



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12g,11/20

Zgłoszono: 30.11.1971 (P. 151846)

Pierwszeństwo: 02.12.1970 Stany
Zjednoczone
Ameryki

MKP B01j 11/20

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.05.1975

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij
N. V. Haga (Holandia)

Sposób wytwarzania katalizatora srebrowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora srebrowego.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku mają szczególnie zastosowanie przy otrzymywaniu tlenu etylenu przez bezpośrednie utlenianie etylenu za pomocą molekularnego tlenu.

Rezultat bezpośredniego utleniania etylenu do tlenu etylenu za pomocą molekularnego tlenu zależy od wielu zmiennych parametrów. Duże znaczenie ma przy tym skład katalizatora srebrowego. Okazało się, że wynalezione katalizatory srebrowe, badane w takich samych warunkach jak i katalizatory już znane, dawały lepsze wyniki.

Katalizator według wynalazku składa się z nośnika, na którym osadzone jest srebro w formie nieciągłej, tzn. w formie półkulistych cząstek o średnicy nieco mniejszej niż 1 mikron. Cząstki rozmieszczone są równomiernie i trwale na powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej nośnika. Średnice półkulistych cząstek są zmienne w granicach od 0,05 do 1 mikrona.

Cząstki znanych katalizatorów są nieregularne i większe. Średnice cząsteczek są zmienne w granicach od 2 do 4 mikronów.

Zawartość srebra w wynalezionych katalizatorach waha się zasadniczo w granicach od 2% do 15% wagowych, w szczególności w granicach od 3% do 14% wagowych, a zwłaszcza w granicach od 4% do 12% wagowych, zawartość wagowa srebra odnoszona jest do wagi katalizatora. Średnice

2

cząstek srebra osadzonych na nośniku mają średnice zmienne w granicach od 0,1 mikrona do 1 mikrona. Średnio średnice cząstek zmienne są w granicach od 0,15 do 0,75 mikrona. Szczególnie pożądane są cząstki o średnicach w zakresie od 0,15 do 0,5 mikrona, o przeciętnej średnicy około 0,3 mikrona.

Zwykle nośniki nadają się również do otrzymywania katalizatorów według wynalazku. Szczególnie dobre są jako nośniki tlenki krzemu i/lub glinu. Dobre rezultaty osiąga się z nośnikiem, który składa się głównie z alfa, tlenu glinu. Nośnik ten jest wytwarzany przez firmę amerykańską „Norton Company” i nazywa się „Alundum”.

Nośniki składające się głównie z alfa-tlenku glinu są szczególnie przydatne, ponieważ średnice porów mało różnią się między sobą. Mają one następujące własności: powierzchnia właściwa zmienia się w granicach od 0,03 m²/g do 1,0 m²/g, zasadniczo w granicach od 0,1 m²/g do 0,8 m²/g, wszerokość pozorną zmienia się w granicach od 42 do 56% objętościowych, zasadniczo w granicach od 46 do 52% objętościowych; przeciętna średnica porów zmienia się w granicach od 1 do 12 mikronów, zasadniczo w granicach od 1,5 do 10 mikronów. Udział procentowy porów o średnicach od 1,5 do 15 mikronów wynosi przynajmniej 70%; porowatość właściwa zmienia się w granicach od 0,2

do 0,3, a w szczególności w granicach od 0,22 do 0,28 cc/g.

Własności takie dają wiele możliwości zmian parametrów procesu bezpośredniego utleniania etylenu do tlenku etylenu przy użyciu tlenu molekularnego. W przypadku reaktora rurowego na przebieg procesu zasadniczy wpływ mogą mieć następujące wielkości: skład strumieni zasilających reaktor, objętościowe natężenie przepływu gazu na godzinę, temperatura, ciśnienie, rodzaj katalizatora, gęstość ułożenia katalizatora, długość i średnica złoża katalizatora.

W literaturze rzadko podawane są wszystkie szczegóły badań. Jednak po porównaniu wyników doświadczeń można przyjąć, że nie ma istotnych różnic lub też są różnice nieznaczne dotyczące nie opublikowanych warunków doświadczeń. Można również przyjąć, że w doświadczeniach tych zmieniano jeden lub najwyżej kilka warunków prowadzenia procesu.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania katalizatorów srebrnych, oraz otrzymywania pokryć srebrnych na powierzchniach ciał stałych. Wynaleziona metoda służyć może również do pokrywania powierzchni materiałów półprzewodnikowych cząsteczkowymi warstwami srebra. Tak pokryte materiały służyć mogą do otrzymywania obwodów elektrycznych mikroprądowych.

