

P 0 2 0 4 1 8 1

JELENTÉSE
TÁJÉKOZTATÓ

2003.05.05

**ELJÁRÁS ETILÉN ÁTALAKÍTÁSÁRA VINIL-KLORIDDÁ, ÉS
AZ ILYEN ELJÁRÁSBAN HASZNOS ÚJ KATALIZÁTOR
KÉSZÍTMÉNYEKRE**

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás vinil-klorid előállítására etilénből, amelynek során

- (a) a reaktánsokat, beleértve az etilént, egy oxigénforrást és egy klórforrást egy reaktorban, amely egy katalizátort tartalmaz, egyesítik olyan körülmények között, amelyek megfelelőek vinil-kloridot tartalmazó termékáram és etilén előállítására; a katalizátor egy vagy több ritkaföldfém anyagot tartalmaz, azzal a megkötéssel, hogy a katalizátor lényegében vas- és rézmentes és azzal a további megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, a katalizátor legalább egy további cériumtól eltérő ritkaföldfém elemet tartalmaz; és
- (b) az etilént a termékáramból visszacirkuláltatják az (a) lépésben történő felhasználásra.

A találmány további tárgya MOCl vagy MCl_3 általános képletű katalitikusan hasznos készítmény, valamint ezek előállítási eljárása is, amelyben M jelentése legalább egy ritkaföldfém elem, amely lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, eurórium, tulium vagy lutécium közül lehet, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, legalább egy további cériumtól eltérő ritkaföldfém elem szintén jelen van.

A katalizátor alkalmazásával etil-klorid, 1,2-diklóretán, 1,1,2-triklóretán közül egyet vagy többet tartalmazó betáplálást dehidroklóroznak.

70m

70204181

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY



ELJÁRÁS ETILÉN ÁTALAKÍTÁSÁRA VINIL-KLORIDDÁ, ÉS AZ ILYEN ELJÁRÁSBAN HASZNOS ÚJ KATALIZÁTOR KÉSZÍTMÉNYEK

A vinil-klorid monomert (VCM) jelentős mennyiségben használják monomerként a poli(vinil-klorid) (PVC) gyanták előállításában, amelyek nagy volumenű, sokrétűen alkalmazható műanyagok. A jelen találmány a VCM katalitikus előállítására szolgáló eljárásra és katalizátorra vonatkozik, etiléntartalmú áramokból. Az eljárásban új katalizátort alkalmazunk, amely a VCM közvetlen előállítását teszi lehetővé egyetlen reaktorrendszerben. Jelentős további előnyként etán is lehet a reaktorrendszerbe menő betáplálási áramban.

Az említett VCM-et jelenleg általánosan etilénből és klórból állítják elő oly módon, hogy először az etilént 1,2-diklóretánná klórozzák. Az 1,2-diklóretánt ezután termikusan hidrodeklórozzák VCM és hidrogén-klorid (HCl) melléktermék előállítására. A hidrodeklórozó reaktorban keletkező HCl-t rendszerint összegyűjtik és egy oxiklórozó reaktorba vezetik. Az oxiklórozási eljárásban etilént, sósavat és oxigént alakítanak át katalitikusan 1,2-diklóretánná, amelyet szintén VCM-mé hidrodeklóroznak. Következésképpen a fenti eljárás általában három külön reaktorszakaszt foglal magában – egy közvetlen klórozási szakaszt, egy oxiklórozási szakaszt és egy dehidroklórozási szakaszt. Az ily módon üzemeltetett gyárakban etilént, klórt és oxigént vezetnek be, és lényegében VCM-et és vizet állítanak elő. A három reaktorszakasz összetettsége arra vezetett, hogy eljárásokat kerestek VCM közvetlen előállítására szénhidrogén betáplálásokból egyetlen reaktorszakaszban.

Továbbá az etilén előállítása tökeigényes eljárás, és az etilén költsége általában jelentős tényező a VCM előállításának összköltségét tekintve a



fentiekben ismertetett eljárás szerint. Pontosan a hagyományos technológia utóbb ismertetett hátrányai miatt régi igény egy olyan eljárás ipari megvalósítása, amelyben VCM-et állítanak elő etán kiindulási anyagból.

A technika korábbi állásában a VCM közvetlen előállítását tekintve mind az etán, mind az etilén alapú eljárásoknál további hátrány az igen kedvezőtlen VCM szelektivitás (gyakran 30 % alatti). Ez az igen kedvezőtlen VCM szelektivitás nagymértékben a melléktermékek kialakulásához rendelhető az oxiklórozási reakció során. A legtöbb melléktermék vagy az égési termékekből származik, amelyek a szénhidrogének, mint például az etán oxidálásakor keletkeznek, főképpen CO és CO₂ (amelyekre együttesen CO_x-ként hivatkozunk), vagy a melléktermékek különböző klórozott szénhidrogénszármazékok (rendszerint etil-klorid, 1,1-diklóretán, 1,2-diklóretán, 1,1,2-triklóretán, 1,1-diklóretilén, cisz-1,2-diklóretilén, transz-1,2-diklóretilén, triklóretilén és perklóretilén). A tri-, tetra-, penta- és hexaklórozott vegyületek keletkezése a toxicitásuk és fizikai tulajdonságaik miatt különösen hátrányos. A technika korábbi állásában ezen melléktermékeket elsődlegesen vagy a levegőbe eresztéssel, vagy hulladékgyűjtőbe vezetéssel kezelték, vagy néhány klórozott mellékterméket szelektíven elválasztottak és az oxiklórozó reaktorba recirkuláltattak. A recirkuláció rendszerint számos tisztítási és átalakítási lépést igényel a recirkulált termékek hasznosítását megelőzően az oxiklórozási reaktorban. Például a telítetlen klórozott szénhidrogéneket rendszerint egy hidrogénezési lépésben telített formára alakítják át.

A jelen találmánynak nincsenek azok a hátrányai, amik a fentiekben ismertetett VCM előállítási eljárásokban jelentkeznek. A jelen találmány első aspektusa szerint egy egyszerűsített VCM eljárást biztosítunk a „kiegyensúlyozott VCM eljárás”-hoz viszonyítva, amelyben a VCM-et etilénből, etánból és etilénből, vagy lényegében etánból állíthatjuk elő az etilén recirkulációjával a termékáramból. Ezen első megvalósítási mód szerinti vinil-



klorid előállítási eljárás a következő lényeges lépéseket tartalmazza: (a) a reaktánsok, beleértve az etilént, oxigénforrást és egy klórforrást, egyesítését egy reaktorban, amely egy katalizátort tartalmaz olyan körülmények között, amely megfelelő a termékáram előállítására, amely vinil-kloridot, etilént és hidrogén-kloridot tartalmaz; és (b) a termékáramban lévő etilén recirkuláltatását az (a) lépésben történő felhasználáshoz. A kérdéses (a) lépésben az etilén mellett etán lehet, mint további szénhidrogén kiindulási anyag, és tisztán a termékáramból származó recirkuláltatott etilént tartalmazhat, ily módon az idő előrehaladtával az etánt önmagában alkalmazzuk a kívánt C_2 szénhidrogén betáplásként. Az előnyös megvalósítási módok szerinti eljárásban alkalmazott katalizátor porózus, ritkaföldfémeket tartalmazó anyagként jellemezhető (egy „ritkaföldfém anyag”), azzal a megkötéssel, hogy ezen megvalósítási mód szerint a katalizátor lényegében vastól és réztől mentes, és azzal a további megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, a katalizátor legalább egy további, a cériumtól eltérő ritkaföldfémeket tartalmaz.

A jelen találmány egy második kapcsolódó megvalósítási módja szerint egy olyan készítményt biztosítunk, amely katalizátorként hasznos a fent említett eljáráshoz. A készítmény a $MOCl$ általános képletnek felel meg, amelyben M jelentése legalább egy ritkaföldfém elem, amelyet a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, samárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, eurórium, tulium, lutécium, vagy ezek keverékei közül választunk meg, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, legalább egy további, a cériumtól eltérő ritkaföldfém elem is jelen van. Ezen készítmény kialakítására szolgáló eljárás a következő lépéseket tartalmazza: (a) a ritkaföldfém elem vagy elemek kloridsójából egy oldat előállítását egy olyan oldószerben, amely vizet, alkoholt vagy ezek keverékét tartalmazza; (b) egy nitrogéntartalmú bázis adagolását csapadék kialakításához; és (c) a csapadék összegyűjtését, szárítását



és kalcinálását a MOCl készítmény kialakításához.

A jelen találmány harmadik kapcsolódó megvalósítási módja szerint egy további készítményt biztosítunk, amely az előzőekben említett eljárás katalizátoraként hasznos. A készítmény MCl_3 általános képletű, amelyben M jelentése legalább egy olyan ritkaföldfém elem, amelyet a lantán, cérium, neodímium, praeodímium, diszprózium, samárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, európium, tulium, lutécium, vagy ezek keverékei közül választunk meg, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, legalább egy további, a cériumtól eltérő ritkaföldfém elem is jelen van. Ezen készítmény kialakítására szolgáló eljárás a következő lépéseket tartalmazza: (a) egy oldat előállítását a ritkaföldfém elem vagy elemek kloridsójából egy olyan oldószerben, amely vizet, alkoholt vagy ezek keverékét tartalmazza; (b) egy nitrogéntartalmú bázis adagolását egy csapadék kialakításához; (c) a csapadék összegyűjtését, szárítását és kalcinálását; és (d) a kalcinált csapadék érintkeztetését egy klórforrással.

Amint a fentiekben említettük, a jelen találmány szerinti eljárás megkülönböztető kulcslépése az etilén visszacirkuláltatása a termékáramból a reaktorhoz az első lépés végrehajtásához. Előnyösen, a technika állásában ismert módszerek szerinti szárítást követően az előállított hidrogén-kloridot a termékáramban szintén visszacirkuláltatjuk az első lépésben történő felhasználáshoz. A termékáramban jelenlévő szén-monoxid szintén visszacirkuláltatható az eljárás első lépéséhez.

