eltávolítjuk a metatézis-reaktorból, egy, metatézissel szemben közömbös oldószerral mossuk, majd szárítjuk. Regenerálás közben a hordozós katalizátort 200-600 °C-on hőkezeljük, maximális hőmérsékletként a 600 °C-ot be kell tartani. A hőkezelést oxigént tartalmazó légkörben végezzük, például levegőben, amelyhez adott esetben járulékosan közömbös gázt, így nitrogént vagy argont keverjük.

Példák

Az alábbi példákkal a találmányt ismertetjük.

1. példa

A γ -alumíniumoxidos hordozóanyagot a kereskedelmi forgalomban szerezzük be (például Condea cég, KataLeuna cég). A pórustérfogatok jellemzően $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ és $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ közöttiek. A hordozók találmány szerint Re_2O_7 -dal és adott esetben további vegyületekkel történő dotálása során a pórustérfogat lényegében nem változik.

Ammónium-perrenátot dioxán és víz 80:20 térfogatarányú elegyében oldunk és alaktestek formájában adjuk az oldathoz a γ -alumíniumoxidot. Az elegyet 12 órán át forralva impregnáljuk a hordozót, utána a felülúszót dekantáljuk és a katalizátort 120 °C-on szárítjuk. Utána a katalizátort 500-580 °C-on két órán át levegőáramban, majd ugyanezen a hőmérsékleten két órán át nitrogénáramban hőkezeljük, majd szobahőmérsékletre hűtjük. A katalizátorok fizikai jellemzőit az 1. táblázatban adjuk meg.

1. táblázat: Re_2O_7 -tartalmú hordozós katalizátorok

	Kat 1	Kat 2	Kat 3	Kat 4
Alak	WS*	WS*	WS*	gömb
Átmérő $\varnothing$ [mm]	1,4	1,3	1,2	1,5-2,5
Sűrűség [kg/l]	0,55	0,58	0,54	0,43
Pórustérfogat [cm^3/g]	0,45	0,7	0,8	1,2
Fajlagos felület (BET) [m^2/g]	218	246	120	231
Re_2O_7 [tömeg%]	3,6	3,5	3,5	3,6
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [tömeg%]	96,0	95,8	96,0	95,9

* örvénytest

„Kat 1” a kereskedelmi forgalomban lévő katalizátor, a KataLeuna cég terméke

Az örvénytestek (WS) hossza jellemzően 10 mm és 19 mm közötti volt.

A táblázatban szereplő Kat 2, Kat 3 és Kat 4 katalizátorokat az 1. példában leírtak szerint állítottuk elő.

2. példa

Függőlegesen elrendezett, 50 cm magasságú, 1,5 cm átmérőjű csőreaktorokba az 1. táblázatban szereplő hordozós katalizátorok 50-50 g-ját töltjük argon védőgáz légkör alatt. Szivattyú segítségével 2,5 tömeg% (a katalizátor tömegére vonatkoztatva) óntetrametil tartalmazó n-hexános oldatot cirkuláltatunk a hordozós katalizátor fix ágyán keresztül lentől felfelé. Utána légköri nyomáson és 45 °C-on 2,4 g/l ciklooktént és 0,5 tömeg% (a hordozós katalizátor tömegére vonatkoztatva) n-hexános oldatot áramoltatunk folyamatosan a katalizátorágyon keresztül lentől felfelé.

Az időegységben a katalizátorágyon átáramló metatézis-oldat mennyiségét, azaz a térfogatsebességet a szivattyú teljesítményén keresztül szabályozzuk.

Az egész konvertálási tartományban a szelektivitás 1,9-ciklohexadekadiénre 36-38 % volt. Az 1,9-ciklohexadekadiénre és ciklopolioktenilénre való szelektivitás 99 % volt.

Az elért konvertálásokat az 1. ábra mutatja a térfogatsebesség függvényében. Az 1. ábrában a ciklooktén konvertálását (százalékban, y-tengely) ábrázoltuk a térfogatsebesség (ml/g · óra, x-tengely) függvényében, ahol a metatézis-reakciót egyrészt a találmány szerinti katalizátorokkal (Kat 2, Kat 3, Kat 4), másrészt a hagyományos hordozós katalizátorral (Kat 1, pórustérfogat 0,45 cm³/g) katalizáltuk. A találmány szerinti hordozós katalizátorok határozottan nagyobb aktivitást mutatnak.