Metoda pokrywania powierzchni polega na tym, że powierzchnię, która ma być pokryta zanurza się najpierw w roztworze składającym się z jednej lub większej ilości soli srebrnych, kwasów organicznych, jednej lub większej ilości amin organicznych i amoniaku. Następnie z powierzchni przez podgrzewanie odparowuje się roztwór i sól srebrową (lub sole srebrowe) jest/są redukowane/redukowana. Nie ma większego znaczenia dla metody jako takiej to, że środkiem redukującym jest amina (są aminy).

Sole srebrne kwasów karboksylowych, które są szczególnie przydatne w wynalezionej metodzie są solami srebrnymi jedno i wielozasadowych kwasów organicznych o więcej niż 16 atomach węgla. Kwas węglowy (H_2CO_3) jest także zaliczany do tego typu związków. Szczególnie korzystne są sole srebrne jedno, dwu i trójzasadowych kwasów alifatyczno-aromatycznych i kwasów hydroksyorganicznych z liczbą atomów węgla do ośmiu. Są to np.: węglan srebra, mrówczan srebra, octan srebra, propionian srebra, szczawian srebra, malonian srebra, ftalan srebra, bursztynian srebra, laktonian srebra, cytrynian srebra, winian srebra.

Spośród wymienionych powyżej związków najczęściej używane są węglan srebra i szczawian srebra.

Roztwór powinien zawierać przynajmniej jedną organiczną aminę. Amoniak tworzy rozpuszczalne w wodzie kompleksy z solami srebra źle rozpuszczalnymi (za wyjątkiem szczawianu srebra). Nie nadaje się jednak do użycia w wynalezionej metodzie z powodu braku aminy organicznej. Powstają wtedy duże podłużne cząstki srebra, zamiast małych w przybliżeniu półkulistych cząstek srebra, których wymagane jest w metodzie według wynalazku. Przykładami amin or-

ganicznych, które tworzą rozpuszczalne kompleksy i służyć mogą prawdopodobnie jako środki redukcyjne są niższe alkilodwuaminy, w szczególności z 1 do 5 atomami węgla. Mogą to być też mieszaniny niższych alkilodwuamin z jedną lub kilkoma alkoholoaminami, które zawierają od 1 do 5 atomów węgla. Jedna lub więcej niższych alkilodwuamin osobno lub w mieszaninie z jedną lub kilkoma alkoholoaminami mogą być w tym wypadku połączone z amoniakiem.

Wyróżnia się następujące cztery grupy środków kompleksotwórczych: wicynalne alkilodwuaminy o 2 do 4 atomów węgla na przykład: etylenodwuamina, 1,2-dwuaminopropan, 1,2 i 2,3-dwuaminobutan i 1,2-dwuamino-2-metylopropan; mieszaniny wicynalnych alkoholoamin z 2 do 4 atomami węgla na przykład: etanoloamina, 1-aminohydroksypropan-2,2-aminohydropropan-1, 1-aminohydroksy-2-aminohydroksy-1 i 2-aminohydroksybutan-3 z wicynalnymi alkilodwuaminami o 2 do 4 atomach węgla; mieszaniny wicynalnych alkilodwuamin o 2 do 4 atomach węgla z amoniakiem; i mieszaniny wicynalnych alkoholoamin o 2 do 4 atomach węgla z amoniakiem. Te kompleksotwórcze środki są dodawane w stosunku od 0 do 10 moli na mol srebra.

Szczególnie korzystna jest mieszanina etylenoaminy z etanoloaminą. Jeżeli stosuje się wyłącznie etylenodwuaminę wtedy korzystnie jest dodawać w stosunku od 0,1 do 5,0, a w szczególności od 0,2 do 4,0 moli etylenoaminy na mol srebra. Zasadniczo stosuje się od 0,3 do 3,0, a w szczególności od 0,5 do 3,0 moli etylenodwuaminy na mol srebra.

Jeżeli etylenodwuaminę i etanoloaminę stosuje się razem, korzystne jest dodawać w stosunku od 0,1 do 3,0, w szczególności od 0,1 do 2,0 moli etylenodwuaminy i od 0,1 do 2,0 moli etanolaminy na 1 mol srebra. Zasadniczo stosuje się od 0,5 do 2,5, w szczególności od 0,5 do 1,5 moli etylenodwuaminy i od 0,3 do 1,0 moli etanoloaminy na mol srebra.

Mieszanina etylenodwuaminy i etanoloaminy jest szczególnie korzystna ze względu na to, że roztwory z dużą zawartością amoniaku są szkodliwe dla zdrowia.

Jeżeli stosuje się mieszaninę etylenodwuaminy lub etaloaminy z amoniakiem, pożądane jest dodanie przynajmniej 2 moli amoniaku na mol srebra, zasadniczo od 2 do 10, w szczególności od 2 do 4 moli amoniaku na mol srebra. Pożądane ilości etylenodwuaminy lub etanoloaminy zmieniają się w granicach od 0,1 do 2 moli, w szczególności od 0,2 do 1 mola na mol srebra.