Az ismert eljárásokkal ellentétben a jelen találmány szerinti eljárással nagy VCM szelektivitás érhető el egy etiléntartalmú betáplálásból, az ismert tulajdonságokkal rendelkező katalizátorok segítségével. Az eljárás VCM szelektivitása rendszerint nagyobb, mint 50 %, az átalakult C_2 -re számítva. A C_2 az etilén betáplálásra vonatkozik a reaktorrendszerbe, mint egyedüli szénhidrogénforrásra, vagy etánnal együttesen. Előnyösen a VCM



szelektivitás nagyobb, mint 60 % az átalakult C_2 -re vonatkoztatva. Előnyösebben, a VCM szelektivitás nagyobb, mint 65 %, az átalakított C_2 -re vonatkoztatva, és legelőnyösebben a VCM szelektivitás az eljárásban nagyobb, mint 70 %, az átalakított C_2 -re vonatkoztatva. A nagyobb VCM szelektivitások egyik oka az a tény, hogy a műveletben alkalmazott szokásos hőmérsékletek mellett (amely általában alacsonyabb, mint a VCM előállítására szolgáló eljárásoknál ismertettek a technika korábbi állása szerint), az itt ismertett katalizátorok lehetővé teszik nemkívánatos magasabb klórozott vegyületek jelentős mértékű csökkentését, mint például a tri-, tetra-, penta- és hexaklórozott vegyületekét.

Ezen eljárás egyik további előnye, hogy etán etilénnel együttesen alkalmazható szénhidrogénforrásként. Előnyösen az etán zöme oxidatíván etilénné dehidrogéneződik a reaktorban. A jelen találmány szerinti eljárás és katalizátor lehetővé teszi az etilén egy részének, vagy egészének visszacirkuláltatását a termékáramból közvetlenül a reaktáns áramba. A termékáramban jelenlévő el nem reagált etán előnyösen szintén visszacirkuláltatható az eljárás első lépéséhez. Adott esetben más könnyű gázok, mint például az égéstermékek, jelen lehetnek a recirkuláltatott áramban. Amennyiben etán betáplálást is alkalmazunk, az eljárást előnyösen olyan etilén mérleg mellett végezzük, hogy az etilén percenkénti összes mólszáma (azaz a „fluxus”) a termékáramban lényegében egyenlő az etilén reaktorba lépő percenkénti összes mólszámával. Lényegében az etilén úgy jelenik meg, amelyet folyamatosan recirkuláltatunk anélkül, hogy átalakulna, míg az etán lényegében elfogy a reaktorban. A találmány egyik előnyös működtetési módja, amikor a recirkulációs áram az etilén egyedüli forrásává válik az első lépéshez és az etán az új C_2 szénhidrogénforrását biztosítja az eljárásban.

Az előnyös klór- és oxigénforrások gázneműek. A legelőnyösebb oxigénforrás az oxigéngáz. Előnyös klórforrások a hidrogén-klorid, klórgáz,



labilis klóratomokat tartalmazó klórozott szénhidrogének, és ezek keverékei. Az előnyös klórforrások, amelyeket „labilis klóratomokat tartalmazó klórozott szénhidrogéneknek” tekintünk, a szén-tetraklorid, 1,2-diklóretán, etil-klorid, és ezek keverékei. Legelőnyösebben legalább bizonyos mennyiségű klórgáz (Cl_2) folyamatosan jelen van a reaktáns áramban. E tekintetben megállapítottuk, hogy amennyiben Cl_2 gázt alkalmazunk a reaktáns áramban klórforrásként, bármely paraméteregyüttes mellett csökkenthető az égéstermékek mennyisége (CO_x) ahhoz képest, amikor Cl_2 gázt nem alkalmazunk. Alternatív módon, amikor más klórforrást, például hidrogén-kloridot (beleértve a termékáramból visszanyert és recirkuláltatott hidrogén-kloridot) alkalmazunk egyedüli klórforrásként a szokásos működtetés során, akkor Cl_2 gázt táplálunk be a katalizátorhoz kezdetben, és az eljárás megszakítását követően is, mielőtt az eljárást teljes mértékben ismét működésbe hoznánk, arra a további felismerésre alapozva, hogy a kezelést követően (vagy előkezelést követően) a Cl_2 gázzal a katalizátor égéstermékek előállítására irányuló hajlama jelentős mértékben csökkenthető azon körülményhez képest, amikor Cl_2 -ot nem alkalmaztunk a katalizátor kezelésére vagy kondicionálására.

A jelen leírás alapján a technika állásában jártas szakember képes a reaktorban a körülményeket oly módon változtatni, hogy azok megfelelőek legyenek ahhoz, hogy vinil-kloridot, etilént és hidrogén-kloridot tartalmazó termékáramot kapjunk. A körülmények, amelyeket a technika állásában jártas szakember rendszerint változtathat, a következők: a reaktánsok moláris betáplálási arányai; hőmérséklet; nyomás; és tartózkodási idő. A reaktort előnyösen $350\text{ }^\circ\text{C}$ fölötti, előnyösebben $375\text{ }^\circ\text{C}$ fölötti hőmérséklet és $500\text{ }^\circ\text{C}$ alatti, előnyösebben $450\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékletek között tartjuk. A reaktort rendszerint környezeti nyomás és $3,5\text{ MPa}$ túlnyomás között tartjuk. A nyomáson végzett művelet jelentős rugalmasságot tesz lehetővé a később-



bi, reaktor utáni feldolgozási műveleteknél, mivel a nagyobb nyomás hajtóerőt biztosít az anyagok mozgatásához az elválasztási műveletekhez, illetve azokon keresztül. Előnyösen a működtetési nyomás környezeti nyomás és 2,1 MPa túlnyomás közötti, és legelőnyösebben környezeti nyomás és 1,1 MPa túlnyomás közötti. Az eljárás állóágyas vagy fluidizált ágyas módszerrel hajtható végre, azonban a fluidizált ágyas eljárás előnyös.

Egy további megvalósítási mód a jelen találmány szerinti eljárásban alkalmazott katalizátorra vonatkozik. Habár az itt ismertetett katalizátort elsődlegesen a fent említett eljárásban alkalmazzuk, a katalizátor további más módon is alkalmazható, például katalizátor prekurzorként, regenerálható abszorbensként, katalizátor hordozóként, és katalizátorként más eljárásokhoz. Ennek illusztrálására, a ritkaföldfém-oxikloridok regenerálható bázisokként alkalmazhatók oly módon, hogy sósavval érintkeztetjük, ami során víz felszabadulása közben a megfelelő ritkaföldfém kloridjaikká alakulnak. A ritkaföldfém-kloridokat vízzel érintkeztetve, HCl felszabadulása közben visszaalakulnak ritkaföldfém-oxikloridokká. Megjegyzésre méltó, hogy a ritkaföldfém-oxikloridok szemcséi és pelletjei az alakjukat vagy dimenziójukat tekintve nem mennek át teljes átalakuláson a klórozás során. Ezzel ellentétben a ritkaföldfémek tiszta oxidjai teljes átalakuláson mehetnek át a klórozás során, ami az előállított szemcsék jelentős töredezéséhez vezet. A ritkaföldfém-kloridok metanollal szintén reagálnak metil-klorid keletkezése közben. Ezért a katalizátorok metil-klorid sósavmentes katalitikus előállítási eljárásában alkalmazhatók.

A katalizátor etán dehidrogénezésben szintén hasznos lehet, mivel a katalizátort etán, oxigén és egy klórforrás áramával, mint például sósavval érintkeztetve olyan termékáram keletkezik, amely elsődlegesen etilént és sósavat tartalmaz. Továbbá a katalizátort egy olyan árammal érintkeztetve, amely egy vagy több vegyületet tartalmaz etil-klorid, 1,2-diklóretán és



1,1,2-triklóretán közül, ezen vegyületek hidrodeklórozásához vezet, amely sósavat és a megfelelő telítetlen szénhidrogént vagy klórozott szénhidrogént eredményez. Továbbá, amennyiben rézsókat érintkeztetünk a katalizátorral (oly módon, hogy jelen vannak az oldatban a lecsapatás során, vagy a réztartalmú oldatokat adagoljuk a kalcinált katalizátorhoz), a katalizátor sósavval történő kezelése olyan katalizátort eredményez, amely az etilén oxiklórozásában hasznos 1,2-diklóretán előállítására. A katalizátorok különösen előnyösek, mivel magasabb hőmérsékleteknél működtethetők anélkül, hogy több CO_x keletkezne.

Amint a fentiekben ismertettük, a találmány szerinti katalizátor legalább egy ritkaföldfémeket tartalmaz. A ritkaföldfémek a 17. csoportba tartozó elemek, amely a szkandiumot (rendszáma 21), ittriumot (rendszáma 39) és a lantanidákat (rendszámuk 57-71) tartalmazza [James B Hedrick, U.S. Geological Survey – Minerals Information – 1997, „Rare-Earth Metals”]. A katalizátor porózus anyagként állítható elő, vagy egy megfelelő hordozóra vihető fel. Előnyös ritkaföldfém anyagok a lantán, cérium, neodímium, praeodímium, diszprózium, samárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, európium, tulium és lutécium közül megválasztott elemeken alapuló anyagok. A legelőnyösebb ritkaföldfém anyagok a fentiekben említett VCM eljárásban azokon a ritkaföldfém elemeken alapulnak, amelyek rendszerint egyvegyértékű anyagoknak tekinthetők. A többvegyértékű anyagok katalitikus működése kevésbé előnyös, mint az egyvegyértékűeké. Például a cérium közismerten oxidációs-redukciós katalizátor, amely mind +3, mind +4 stabil oxidációs állapottal rendelkezik. Ez az egyik oka annak, hogy amennyiben a ritkaföldfém anyag cériumon alapul, a jelen találmány szerinti katalizátor legalább egy, a cériumtól eltérő további ritkaföldfém elemet tartalmaz. Előnyösen, ha a katalizátorban alkalmazott ritkaföldfémek egyike cérium, a cériumot olyan mólarányban biztosítjuk, amely



kevesebb, mint a katalizátorban jelenlévő összes többi ritkaföldfém elem mennyisége. Még előnyösebben azonban lényegében cérium nincs jelen a katalizátorban. A „lényegében cériummentes” azt jelenti, hogy a cérium kevesebb, mint 33 atom%-át teszi ki a ritkaföldfém komponenseknek, előnyösen kevesebb, mint 20 atom%-át, és legelőnyösebben kevesebb, mint 10 atom%-át.