3. példa

A 2,5 mm-es gömbök formájú γ -alumíniumoxidot (242 g, gyártja: Condea cég, pórustérfogat 0,81 cm³/g) 9 g rénius-oxid 120 g vízzel készített oldatával átitatjuk, majd szárítjuk. Utána a katalizátort 500-580 °C-on 2 órán át levegőáramban, majd ugyanezen a hőmérsékleten két további órán át nitrogénáramban hőkezeljük és utána szobahőmérsékletre hűtjük. Ezt követően a katalizátort 1,8 g cézium-nitrát 125 ml vizes oldatával itatjuk át, 120 °C-on két órán át szárítjuk, majd levegőáramban 500 °C-on két órán át hőkezeljük, végül nitrogénáramban hűtjük. Így kapunk 0,79 cm³/g pórustérfogatú hordozós katalizátort, amely 3,7 tömeg% rénius-oxidot és 0,5 tömeg% céziumot tartalmaz.

4. példa

Az örvénytest formájú γ -alumíniumoxidot (250 g, gyártja: KataLeuna cég) 80 °C-on 6 órán át 25 g diammónium-hidrogén-foszfát 1 liter desztillált vízzel készített oldatával itatjuk át, szűrjük, 1 liter desztillált vízzel mossuk, szárítjuk, majd 580 °C-on 18 órán át kalcináljuk. Utána az anyagot 17 g ammónium-perrenát 130 ml desztillált vízzel készített oldatával átitatjuk, majd szárítjuk. A katalizátort 500-580 °C-on

két órán át levegőáramban, majd ugyanezen a hőmérsékleten nitrogénáramban hőkezeljük, utána szobahőmérsékletre hűtjük. Így $0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$ pórustérfogatú katalizátort kapunk, amely 3,6 tömeg% rénium-oxidot és 1,1 tömeg% foszfort tartalmaz.

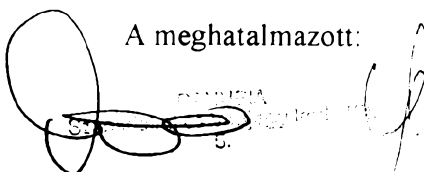
5. példa

Az örvénytest formájú γ -alumíniumoxidot (240 g, gyártja: Condea cég), pórustérfogat $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$) 16,5 g ammónium-perrenát 240 ml destillált vízzel készített oldatával átitatjuk, majd szárítjuk. Utána a katalizátort 2,25 g hidrogén-klorid 120 ml vizes oldatával itatjuk át és újból szárítjuk. Ezt követően a katalizátort $500\text{--}580^\circ\text{C}$ -on 2 órán át levegőáramban, majd ugyanezen a hőmérsékleten két órán át nitrogénáramban hőkezeljük, utána szobahőmérsékletre hűtjük. Így $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$ pórustérfogatú hordozós katalizátort kapunk, amely 3,6 tömeg% rénium-oxidot tartalmaz.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás cikloalkadiének folyékony fázisban történő előállítására cikloalka-
monoénekből, ciklopoliénekből, aciklusos poliénekből vagy azok elegyéből Re_2O_7 / γ -
- Al_2O_3 bázisú hordozós katalizátor jelenlétében végzett metatézis-reakció útján, *azzal*
jellemezve, hogy $\geq 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ pórustérfogatú hordozós katalizátort alkalmazunk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy $0,7\text{-}1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ pó-
rustérfogatú hordozós katalizátort alkalmazunk.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a katalizá-
tor alaktestek formájában van jelen.
4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 1-
12 tömeg% rénium-oxidot (Re_2O_7) tartalmazó hordozós katalizátort alkalmazunk.
5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerint előállított cikloalkadiének alkalma-
zása illatanyagok előállítására.
6. Metatézis-reakcióhoz alkalmas hordozós katalizátor, amelynek pórustérfo-
gata $\geq 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, és
 - a) hordozóként $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -t,
 - b) 1-12 tömeg% rénium-oxidot (Re_2O_7),
 - c) 0-30 tömeg% ónt,valamint
 - d) 0,2-3 tömeg% céziumot és/vagy
 - e) 0,3-3 tömeg% foszforttartalmaz.