Jako rozpuszczalnik poleca się wodę. Inne substancje, takie jak na przykład alkohole, alkohole wielowodorotlenowe ketony, z najwyżej sześcioma atomami w cząsteczce, mogą być również używane jako rozpuszczalniki.

Stężenie srebra w roztworze zmieniać się może w granicach: od 0,1% wagowego do maksimum, którym jest takie stężenie srebra w roztworze, że możliwe jest otrzymanie związku srebra i środka kompleksującego. Poleca się stosowanie roztworów, które zawierają od 0,5% wagowego do 45%

wagowych srebra. Szczególnie nadają się roztwory o stężeniu od 5% wagowych do 25% wagowych.

Pokrycie powierzchni roztworem srebra można wykonać metodami konwencjonalnymi. Powierzchnie zewnętrzne pokrywać można przez zanurzenie lub przez natryskiwanie. Powierzchnie wewnętrzne przedmiotów o skomplikowanej strukturze porów, jak np. nośniki katalizatorów pokrywać można przez nasycanie/impregnację. Pokrycie powierzchni wewnętrznych drobnych porów wymaga pełnego wypełnienia roztworem tych porów. W tym celu można użyć próżni, zanurzając uprzednio przedmiot w roztworze.

Powierzchnię zewnętrzną przedmiotu należy oczyścić od nadwyżek roztworu, które na niej pozostały. Można to uzyskać przez zlewanie (dekanację), przecedzanie, wytrząsanie.

Przedmioty, których powierzchnie zewnętrzne są zwilżane i impregnowane ogrzewa się do temperatury od 100°C do 375°C, zasadniczo do temperatury od 125°C do 325°C w szczególności do temperatury od 125°C do 275°C. Czas trwania ogrzewania powinien wystarczać do tego, aby spowodować rozkład osadu cząstek soli srebra. Czas trwania ogrze-

się ogrzewania odparowywany jest roztwór, a osad srebra tworzy się głównie w drugim okresie ogrzewania.

Jest bardzo pożądane, aby katalizatory z nośnikiem porowatym ogrzewać na powietrzu najpierw w ciągu 15 minut do 4 godzin w temperaturze od 100°C do 200°C i od 15 minut do 4 godzin w temperaturze od 175°C do 300°C.

10 Przykład I. (Wytwarzanie i własności katalizatorów). Zastosowano cztery katalizatory firmy Norton Company, mianowicie „Alundum” LA-956, LA-5556, LA-4118 i SA-101. Dalej do oznaczania nośnika podawane będą każdorazowo tylko symbole. Kilka ważnych własności dotyczących nośników będzie podanych w tabeli I (według informacji wytwórcy).

20 O znaczeniu różnych wielkości, i o zwykłych metodach ich określania podawane są wskazówki w podręcznikach katalizy, takich jak na przykład: Catalysis, Fundamental Principles edited by Paul H. Emmet, Volumes I and II, Reinhold Publishing Corporation, New York 1954 lub 1955.

Nośniki firmy Norton Corporation są rozpro-

Tabela I

nośnik	LA-956	LA-5556	LA-4118	SA-101
1	2	3	4	5
Powierzchnia właściwa m ² /g	0,17	0,24	0,35	0,06
Objętość właściwa porów cc/g	0,19	0,25	0,31	0,17—0,2
Średnie średnice porów mikronów	2,5	4,4	5,7	25
% porów o średnicy od 1,5 do 15 mikronów	79	81	47	—
% porów o średnicy od 2 do 40 mikronów	—	—	—	90
Porowatość pozorna (apparent porosity), %	40—44	48—49	—	38—47
% wagowy — tlenku glinu	99,3	99,3	93,5	90,4
% wagowy tlenku krzemu	0,4	0,4	5,3	8,5
% wagowy tlenków innych metali	0,3	0,3	1,2 (w tym 0,27 tlenku barw)	1,1

wania wynosi od 2 do 8 godzin. W niższych temperaturach rozkład soli srebra jest niedostateczny. Temperatura w czasie ogrzewania może się zmieniać. Mokry przedmiot ogrzewa się najpierw w ciągu 6 godzin w niskich temperaturach, na przykład w zakresie od 100°C do 200°C, a w szczególności w zakresie od 100°C do 175°C, następnie 6 godzin w wyższych temperaturach, na przykład w zakresie od 200°C do 325°C, a w szczególności w zakresie od 200°C do 300°C. W pierwszym okre-

60 65 dzane w różnych postaciach. Do naszych prób używaliśmy wyłącznie nośników w formie pustych cylindrów o wysokości równej średnicy zewnętrznej, równych 8,0 mm. Średnica wewnętrzna cylindra (średnica przestrzeni pustej) wynosiła 3 mm. Potrzebna ilość nośnika została zanurzona w roztworze srebrowym i aby uzyskać możliwe duże wypełnienie porów zastosowano próżnię. Nadwyżka roztworu srebrowego została usunięta przez odcedzenie. Następnie impregnowany nośnik był ogrze-

wany w piecu, w strumieniu gorącego powietrza. Roztwór srebrowy został odparowany i nastąpiła reakcja redukcji, tak, że na powierzchni zewnętrznej nośnika i na powierzchniach wewnętrznych porów pozostało tylko srebro.