A jelen találmány szerinti katalizátorhoz a ritkaföldfém anyag előnyösebben lantanon, neodímiumon, prazeodímiumon, vagy ezek keverékén alapul. Legelőnyösebben a katalizátorban alkalmazott ritkaföldfémek legalább egyike lantán. Továbbá, a jelen találmány szerinti VCM eljárás etiléntartalmú betáplálásához a katalizátor lényegében vasat és rezet nem tartalmaz. Általánosan, az olyan anyagok jelenléte, amelyek oxidációra-redukcióra (redox) alkalmasak, a katalizátorhoz előnytelenek. A katalizátort tekintve előnyös az is, ha olyan további átmeneti fémektől mentes, amelyek egy vagy több stabil oxidációs állapottal rendelkeznek. Például a mangán egy olyan további átmeneti fém, amelyet előnyösen kizárunk a katalizátorból. A „lényegében mentes” kifejezés jelentése, hogy a ritkaföldfém elem atomaránya a redox fémhez viszonyítva a katalizátorban nagyobb, mint 1, előnyösen nagyobb, mint 10, előnyösebben nagyobb, mint 15, és legelőnyösebben nagyobb, mint 50.

Amint a fentiekben említettük, a katalizátor egy inert hordozóra is felvihető. Előnyösen inert hordozók az alumínium-oxid, szilikagél, szilícium-oxid-alumínium-oxid, szilícium-oxid-magnézium-oxid, bauxit, magnézium-oxid, szilícium-karbid, titán-oxid, cirkónium-oxid, cirkónium-szilikát és ezek együttese. Azonban a legelőnyösebb megvalósítási mód szerint a hordozó nem zeolit. Amennyiben inert hordozót alkalmazunk, a katalizátor ritkaföldfém komponense rendszerint 3-85 tömeg%-át teszi ki a katalizátor és hordozó össztömegének. A katalizátor a technika állásából már ismert mód-



szerek szerint vihető fel a hordozóra.

Más elemek bevitele a katalizátorba szintén előnyös lehet, mind a porózus, mind a hordozós forma esetén. Például előnyös elemi formában lévő adalékanyagok az alkáliföldfémek, bór, foszfor, kén, szilícium, germánium, titán, cirkónium, hafnium, alumínium, és ezek együttese. Ezek az elemek a készítmény katalitikus működésének megváltoztatására lehetnek jelen, vagy az anyag mechanikai tulajdonságainak (például a kopási ellenállás) javítására.

Mielőtt a jelen találmány szerinti VCM eljárás megvalósításához az etiléntartalmú betáplálást, az oxigénforrást és a klórforrást a reaktorban elegyítenénk, a katalizátor készítmény szempontjából előnyös, hogy legalább egy ritkaföldfém elem sóját tartalmazza, azzal a megkötéssel, hogy a katalizátor lényegében vastól és réztől mentes, és azzal a további megkötéssel, hogy amennyiben cériumot alkalmazunk, a katalizátor további, legalább egy cériumtól eltérő ritkaföldfém elemet tartalmaz. A ritkaföldfém elem legalább egy sóját előnyösen a ritkaföldfém-oxikloridokból, ritkaföldfém-kloridokból, ritkaföldfém-oxidokból és ezek együtteseik közül választjuk meg, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben cériumot alkalmazunk, a katalizátor további, legalább egy cériumtól eltérő ritkaföldfém elemet tartalmaz. Előnyösebben, a só egy MOCl általános képletű ritkaföldfém-oxikloridot tartalmaz, amelyben M jelentése legalább egy ritkaföldfém elem, amelyet a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, európium, tulium, lutécium, vagy ezek keverékei közül választunk meg, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, legalább egy további, a cériumtól eltérő ritkaföldfém elem szintén jelen van. Legelőnyösebben a só porózus tömbi fázisú lantán-oxiklorid (LaOCl) anyag. Amint a fentiekben említettük, ez az anyag előnyösen nem megy át teljes átalakuláson (például töredezésen),



amikor az eljárásban *in situ* klórozzuk, és azzal a további előnyös tulajdonsággal rendelkezik, hogy vízzoldhatóvá válik az eljárásban egy adott alkalmazási idő után (a LaOCl kezdetben vízben oldhatatlan), így amennyiben a használt katalizátort el kell távolítani a fluidizált ágyas, állóágyas reaktorból vagy más készülékből vagy tartályból, ez megtehető egy erős vízszugár, vagy hagyományos munkaigényes mechanikai módszerek alkalmazása nélkül oly módon, hogy az elhasznált katalizátort egyszerűen víz segítségével kimoszuk a reaktorból.

Amennyiben a só ritkaföldfém-oxiklorid (MOCl), a BET fajlagos felülete rendszerint legalább $12 \text{ m}^2/\text{g}$, előnyösen legalább $15 \text{ m}^2/\text{g}$, előnyösebben legalább $20 \text{ m}^2/\text{g}$, és legelőnyösebben legalább $30 \text{ m}^2/\text{g}$. A BET fajlagos felület általában kisebb, mint $200 \text{ m}^2/\text{g}$. A fenti mérésekhez a nitrogén adszorpció izotermát mértük meg 77 K hőmérsékleten, és a fajlagos felületet az izotermákból határoztuk meg a BET módszer alkalmazásával (Brunauer, S., Emmett, P.H. és Teller, E.: J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)). Megjegyezzük továbbá, hogy az MOCl fázisok jellemző röntgendiffrakciós (XRD) spektrummal rendelkeznek, amely megkülönböztethető az MCl_3 fázisokétól.

Amint az előzőekben többször rámutattunk, szintén lehetséges ritkaföldfémek („M”) keverékeinek jelenléte az MOCl készítményben. Például az M keveréke lehet legalább két olyan ritkaföldfémnek, amelyet a lantán, cérium, neodímium, praeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, európium, tulium és lutécium, közül választunk meg. Hasonló módon különböző MOCl készítmények keverékei szintén lehetségesek, amelyben M eltérő az egyes MOCl készítményekben a keverékben.

Amint az etiléntartalmú betáplálást, az oxigénforrást és a klórforrást elegyítjük a reaktorban, a katalizátor *in situ* alakul ki legalább egy ritkaföld-



fém elem sójából. Habár ez a jellemző nem korlátozza a találmány szerinti eljárást vagy készítményt semmilyen módon, úgy gondoljuk, hogy az *in situ* kialakított katalizátor a ritkaföldfém komponens kloridját tartalmazza. Az ilyen kloridra példa az MCl_3 általános képletű vegyület, amelyben M jelente egy ritkaföldfém komponens, amelyet a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, európium, tulium, lutécium és ezek keverékei közül választunk meg, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, a katalizátor további, legalább egy cériumtól eltérő ritkaföldfém elemet tartalmaz. Rendszerint amennyiben a só egy ritkaföldfém-klorid (MCl_3), annak BET fajlagos felülete legalább $5 \text{ m}^2/\text{g}$, előnyösen legalább $10 \text{ m}^2/\text{g}$, előnyösebben legalább $15 \text{ m}^2/\text{g}$, előnyösebben legalább $20 \text{ m}^2/\text{g}$, és legelőnyösebben legalább $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

Az oxiklórozás hagyományos módon két klóratom oxidatív hozzáadását jelenti az etilénhez sósavból, vagy más, redukált klórforrásból. Ezen kémiai folyamathoz megfelelő katalizátorokat Deacon katalizátorokként csoportosították [Olah, G.A., Molnar A.: Hydrocarbon Chemistry, John Wiley & Sons (New York, 1995), 226. old.]. A Deacon-féle kémiai folyamat a Deacon reakcióra vonatkozik, a HCl oxidálására, amely során elemi klór és víz keletkezik.

A jelen találmány korlátozása nélkül, az alábbiakban ismertetettek szerint, az oxiklórozással ellentétben a fentiekben ismertetett előnyös eljárás és katalizátor oxidehidro-klórozási reakcióban használható fel etántartalmú és etiléntartalmú áramok átalakítására nagy szelektivitással VCM terméké. Az oxidehidro-klórozás szénhidrogén átalakítási reakció (oxigén és klór forrás felhasználásával) klórozott szénhidrogénné, amelyben a szénatomok vagy megtartják eredeti vegyértékállapotukat, vagy vegyértékállapotuk csökken (azaz az sp^3 konfigurációjú szénatomok sp^3 konfigurációjúak maradnak



vagy sp^2 konfigurációjú szénatomokká alakulnak át, és az sp^2 konfigurációjú szénatomok sp^2 konfigurációjúak maradnak vagy sp konfigurációjúakká alakulnak). Ez különbözik az oxiklórozás hagyományos definíciójától, ahol az etilén 1,2-diklóretánná alakul a szénatom vegyértékállapotának növekedése mellett (azaz az sp^2 konfigurációjú szénatomok sp^3 konfigurációjú szénatomokká alakulnak).

Az itt leírtak fényében a technika állásában jártas szakember kétségtelenül más alternatív módszereket is felismer a jelen találmány szerinti készítmények előállítására. A jelenleg előnyösnek vélt eljárás azonban a ritkaföldfém-oxikloridot ($MOCl$) tartalmazó készítmény kialakítására a következő lépéseket tartalmazza: (a) egy oldat előállítását a ritkaföldfém elem vagy elemek kloridsójából egy olyan oldószerben, amely vizet, alkoholt vagy ezek keverékeit tartalmazza; (b) egy nitrogéntartalmú bázis adagolását egy csapadék kialakítására; és (c) a csapadék összegyűjtését, szárítását és kalcinálását a $MOCl$ anyag előállítására. A nitrogéntartalmú bázist rendszerint a következők közül választjuk meg: ammónium-hidroxid, alkil-amin, aril-amin, arilalkil-amin, alkil-ammóniumhidroxid, aril-ammóniumhidroxid, arilalkil-ammóniumhidroxid, és ezek keverékei közül. A nitrogéntartalmú bázis egy nitrogéntartalmú bázis és más, nitrogént nem tartalmazó bázis keverékeként is biztosítható. Előnyösen a nitrogéntartalmú bázis tetraalkil-ammóniumhidroxid. Az (a) lépésben az oldószer előnyös víz. A katalízisben alkalmazható készítmény szárítása bármilyen módon elvégezhető, például porlasztásos szárítással, gázárammal öblített kemencében történő szárítással és más ismert módszerekkel. A jelenleg előnyös fluidizált ágyas működtetéshez a porlasztásos szárítással szárított katalizátor előnyös.