A meghatalmazott:

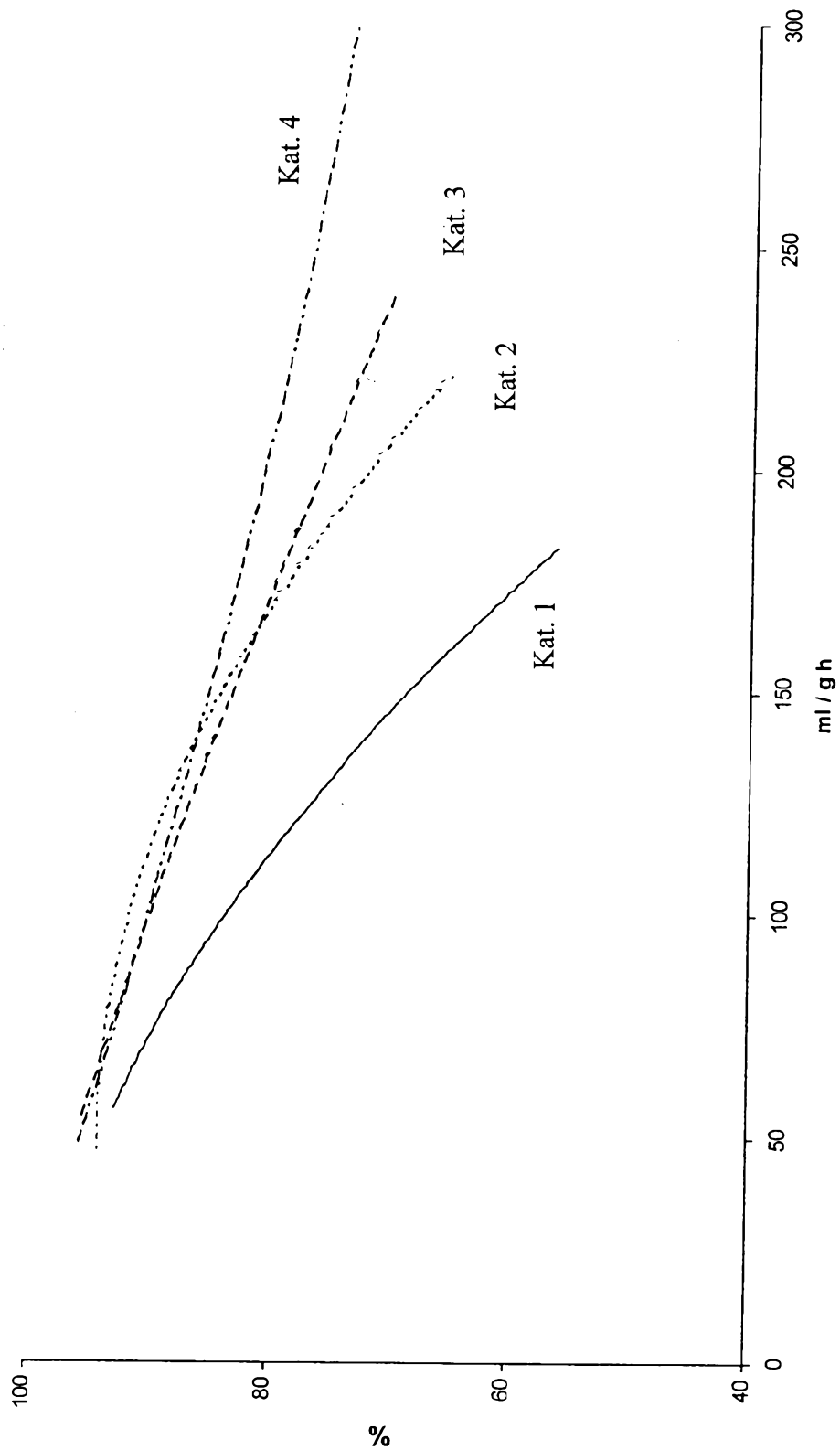


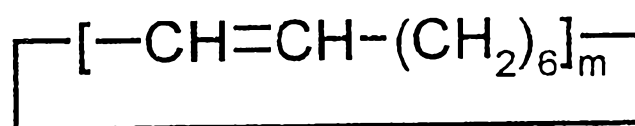
2902/02

534.50

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

1. ábra





(I)