Az egyik jelenleg előnyösnek vélt eljárás a ritkaföldfém-klorid (MCl_3) tartalmú katalizátor készítmény kialakítására a következő lépéseket tartalmazza: (a) egy oldat előállítását a ritkaföldfém elemet vagy elemeket tartal-



mazó kloridból egy olyan oldószerben, amely vizet, alkoholt, vagy ezek keverékét tartalmazza; (b) egy nitrogéntartalmú bázis adagolását a csapadék kialakítására; (c) a csapadék összegyűjtését, szárítását és kalcinálását; és (d) a kalcinált csapadék érintkeztetését egy klórforrással. Például ezen eljárás egyik alkalmazása lenne (az illusztráláshoz lantánt használva) a LaCl_3 oldat lecsapátása egy nitrogéntartalmú bázissal, megszáritása és behelyezése a reaktorba, 400 °C-ra hevítése a reaktorban a kalcinálás végrehajtására, majd ezután a kalcinált csapadék érintkeztetése egy klórforrással a katalizátor készítmény *in situ* kialakítására a reaktorban.

PÉLDÁK

A találmányt a következő példák ismertetésével részletezzük, amelyek pusztán példaértékűnek tekintendők.

1. példa

A vinil-klorid előállításának bemutatására egy etiléntartalmú áramból egy porózus, hőálló készítményt állítottunk elő, amely lantánt tartalmaz. A LaCl_3 vizes oldatát állítottuk elő egy rész, a kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-klorid feloldásával (beszerezhető a J. T. Baker Chemical Company-tól) 8 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid (a Fisher Scientific cégtől beszerezve, az ACS specifikációnak megfelelő) keverés közbeni semleges pH-értékig történő hozzácsepegtetésével (univerzális pH-papírral ellenőrizve) gél képződött. A keveréket centrifugáltuk, majd az oldatot a szilárd anyagról dekantáltuk. Hozzávetőlegesen 150 ml ionmentesített vizet adagoltunk, és a gél a szilárd anyag diszpergálásához intenzíven kevertettük. A kapott oldatot centrifugáltuk és az oldatot dekantáltuk. Ezt a mosási lépést két további alkalommal ismételtük. Az összegyűjtött mosott gél 2 órán át 120 °C-on megszáritottuk és ezt követően 550 °C-on 4 órán át levegőben kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk, amely során a további teszteléshez megfelelő szemcse-



méretet kaptunk. Az eljárással olyan szilárd anyagot kaptunk, amelynek röntgendiffrakciós spektruma megegyezik az LaOCl vegyületével.

A szemcséket egy tiszta nikkel (ötvözet 200) reaktorba helyeztük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl , O_2 és inert gáz (hélium és argon keverék) táplálható be a reaktorba. Az argongázt belső standardként alkalmaztuk a reaktor betáplálásának és a kijövő gáz gázkromatográfiás elemzéséhez. A tartózkodási időt úgy számítottuk, hogy a katalizátor térfogatát osztottuk a standard körülmények közötti áramlási sebességgel. A betáplálási sebességek moláris mennyiségek. A reaktorrendszerbe közvetlenül etántartalmú áramot tápláltunk be, amelynek sztöchiometrikus összetétele 1 mól etán, 1 mól HCl és 1 mól oxigén. Ez kiegyensúlyozott sztöchiometriát biztosít a VCM előállítására etilénből.

Az alábbi 1. táblázatban a reaktor kísérletek eredményeit mutatjuk be ezen készítmény alkalmazásával.

Az 1. táblázat 1. oszlopában nagy vinil-klorid szelektivitás látható, amikor a katalizátorrendszerre etilént táplálunk be oxidáló körülmények között HCl jelenlétében. Az összetételben hélium van annak utánzására, amikor a reaktort oxidáló gázként levegővel működtetjük.

Az 1. táblázat 2. oszlopában nagy vinil-klorid szelektivitás látható, amikor a katalizátorrendszerre etilént táplálunk be oxidáló körülmények között HCl jelenlétében. Az összetétel ez esetben üzemanyagban gazdag a gyúlékonyság miatti korlátok elkerülésére, és héliumot nem tartalmaz.

Az 1. táblázat 3. oszlopában nagy vinil-klorid és etilén szelektivitás látható, amikor a katalizátorrendszerre etánt táplálunk be oxidáló körülmények között HCl jelenlétében. Az összetétel azt utánozza, amikor a reaktort oxidáló gázként levegővel működtetjük. Etilén nincs jelen a betáplálásban. A reaktorban jelenlévő etilén az etán parciális oxidációjának terméke.

Az 1. táblázat 4. oszlopa azokat az eredményeket mutatja, amelyeket



etán és etilén együttes betáplálásával kapunk. A reaktort oly módon működtetjük, hogy a reaktorba belépő etilén mennyisége egyenlő a reaktorból kilépő etilén mennyiségével. Ilyen módon működtetve az etilén inert hígítóanyagként jelenik meg, és csak az etán alakul át. Az eredmények nagy vinil-klorid és 1,2-diklóretán hozamot mutatnak. Az argont belső standardként alkalmazzuk annak biztosítására, hogy a reaktorba lépő etilénáram és a reaktort elhagyó etilénáram egyenlő. Az etilén és az argon integrált kromatográfiás csúcsainak aránya azonos a reaktor betáplálásban és a termékáramban. Ily módon az etilén recirkuláltatását szimuláljuk a reaktorban.

1. táblázat

Betáplálási molarányok				
C ₂ H ₄	2	3,7	0	3
C ₂ H ₆	0	0	1	2
HCl	2	2	1	2,5
O ₂	1	1	1	1
Inert anyagok	6,8	0	4	0
T (°C)	401	400	401	419
Tartózkodási idő (s)	12,3	5,0	21,8	12,4
O ₂ konverzió (%)	47,3	53,7	54,8	93,9
Szelektivitás (%)				
C ₂ H ₄	---	---	44,7	---
C ₂ H ₄ Cl ₂	10,7	14,0	0,1	12,8
VCM	76,6	78,1	34,5	68,5

2. példa

A készítmény alkalmazásának további demonstrálására etilént oxidatívén alakítunk át vinil-kloriddá különböző klórforrások felhasználásával. LaCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy a kereskedelmi forgalom-



ban beszerezhető hidratált lantán-kloridból egy részt oldottunk fel (az Avocado Research Chemicals Ltd. cégtől beszerezve) 6,6 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gyors adagolásával keverés közben gél kialakulását értük el. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez leszűrtük. Az összegyűjtött gél 120 °C-on megszáritottuk, mielőtt 550 °C-on 4 órán át levegőben kalcináltuk volna. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkel (öt-vözet 200) reaktorba helyeztük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, HCl, oxigén, 1,2-diklóretán, szén-tetraklorid és hélium táplálható be a reaktorba. A tartózkodási időt oly módon számítottuk, hogy a katalizátor térfogatát osztottuk a betáplálási sebességgel standard hőmérsékleten és nyomáson. A betáplálási sebességek moláris mennyiségek. A készítményt 400 °C-ra hevítettük és 1 : 1 : 3 arányú HCl : O₂ : He keverékkel kezeltük 2 órán keresztül a művelet megkezdése előtt.

Az előállított készítményt vinil-klorid előállításában alkalmaztuk etilén, egy klórforrás és oxigén betáplálásával 400 °C hőmérsékleten. Az alábbi táblázat a 82. és 163. óra közötti üzemelési időknél kapott eredményeket mutatja különböző klórforrások felhasználásával. A klórt HCl, szén-tetraklorid és 1,2-diklóretán formájában tápláltuk be. A VCM jelölés vinil-kloridot jelent. A tartózkodási időt oly módon számítottuk, hogy a katalizátor térfogatát osztottuk az áramlási sebességgel standard hőmérsékleti és nyomás körülmények között. A reaktorokat a kilépési pontnál környezeti nyomáson működtettük. Mind az etilént, mind az 1,2-diklóretánt C₂ vegyületként vesszük figyelembe.



2. táblázat

Betáplálási molarányok				
C ₂ H ₄	2,0	2,0	2,0	2,0
C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0
CCl ₄	0,5	0,5	0,0	0,0
C ₂ H ₄ Cl ₂	0,0	0,0	1,8	0,0
HCl	0,0	0,0	0,0	1,9
O ₂	1,0	1,0	1,0	1,0
He + Ar	8,9	9,0	8,9	6,7
T (°C)	400	399	401	400
Tartózkodási idő (s)	8,0	4,0	8,6	4,9
Frakcionális konverziók (%)				
C ₂ H ₄	40,4	27,0	18,7	20,1
C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0
CCl ₄	94,8	78,4	0,0	0,0
C ₂ H ₄ Cl ₂	0,0	0,0	98,3	0,0
HCl	0,0	0,0	0,0	44,7
O ₂	68,8	42,0	55,2	37,8
Szelektivitások az átalakult C₂ molekulákra számítva				
VCM	59,6	56,4	86,0	78,5
C ₂ H ₄ Cl ₂	14,8	30,7	0,0	2,2
C ₂ H ₃ Cl	0,6	0,4	0,2	1,6

Ezek az adatok azt mutatják, hogy különböző klórforrások alkalmazhatók a vinil vegyület oxidatív előállításában. Szén-tetraklorid, 1,2-diklóretán és HCl alkalmazásával minden esetben vinil-kloridot állítunk elő elsődleges termékként.

3. példa

LaCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantan-kloridot (az Avocado



Research Chemicals, Ltd. cégtől beszerezve) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú oldatának gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél képződött, a végső pH-érték 8,85. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez leszűrtük. Az összegyűjtött anyagot levegőben 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkel (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert (hélium és argon keveréke) táplálható a reaktorba.

A 3. táblázatban azon adatokat mutatjuk be, amelyeknél a reaktor betáplálásokat úgy állítottuk be, hogy a reaktorba belépő etilén áram (mól/min) és a reaktorból kilépő etilén áram lényegében azonos volt. Ugyanígy a reaktor áramokat úgy állítottuk be, hogy a reaktorba belépő és onnan kilépő HCl áramok lényegében azonosak. Az oxigénátalakulást úgy állítottuk be, hogy kissé a teljes átalakulás alatti legyen, a katalizátor aktivitásának megfigyeléséhez. Ilyen működtetés mellett az elfogyasztott betáplálások az etán, oxigén és klór. Az etilén és a HCl úgy jelenik meg, amely sem nem keletkezik, sem el nem fogy. A tartózkodási időt úgy határoztuk meg, hogy a katalizátor térfogatát osztottuk az áramlási sebességgel standard hőmérsékleti és nyomás körülmények között. A példa további illusztrációját adja a klórgáz klórforráskénti alkalmazásának a vinil-klorid előállításában.



3. táblázat

Betáplálási molarányok	
C ₂ H ₄	2,1
C ₂ H ₆	4,5
Cl ₂	0,5
HCl	2,4
O ₂	1,0
He + Ar	7,4
T (°C)	400
Tartózkodási idő (s)	9,4
Frakcionális konverziók (%)	
C ₂ H ₄	1,8
C ₂ H ₆	27,3
Cl ₂	99,8
HCl	-1,4
O ₂	96,4
Szelektivitások (%)	
VCM	79,0
C ₂ H ₄ Cl ₂	7,2
C ₂ H ₅ Cl	1,7
CO _x	5,1
C ₂ H ₄	0,5

A leírásban ismertetett összes példánál a VCM vinil-kloridot jelent. A C₂H₄Cl₂ 1,2-diklóretánt jelent. A CO_x jelentése CO és CO₂ együttese.

4. példa

Az 1. példa szerinti katalizátor készítményt vizsgáltuk a hőmérséklet hatásának kimutatására a katalizátor működésére. Az eredményeket a 4. táblázatban mutatjuk be.



4. táblázat

A hőmérséklet hatása a lantán készítményre

Betáplálási molarányok			
C ₂ H ₄	1,9	1,9	1,9
C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0
Cl ₂	0,0	0,0	0,0
HCl	1,9	1,9	1,5
O ₂	1,0	1,0	1,0
He + Ar	6,6	6,6	7,1
T (°C)	349	399	450
Tartózkodási idő (s)	4,9	9,7	9,6
Frakcionális konverziók (%)			
C ₂ H ₄	8,2	33,0	35,2
C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0
Cl ₂			
HCl	7,5	36,0	46,5
O ₂	8,8	49,2	57,1
Szelektivitások (%)			
VCM	67,7	87,4	79,8
C ₂ H ₄ Cl ₂	2,5	0,2	0,8
C ₂ H ₅ Cl	28,1	1,3	0,4
CO _x	1,6	0,9	8,9

Az adatok azt mutatják, hogy a készítmény vinil-klorid előállítási képessége kismértékben változik a növekvő hőmérséklettel. Az alacsonyabb hőmérséklet csökkenti a sebességeket, azonban a szelektivitás csak jelentéktelen mértékben változik.

5-12. példa

Az 5-12. példa számos ritkaföldfém készítmény előállítását illusztrálja, amelyek mindegyike csak egyetlen ritkaföldfém anyagot tartalmaz. Ezen



készítmények teljesítményét illusztráló adatok az 5. táblázatban találhatók.

5. példa

LaCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető lantan-kloridot (az Aldrich Chemical Company cégtől beszerezve) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának kevertetés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot dekantáltuk a gélről, és kiöntöttük. A gél 6,66 rész ionmentesített vízben újra szuszpendáltattuk. A gél centrifugálással összegyűjtöttük. Az összegyűjtött gél 120 °C-on megszárítottuk, mielőtt 550 °C hőmérsékleten 4 órán át levegőben kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkal (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilént, etánt, HCl -ot, oxigént és inert gázt (hélium és argon keveréke) tápláltunk be a reaktorba. A röntgendiffrakciós felvétel azt mutatja, hogy az anyag LaOCl . A BET fajlagos felület 42,06 m^2/g . Ezen példára a teljesítmény adatok az 5. táblázatban láthatók.

6. példa

NdCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált neodímium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez leszűrtük. Az összegyűjtött gél 120 °C-on megszárítottuk az 550 °C-on 4 órán át levegőben végzett kalcinálást megelőzően. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkal (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reak-



tort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keverék) táplálható be a reaktorba. A röntgendiffrakciós felvétel azt mutatja, hogy az anyag NdOCl. A BET fajlagos felület $22,71 \text{ m}^2/\text{g}$. A példára vonatkozó teljesítmény adatok az 5. táblázatban találhatók.

7. példa

PrCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált prazeodímium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez leszűrtük. Az összegyűjtött gél 120 °C-on megszáritottuk az 550 °C-on 4 órán át levegőben végzett kalcinálást megelőzően. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkell (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keverék) táplálható be a reaktorba. A röntgendiffrakciós felvétel azt mutatja, hogy az anyag PrOCl . A BET fajlagos felület $21,37 \text{ m}^2/\text{g}$. A példára vonatkozó teljesítmény adatok az 5. táblázatban találhatók.

8. példa

SmCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált szamárium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez leszűrtük. Az összegyűjtött gél 120 °C-on megszáritottuk az 500 °C-on 4 órán át levegőben végzett kalcinálást megelőzően. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkell (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reak-



tort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keverék) táplálható be a reaktorba. A röntgendiffrakciós felvétel azt mutatja, hogy az anyag SmOCl. A BET fajlagos felület $30,09 \text{ m}^2/\text{g}$. A példára vonatkozó teljesítmény adatok az 5. táblázatban találhatók.

9. példa

HoCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált holmium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez leszűrtük. Az összegyűjtött gél 120 °C-on megszáritottuk az 500 °C-on 4 órán át levegőben végzett kalcinálást megelőzően. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkel (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keverék) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület $20,92 \text{ m}^2/\text{g}$. A példára vonatkozó teljesítmény adatok az 5. táblázatban találhatók.

10. példa

ErCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált erbium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez leszűrtük. Az összegyűjtött gél 120 °C-on megszáritottuk az 500 °C-on 4 órán át levegőben végzett kalcinálást megelőzően. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkel (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort



oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keverék) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület $19,80 \text{ m}^2/\text{g}$. A példára vonatkozó teljesítmény adatok az 5. táblázatban találhatók.

11. példa

YbCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált itterbium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez leszűrtük. Az összegyűjtött gél 120°C -on megszáritottuk az 500°C -on 4 órán át levegőben végzett kalcinálást megelőzően. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkelt (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keverék) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület $2,23 \text{ m}^2/\text{g}$. A példára vonatkozó teljesítmény adatok az 5. táblázatban találhatók.

12. példa

YCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált ittrium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez leszűrtük. Az összegyűjtött gél 120°C -on megszáritottuk az 500°C -on 4 órán át levegőben végzett kalcinálást megelőzően. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkelt (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hé-



lium és argon keverék) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület $29,72 \text{ m}^2/\text{g}$. A példára vonatkozó teljesítmény adatok az 5. táblázatban találhatók.

5. táblázat
Ritkaföldfém-oxiklorid készítmények alkalmazása
vinil-klorid előállítására

Példa	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Betáplálási molarányok								
C ₂ H ₄	3,6	4,2	3,7	3,6	3,6	3,6	4,2	3,6
HCl	2,0	2,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,3	2,0
O ₂	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
He + Ar	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
T (°C)	399	403	401	400	400	400	400	399
Tartózkodási idő (s)	8,7	21,3	11,4	17,6	17,7	22,8	23,1	21,3
Frakcionális konverziók (%)								
C ₂ H ₄	23,7	13,2	22,8	14,6	12,7	15,4	3,3	13,8
HCl	47,6	24,9	40,9	20,8	15,9	22,4	5,0	19,8
O ₂	58,8	59,4	55,0	53,4	48,1	48,8	21,2	47,8
Szelektivitások (%)								
VCM	75,3	74,4	74,2	61,0	33,3	44,0	6,1	35,0
C ₂ H ₄ Cl ₂	11,3	2,9	6,1	2,9	14,5	17,5	8,8	18,8
C ₂ H ₅ Cl	3,5	6,9	4,4	10,6	16,8	12,8	37,0	16,5
CO _x	4,8	11,8	9,7	22,4	33,8	23,1	26,4	27,5

Ezen adatok a tömbfázisú ritkaföldfém-tartalmú készítmények alkalmazhatóságát mutatják etiléntartalmú áramok átalakítására vinil-kloriddá.

13-17. példa

A 13-17. példa számos ritkaföldfém készítmény előállítását illusztrálja, amelyek egyenként ritkaföldfém anyagok keverékét tartalmazzák. A telje-



sítményüket illusztráló adatokat a 6. táblázatban mutatjuk be.

13. példa

LaCl_3 és NdCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (a Spectrum Quality Products cégtől beszerezve) és 0,67 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált neodímium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 13,33 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél képződött. Az oldat végső pH-értéke 8,96. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot dekantáltuk a gélről és kiöntöttük. Az összegyűjtött gél 80 °C-on megszáritottuk, mielőtt levegőben 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkel (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület 21,40 m²/g. A példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 6. táblázatban mutatjuk be.

14. példa

LaCl_3 és SmCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (a Spectrum Quality Products cégtől beszerezve) és 0,67 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált szamárium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 13,33 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél képződött. Az oldat végső pH-értéke 8,96. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot dekantáltuk a gélről és kiöntöttük. Az összegyűjtött gél 80 °C-on megszáritottuk, mielőtt levegőben 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk.



A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkel (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület $21,01 \text{ m}^2/\text{g}$. A példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 6. táblázatban mutatjuk be.

15. példa

LaCl_3 és YCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (a Spectrum Quality Products cégtől beszerezve) és 0,52 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált ittrium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 13,33 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél képződött. Az oldat végső pH-értéke 8,96. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot dekantáltuk a gélről és kiöntöttük. Az összegyűjtött gél 80 °C-on megszárítottuk, mielőtt levegőben 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkel (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület $20,98 \text{ m}^2/\text{g}$. A példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 6. táblázatban mutatjuk be.

16. példa

LaCl_3 és HoCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (a Spectrum Quality Products cégtől beszerezve) és egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált holmium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 13,33 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a



Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél képződött. Az oldat végső pH-értéke 8,64. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot dekantáltuk a gélről és kiöntöttük. Az összegyűjtött gél 80 °C-on megszáritottuk, mielőtt levegőben 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkell (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület 19,68 m²/g. A példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 6. táblázatban mutatjuk be.

17. példa

LaCl₃ és YbCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantan-kloridot (a Spectrum Quality Products cégtől beszerezve) és 0,75 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált itterbium-kloridot (Alfa Aesar) oldottunk fel 13,33 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú oldatának keverés melletti gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél képződött. Az oldat végső pH-értéke 9,10. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot dekantáltuk a gélről és kiöntöttük. Az összegyűjtött gél 80 °C-on megszáritottuk, mielőtt levegőben 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkell (ötvözet 200) reaktorba töltöttük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület 20,98 m²/g. A példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 6. táblázatban mutatjuk be.



6. táblázat

Két ritkaföldfém anyagot tartalmazó készítmények működése

Példa	13.	14.	15.	16.	17.
Betáplálási molarányok					
C ₂ H ₄	3,7	3,6	3,6	3,6	3,6
HCl	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
O ₂	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
He + Ar	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
T (°C)	401	401	400	399	400
Tartózkodási idő (s)	3,7	15,7	13,7	16,9	20,6
Frakcionális konverziók (%)					
C ₂ H ₄	16,8	11,3	12,5	12,4	9,2
HCl	36,0	13,1	18,1	11,9	15,9
O ₂	45,9	47,2	52,2	47,1	38,7
Szelektivitások (%)					
VCM	75,8	51,0	51,4	28,9	11,1
C ₂ H ₄ Cl ₂	9,7	7,5	12,4	14,5	20,6
C ₂ H ₅ Cl	4,1	11,8	8,9	17,0	23,8
CO _x	6,9	27,5	25,8	38,9	43,8

Ezen adatok a ritkaföldfém anyagok keverékeit tartalmazó tömbi fázisú ritkaföldfém-tartalmú készítmények további alkalmazhatóságát mutatják az etiléntartalmú áramok átalakítására vinil-kloriddá.

18-25. példa

A 18-25. példák ritkaföldfém anyagokat tartalmazó készítmények más adalékanyagok jelenlétében.

18. példa

LaCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (az Aldrich Chemical Company cégtől beszerezve) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített



vízben. 0,48 rész ammónium-hidroxidot (Fisher Scientific) adagoltunk 0,35 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető CeO_2 porhoz (Rhone-Poulenc). A lantánt és cériumot tartalmazó keverékeket a gél kialakításához keverés közben egymáshoz adagoltuk. A kapott gél, amely a keveréket tartalmazza, leszűrtük, és az összegyűjtött szilárd anyagot levegőben $550\text{ }^\circ\text{C}$ -on 4 órán át kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkell (ötvözet 200) reaktorba helyeztük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy az etilén, etán, HCl , oxigén és az inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 7. táblázatban mutatjuk be.

19. példa

Az 5. példa szerinti eljárással előállított lantántartalmú készítményt őröltünk meg egy mozsárban, és finom por formájára porítottuk. Az őrölt porból egy részt kevertünk össze 0,43 rész BaCl_2 porral, és tovább őröltük egy mozsár segítségével homogén keverék kialakítására. A lantán és báriumtartalmú keveréket darabokká préseltük. A darabokat $800\text{ }^\circ\text{C}$ -on levegőben 4 órán át kalcináltuk. A kapott anyagot egy tiszta nikkell (ötvözet 200) reaktorba helyeztük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl , oxigén és inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 7. táblázatban mutatjuk be.

20. példa

Szárított Grace Davison 57 típusú szilícium-oxidot szárítottunk $120\text{ }^\circ\text{C}$ -on 2 órán át. LaCl_3 telített vizes oldatát állítottuk elő kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridból. A szárított szilícium-oxidot a minimális nedvesedésig (incipient wetness) impregnáltuk a LaCl_3 -oldattal. Az impregnált szilícium-oxidot levegőben 2 napon át környezeti hőmérsékleten száradni hagytuk. Ezt követően $120\text{ }^\circ\text{C}$ -on 1 órán át tovább



szárítottuk. A kapott anyagot egy tiszta nikkell (ötvözet 200) reaktorba helyeztük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 7. táblázatban mutatjuk be.

21. példa

LaCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (a Spectrum Quality Products cégtől beszerezve) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés közbeni gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot a gélről dekantáltuk és kiöntöttük. A gél 12,5 rész acetonban (Fisher Scientific) újra szuszpendáltattuk, centrifugáltuk, és a folyadékot dekantáltuk és eldobtuk. Az acetonos mosási lépést négy további alkalommal ismételtük 8,3 rész aceton felhasználásával. A gél 12,5 rész acetonban újra szuszpendáltattuk, és 1,15 rész hexametil-diszilazánt (az Aldrich Chemical Company cégtől beszerezve) adagoltunk hozzá és az oldatot 1 órán át kevertettük. A keveréket a gél összegyűjtésére centrifugáltuk. Az összegyűjtött gél levegőben környezeti hőmérsékleten szárítottuk, mielőtt 550°C -on levegőben 4 órán át kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkell (ötvözet 200) reaktorba helyeztük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl, oxigén és inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. A BET fajlagos felület $58,82 \text{ m}^2/\text{g}$. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 7. táblázatban mutatjuk be.

22. példa

LaCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (Alfa Aesar) és



0,043 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető HfCl_4 -ot (az Acros Organics cégtől beszerezve) oldottunk fel 10 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés közbeni gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot a gélről dekantáltuk és eldobtuk. Az összegyűjtött gél 80 °C-on egy éjszakán át szárítottuk, mielőtt 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 7. táblázatban mutatjuk be.

23. példa

LaCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (Alfa Aesar) és 0,086 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető HfCl_4 -ot (az Acros Organics cégtől beszerezve) oldottunk fel 10 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés közbeni gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot a gélről dekantáltuk és eldobtuk. Az összegyűjtött gél 80 °C-on egy éjszakán át szárítottuk, mielőtt 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 7. táblázatban mutatjuk be.

24. példa

LaCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (Alfa Aesar) és 0,043 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető ZrOCl_2 -ot (az Acros Organics cégtől beszerezve) oldottunk fel 10 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés közbeni gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől besze-



rezve) gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. A gélt 6,67 rész ionmentesített vízben újra szuszpendáltuk, majd centrifugáltuk. Az oldatot dekantáltuk és eldobtuk. Az összegyűjtött gélt 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 7. táblázatban mutatjuk be.

25. példa

LaCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot oldottunk fel ionmentesített vízben 2,16 mól/l koncentrációjú oldat előállítására. Kereskedelmi cirkónium-oxidot (az Engelhard cégtől beszerezve) szárítottunk 350 °C-on egy éjszakán át. Egy rész cirkónium-oxidot impregnáltunk 0,4 rész LaCl_3 -oldattal. A mintát levegőben szobahőmérsékleten megszáritottuk, majd 550 °C-on levegőben 4 órán át kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szitált szemcséket egy tiszta nikkel (ötvözet 200) reaktorba helyeztük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy etilén, etán, HCl , oxigén és inert gáz (hélium és argon keveréke) táplálható be a reaktorba. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 7. táblázatban mutatjuk be.



7. táblázat

Ritkaföldfém készítmények további komponensekkel

Példa	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.
Betáplálási molarányok								
C ₂ H ₄	3,7	3,6	3,7	3,7	3,7	3,7	3,6	3,7
HCl	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
O ₂	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
He + Ar	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
T (°C)	400	401	400	399	401	400	400	401
Tartózkodási idő (s)	4,8	20,3	6,7	3,6	7,9	7,8	12,8	16,7
Frakcionális konverziók (%)								
C ₂ H ₄	18,2	11,7	14,1	24,6	18,5	16,5	18,7	15,2
HCl	34,6	22,1	24,4	57,1	40,9	38,2	35,2	21,1
O ₂	55,6	33,2	48,0	52,0	50,3	47,4	50,9	56,4
Szelektivitások (%)								
VCM	64,5	54,6	53,6	56,0	76,4	71,8	73,2	55,1
C ₂ H ₄ Cl ₂	11,5	15,2	10,0	31,4	9,6	12,7	5,2	7,3
C ₂ H ₅ Cl	5,0	10,0	7,4	2,9	4,0	4,9	4,9	12,4
CO _x	10,8	18,6	26,6	6,0	7,6	8,8	13,6	24,1

Az adatok vinil-klorid előállítását mutatják etiléntartalmú áramokból lantán alapú katalizátorok felhasználásával, amelyek más elemeket tartalmaznak vagy hordozósak.

26-31. példa

A 26-31. példában néhány lehetséges változtatást mutatunk be a hasznos ritkaföldfém készítmények előállításának módosítására.

26. példa

LaCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (a Spectrum Quality Products cégtől beszerezve) oldottunk fel 10 rész ionmentesített vízben.



Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés közbeni gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) egy gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az oldatot a gélről dekantáltuk és eldobtuk. 0,61 rész benzil-trietil-ammónium-klorid ionmentesített vízben (az Aldrich Chemical Company cégtől beszerezve) telített oldatát állítottuk elő. Az oldatot a gélhez adtuk és összekevertük. Az összegyűjtött gél 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 8. táblázatban mutatjuk be. Ez a példa az adagolt ammónium-sók alkalmazását illusztrálja a ritkaföldfém készítmények előállításának megváltoztatására.

27. példa

LaCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (a Spectrum Quality Products cégtől beszerezve) oldottunk fel 10 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés közbeni gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) egy gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Egy rész jégcetet adagoltunk a gélhez és a gél újból feloldódott. Az oldathoz 26 rész acetont adagolásával csapadék képződött. Az oldatot dekantáltuk és a szilárd anyagot 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 8. táblázatban mutatjuk be. Ez a példa hasznos lantán készítmények előállítását mutatja klórtartalmú ritkaföldfém vegyületek karbonsavas adduktjainak bontásával.

28. példa

LaCl_3 vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (a Spectrum Quality Products cégtől beszerezve) oldottunk fel 10 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának keverés köz-



beni gyors adagolásával (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) egy gél keletkezett. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az összegyűjtött gél 3,33 rész ionmentesített vízben újra szuszpendáltattuk. Ezt követően 0,0311 rész foszforsav reagens (a Fisher Scientific cégtől beszerezve) adagolása nem okozott látható változást a szuszpendált gélben. A keveréket ismét centrifugáltuk és az oldatot dekantáltuk a foszfortartalmú gélről. Az összegyűjtött gél 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. A kalcinált szilárd anyag BET fajlagos felülete 33,05 m²/g. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 8. táblázatban mutatjuk be. Ez a példa a foszfort foszfátként tartalmazó ritkaföldfém készítmények előállítását mutatja.

29. példa

LaCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (az Acros Organics cégtől beszerezve) oldottunk fel 6,66 rész ionmentesített vízben. Egy oldatot állítottunk elő 0,95 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető DABCO vagy 1,4-diazabiciklo[2.2.2.]oktán (az ICN Pharmaceuticals cégtől vásárolt) feloldásával 2,6 rész ionmentesített vízben. A két oldat gyors összekeverése egy gél kialakulását eredményezte. A keveréket a szilárd anyag összegyűjtéséhez centrifugáltuk. Az összegyűjtött gél újra szuszpendáltattuk 6,67 rész ionmentesített vízben. A keveréket ismét centrifugáltuk és az oldatot a gélről dekantáltuk. Az összegyűjtött gél 4 órán át 550 °C-on kalcináltuk. A kalcinált szilárd anyag BET fajlagos felülete 38,77 m²/g. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 8. táblázatban mutatjuk be. Ez a példa egy alkil-amin alkalmazhatóságát mutatja a hasznos ritkaföldfém készítmény előállításában.

30. példa

LaCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedel-



mi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (az Acros Organics cégtől beszerezve) oldottunk fel 10 rész ionmentesített vízben. Ehhez az oldathoz 2,9 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető tetrametil-ammónium-hidroxidot (az Aldrich Chemical Company cégtől beszerezve) adagoltunk gyorsan keverés közben, amely során egy gél keletkezett. A keveréket centrifugáltuk és az oldatot dekantáltuk. Az összegyűjtött gél újra szuszpendáltattuk 6,67 rész ionmentesített vízben. A keveréket ismét centrifugáltuk és az oldatot a gélről dekantáltuk. Az összegyűjtött gél 4 órán át 550 °C-on kalcináltuk. A kalcinált szilárd anyag BET fajlagos felülete 80,35 m²/g. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 8. táblázatban mutatjuk be. Ez a példa egy alkil-ammónium-hidroxid alkalmazhatóságát mutatja egy hasznos ritkaföldfém készítmény előállításában.

31. példa

LaCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (az Avocado Research Chemicals, Ltd. cégtől beszerezve) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ehhez az oldathoz 1,63 rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető 5 n NaOH oldatot adagoltunk (Fisher Scientific) gyorsan, keverés közben, amely során egy gél keletkezett. A keveréket centrifugáltuk és az oldatot dekantáltuk. Az összegyűjtött gél 4 órán át 550 °C-on kalcináltuk. A kalcinált szilárd anyag BET fajlagos felülete 16,23 m²/g. Ezen példára vonatkozó teljesítmény adatokat a 8. táblázatban mutatjuk be. Ez a példa a nitrogént nem tartalmazó bázisok alkalmazhatóságát mutatja be katalitikusan értékes anyagok előállítására. Habár potenciálisan működőképesek, a tesztelt anyagok rosszabbnak mutatkoznak azoknál, amelyeket nitrogéntartalmú bázisok alkalmazásával állítottunk elő.



8. táblázat
További előállítási eljárások lantánt tartalmazó
készítmények előállítására

Példa	26.	27.	28.	29.	30.	31.
Betáplálási molarányok						
C ₂ H ₄	3,6	3,7	3,6	3,7	3,7	3,7
HCl	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
O ₂	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
He + Ar	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
T (°C)	401	400	400	399	400	401
Tartózkodási idő (s)	8,6	20,8	4,7	8,7	6,2	20,0
Frakcionális konverziók (%)						
C ₂ H ₄	18,8	8,7	15,6	17,4	21,0	9,3
HCl	35,8	7,7	20,0	41,5	48,4	22,3
O ₂	53,0	32,6	48,8	50,6	56,8	17,9
Szelektivitások (%)						
VCM	73,4	26,0	72,1	76,8	77,6	17,5
C ₂ H ₄ Cl ₂	8,7	11,9	7,1	7,3	7,8	46,2
C ₂ H ₅ Cl	3,5	22,7	5,6	4,2	2,9	25,6
CO _x	9,8	38,6	12,7	7,6	6,3	9,1

32. példa

A készítmény alkalmazhatóságának további bemutatására 1,2-diklór-etánt dehidroklóroztunk vinil-klorid előállítására a készítmény katalizátorkénti alkalmazásával. LaCl₃ vizes oldatát állítottuk elő oly módon, hogy egy rész kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidratált lantán-kloridot (az Avocado Research Chemicals Ltd. cégtől beszerezve) oldottunk fel 6,67 rész ionmentesített vízben. Ammónium-hidroxid 6 mól/l koncentrációjú vizes oldatának (hígított, ACS reagens, a Fisher Scientific cégtől beszerezve) gyors, keverés közbeni adagolásával egy gél keletkezett. A keveréket a szil-



lárd anyag összegyűjtéséhez szűrtük. Az összegyűjtött gélt 120 °C-on megszáritottuk, mielőtt levegőben 550 °C-on 4 órán át kalcináltuk. A kapott szilárd anyagot összetörtük és szitáltuk. A szilárd szemcséket egy tiszta nikkel (ötvözet 200) reaktorba helyeztük. A reaktort oly módon szereltük fel, hogy 1,2-diklóretán és hélium táplálható be a reaktorba. A tartózkodási időt oly módon számítottuk, hogy a katalizátor térfogatát osztottuk az áramlási sebességgel. A betáplálási sebességek moláris mennyiségek. A készítményt 400 °C-ra hevítettük, és 1 : 1 : 3 arányú HCl : O₂ : He keverékkel kezeltük 2 órán át a művelet megkezdése előtt. A reaktorrendszert etán- és etiléntartalmú betáplálásokkal működtettük vinil-klorid előállítására 134 órán át 400 °C hőmérsékleten. Ennél az időnél a betáplálás összetételét megváltoztattuk oly módon, hogy csak héliumot és 1,2-diklóretánt tartalmazott 5 : 1 arányban 400 °C hőmérsékleten. Az áramlást úgy állítottuk be, hogy 16,0 másodperc tartózkodási időt kaptunk. A termék analízise 99,98 % fölötti 1,2-diklóretán konverziót mutatott 99,11 % fölötti moláris vinil-klorid szelektivitás mellett. 4,6 óra üzemeltetési idő után a kísérletet befejeztük. Ekkor a termékáram analízise 99,29 % 1,2-diklóretán átalakulást mutatott 99,45 % fölötti vinil-klorid moláris szelektivitás mellett.

Más megvalósítási módok, amelyek a technika állásában jártas szakember számára nyilvánvalók, a jelen leírás körébe tartoznak, vagy az itt ismertetett találmány gyakorlatába tartoznak. Szándékunk szerint a specifikáció és példa csak példaértékűnek tekinthető, a találmány valódi körét és szellemét az alábbi igénypontokban mutatjuk be.



SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás vinil-klorid előállítására etilénből, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy

- (a) a reaktánsokat, beleértve az etilént, egy oxigénforrást és egy klórforrást egy reaktorban, amely egy katalizátort tartalmaz, egyesítjük olyan körülmények között, amelyek megfelelőek vinil-kloridot tartalmazó termékáram és etilén előállítására; a katalizátor egy vagy több ritkaföldfém anyagot tartalmaz, azzal a megkötéssel, hogy a katalizátor lényegében vas- és rézmentes és azzal a további megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, a katalizátor legalább egy további cériumtól eltérő ritkaföldfém elemet tartalmaz; és
- (b) az etilént a termékáramból visszacirkuláltatjuk az (a) lépésben történő felhasználásra.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor az MOCl vagy MCl_3 általános képletű készítmény, amelyben M jelentése ritkaföldfém elem, vagy ritkaföldfém elemek keveréke, amelyeket a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, európium, tulium és lutécium, közül választunk meg.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor MOCl általános képletű készítmény.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor készítmény BET fajlagos felülete legalább $12 \text{ m}^2/\text{g}$.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor készítmény BET fajlagos felülete legalább $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

6. A 2-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor készítményt a következő lépéseket tartalmazó



eljárással állítjuk elő:

- (a) a ritkaföldfém elem vagy elemek kloridsójából oldatot állítunk elő egy olyan oldószerben, amely vizet, alkoholt vagy ezek keverékét tartalmazza;
- (b) egy nitrogéntartalmú bázist adagolunk csapadék kialakítására; és
- (c) a csapadékot összegyűjtjük, szárítjuk és kalcináljuk az MOCl általános képletű készítmény előállítására.

7. A 2. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor készítmény MCl_3 általános képletű.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az MCl_3 általános képletű katalizátor készítmény BET fajlagos felülete legalább $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor készítmény BET fajlagos felülete legalább $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

10. A 7-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátort az alábbi lépéseket tartalmazó eljárással állítjuk elő:

- (a) a ritkaföldfém elem vagy elemek kloridsójából oldatot állítunk elő egy olyan oldószerben, amely vizet, alkoholt vagy ezek keverékét tartalmazza;
- (b) egy nitrogéntartalmú bázist adagolunk csapadék kialakítására;
- (c) a csapadékot összegyűjtjük, szárítjuk és kalcináljuk; és
- (d) a kalcinált csapadékot egy klórforrással érintkeztetjük.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a klórforrás egy gáz, és legalább egyet tartalmaz a következők közül: hidrogén-klorid; klór és labilis klóratomot tartalmazó klórozott szénhidrogén, és ezek keverékei.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a klórforrás egy gáz, és legalább egyet tartalmaz a következők közül: hidrogén-klorid; klór és labilis klóratomot tartalmazó klórozott szénhidrogén, és ezek keverékei.



l e m e z v e, hogy etánt is elegyítünk az etilénnel, oxigénforrással és a klórforrással a reaktorban.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a reaktorba belépő etilén percenkénti összes móljának mennyisége lényegében egyenlő a reaktort elhagyó etilén percenkénti összes móljának mennyiségével a termékáramban, és továbbá lényegében a reaktort elhagyó összes etilént visszacirkuláltatjuk.

14. A 12. vagy 13. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a termékáramban jelenlévő etánt szintén visszacirkuláltatjuk az eljárás (a) lépésében történő felhasználásra.

15. Az 1-14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a (b) lépésben a termékáramból a hidrogén-kloridot szintén visszacirkuláltatjuk az eljárás (a) lépésében történő felhasználásra.

16. Az 1-15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a termékáram szén-monoxidot tartalmaz, és a szén-monoxidot a termékáramból visszacirkuláltatjuk az eljárás (a) lépésében történő felhasználásra.

17. Az 1-16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy cérium lényegében nincs jelen a katalizátorban.

18. Az 1-17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor ritkaföldfém anyag komponense lantánon, neodímiumon, prazeodímiumon vagy ezekből egynek vagy többnek a keverékén alapul.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor ritkaföldfém anyag komponense lantánon alapul.

20. Az 1-19. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor egy porózus, tömbi fázisú katalizátor.

21. Az 1-20. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor egy porózus, tömbi fázisú katalizátor.



l e m e z v e, hogy a katalizátor továbbá egy elemet tartalmaz, amelyet az alkáliföldfémek, bór, foszfor, titán, cirkónium, hafnium, és ezek együtteseik közül választunk meg.

22. A 20. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a reaktorba bevitt katalizátor egy tömbi fázisú MOCl általános képletű só, amelyben M jelentése ritkaföldfém elem vagy ritkaföldfém elemek keveréke, amelyeket a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, eurórium, tulium és lutécium közül választunk meg.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a reaktorba bevitt katalizátor egy tömbi fázisú LaOCl katalizátor.

24. Az 1-23. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a reaktorban a hőmérsékletet 350 °C és 500 °C között tartjuk.

25. Egy MOCl általános képletű katalitikusan hasznos készítmény, amelyben M jelentése legalább egy ritkaföldfém elem, amelyet a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, eurórium, tulium és lutécium közül választunk meg, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, legalább egy további cériumtól eltérő ritkaföldfém elem szintén jelen van, és a katalizátor továbbá azzal jellemezhető, hogy BET fajlagos felülete legalább 12 m²/g.

26. A 25. igénypont szerinti készítmény, amelyben M legalább két ritkaföldfém elem keveréke, amelyeket a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, eurórium, tulium és lutécium közül választunk meg.

27. A 25. vagy 26. igénypont szerinti készítmény, azzal a megkötéssel, hogy a készítmény lényegében vas- és rézmentes.



28. A 25-27. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely inert hordozóra felvitt formában van.

29. A 25-28. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelyben a készítmény porózus tömbi fázisú anyag.

30. A 25-29. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelyben a készítmény BET fajlagos felülete legalább $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

31. A 25-30. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelyben a katalizátor készítmény LaOCl -ot tartalmaz.

32. A 25-31. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelyet a következő lépéseket tartalmazó eljárással állítunk elő:

- (a) a ritkaföldfém elem vagy elemek kloridsójának oldatát állítjuk elő egy oldószerben, amely vizet, alkoholt vagy ezek keverékét tartalmazza;
- (b) egy nitrogéntartalmú bázist adagolunk egy csapadék kialakítására; és
- (c) a csapadékot összegyűjtjük, szárítjuk és kalcináljuk az MOCl általános képletű készítmény előállítására.

33. Egy MCl_3 általános képletű katalitikusan hasznos készítmény, amelyben M jelentése legalább egy ritkaföldfém elem, amelyet a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, európium, tulium és lutécium közül választunk meg, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen, legalább egy további cériumtól eltérő ritkaföldfém elem szintén jelen van, és a katalizátor további jellemzője, hogy BET fajlagos felülete legalább $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

34. A 33. igénypont szerinti készítmény, amelyben M legalább két ritkaföldfém elem keveréke, amelyeket a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, európium, tulium és lutécium közül választunk meg.

35. A 33. vagy 34. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal



a megkötéssel, hogy a készítmény lényegében vas- és rézmentes.

36. A 33-35. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelyben a készítmény BET fajlagos felülete legalább $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

37. A 33-36. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelyben a katalizátor LaCl_3 -ot tartalmaz.

38. A 33-37. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, ahol a készítményt az alábbi lépéseket tartalmazó eljárással állítjuk elő:

- (a) a ritkaföldfém elem vagy elemek kloridsójának oldatát állítjuk elő egy oldószerben, amely vizet, alkoholt vagy ezek keverékét tartalmazza;
- (b) egy nitrogéntartalmú bázist adagolunk egy csapadék kialakítására;
- (c) a csapadékot összegyűjtjük, szárítjuk és kalcináljuk; és
- (d) a kalcinált csapadékot egy klórforrással érintkeztetjük.

39. A 38. igénypont szerinti készítmény, amelyben a klórforrás gázalapotú, és a HCl , Cl_2 , és ezek keverékei közül választjuk meg.

40. Eljárás az etil-klorid, 1,2-diklóretán és 1,1,2-triklóretán közül egyet vagy többet tartalmazó betáplálás katalitikus dehidroklórozására, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az eljárásban a 25-32. igénypontok bármelyike szerint definiált készítményt alkalmazzuk.

41. Eljárás az etil-klorid, 1,2-diklóretán, 1,1,2-triklóretán közül egyet vagy többet tartalmazó betáplálás katalitikus dehidroklórozására, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az eljárásban a 33-39. igénypontok bármelyike szerint definiált készítményt alkalmazzuk.

42. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az alkalmazott katalizátor az eljárásban alkalmazva egy időperiódus elteltével vízben oldható.

43. Eljárás vinil-klorid előállítására etilénből, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy etilént, egy oxigénforrást és egy klórforrást tartalmazó reaktánsokat elegyítünk egy reaktorban, amely egy katalizátort tartalmaz, olyan kö-



rülmények között, amelyek megfelelőek vinil-kloridot és etilént tartalmazó termékáram előállítására; a katalizátor egy vagy több ritkaföldfém anyagot tartalmaz, azzal a megkötéssel, hogy a katalizátor vastól és réztől lényegében mentes, és azzal a további megkötéssel, hogy amennyiben cérium van jelen a katalizátorban, a katalizátor legalább egy további cériumtól eltérő ritkaföldfém elemet tartalmaz.

44. A 43. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor egy MOCl vagy MCl_3 általános képletű készítmény, amelyben M jelentése egy ritkaföldfém elem vagy ritkaföldfém elemek keveréke, amelyeket a lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, diszprózium, szamárium, ittrium, gadolínium, erbium, itterbium, holmium, terbium, európium, tulium és lutécium közül választjuk meg.

45. A 44. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor készítmény MOCl általános képletű.

46. A 45. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor készítmény BET fajlagos felülete legalább $12 \text{ m}^2/\text{g}$.

47. A 44. vagy 45. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor készítményt az alábbi lépéseket tartalmazó eljárással állítjuk elő:

- (a) ritkaföldfém elem vagy elemek kloridsójából egy oldatot állítunk elő egy oldószerben, amely vizet, alkoholt vagy ezek keverékét tartalmazza;
- (b) egy nitrogéntartalmú bázist adagolunk csapadék kialakítására; és
- (c) a csapadékot összegyűjtjük, szárítjuk és kalcináljuk az MOCl általános képletű készítmény előállítására.

48. A 44. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor egy MCl_3 általános képletű készítmény.

49. A 48. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy



az MCl_3 általános képletű katalizátor készítmény BET fajlagos felülete legalább $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

50. A 48. vagy 49. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátort az alábbi lépéseket tartalmazó eljárással állítjuk elő:

- (a) a ritkaföldfém elem vagy elemek kloridsójából egy oldatot állítunk elő egy oldószerben, amely vizet, alkoholt vagy ezek keverékét tartalmazza;
- (b) egy nitrogéntartalmú bázist adagolunk csapadék kialakítására;
- (c) a csapadékot összegyűjtjük, szárítjuk és kalcináljuk; és
- (d) a kalcinált csapadékot egy klórforrással érintkeztetjük.

51. A 43-50. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a klórforrás egy gáz, és legalább egyet tartalmaz a következők közül: hidrogén-klorid, klórgáz, egy labilis klóratomot tartalmazó klórozott szénhidrogén, és ezek keverékei.

52. A 43-51. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy etánt is elegyítünk az etilénnel, oxigénforrással és klórforrással a reaktorban.

53. A 43-52. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a katalizátor ritkaföldfém anyag komponense lantanon, cériumon, neodímiumon, praeodímiumon, diszpróziumon, szamáriumon, ittriumon, gadolíniumon, erbiumon, itterbiumon, holmiumon, terbiumon, európiumon, tuliumon és lutéciumon, vagy ezek keverékén alapul.

Albani...
2003 FEBR 05

A meghatalmazott:


Dr. Vágyon József
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
Dr. Vágyon József
szabadalmi ügyvivő