Warunki, w których otrzymywano różne katalizatory podano w tabeli II. Tam gdzie podany został zakres temperatur chodzi o temperatury początkowe i końcowe zakresu wyższych temperatur ogrzewania.

Tabela II

Katalizator	Materiał nośnika	Roztwór srebrowy nr	Ogrzewanie przy impregnacji		Własności sporządzonego katalizatora	
			Temperatura °C	Czas godz.	Zawartość srebra w % wagowych	Średnica cząstek srebra w mikronach
1	2	3	4	5	6	7
Według wynalazku						
A	LA-956	1	100—275	4	6,1	0,2—0,4
B	LS-5556	1	100—275	4	7,8	0,1—0,3
C	SA-101	1	100—275	4	7,2	0,2—0,5
D1	LA-5556	2	250	4	3,1	0,1—0,5
D2	LA-5556	3	250	4	3,0	0,1—0,5
D3	LA-5556	4	250	4	3,6	0,1—0,5
D4	LA-5556	2	100—275	4	3,6	0,1—0,5
D5	LA-5556	3	100—275	4	3,8	0,1—0,5
D6	LA-5556	4	100—275	4	3,8	0,1—0,5
D7	LA-5556	2	250	4	5,3	0,1—0,5
D8	LA-5556	3	250	4	5,3	0,1—0,5
D9	LA-5556	4	250	4	5,6	0,1—0,5
D10	LA-5556	2	100—275	4	5,5	0,1—0,5
D11	LA-5556	3	100—275	4	5,1	0,1—0,5
D12	LA-5556	4	100—275	4	5,4	0,1—0,5
D13	LA-5556	2	250	4	7,1	0,1—0,5
D14	LA-5556	3	250	4	6,9	0,1—0,5
D15	LA-5556	4	250	4	6,8	0,1—0,5
D16	LA-5556	2	100—275	4	7,7	0,1—0,5
D17	LA-5556	3	100—275	4	7,1	0,1—0,5
D18	LA-5556	4	100—275	4	6,6	0,1—0,5
E	LA-5556	5	125—250	4	7,8	0,2—0,4
F	LA-4118	5	125—250	4	10,9	0,2—0,4
G	LA-5556	6	I 125 II 275	2 4	7,4	0,2—0,4 0,2—0,4
H	LA-5556	7	I 125 II 275	2	10,6	0,3—0,6
I	LA-5556	8	I 125 II 275	2 4	5,9	0,3—0,6
J	LA-5556	9	I 125 II 275	2 4	7,9	0,2—0,6
K	LA-5556	10	I 125 II 275	2 4	7,2	0,1—0,4

1	2	3	4	5	6	7
L	LA-5556	11	100—275	4	7,8	0,2—0,4
Nie według wynalazku X	SA-101	12	—	—	11,2	2—3
X'	SA-101	12	—	—	11,5	2—3
Y	SA-101	13	100—275	4	9,7	Przynajmniej 1,0
Z	LA-956	13	100—275	4	9,5	Przynajmniej 0,1

Oznaczone numerami roztwory zostały otrzymane w sposób następujący:

1. (szczawian srebra, amoniak, etanoloamina)

Świeżo otrzymany osad szczawianu srebra (z azotanu srebra i szczawianu potasu, obydwie roztwory wodne o czystości „do analizy”) został pięciokrotnie przemyty wodą zdemineralizowaną i rozpuszczony w roztworze wodnym amoniaku o stężeniu 30% wagowych, tak, że otrzymano roztwór $[Ag/NH_3/2]_2C_2O_4$ o stężeniu 1,43% molowych. Do roztworu tego dodano etanoloaminy o stężeniu 10% objętościowych (około 0,5 mola etanoloaminy na mol srebra).

2. (szczawian srebra, amoniak, etanoloamina)

Sposób otrzymywania taki sam jak dla roztworu 1, z tym, że stosunek molowy srebra do etanoloaminy = 1:1.

3. (szczawian srebra, amoniak, etanoloamina)

Sposób otrzymywania taki sam jak dla roztworu 1, z tym, że stosunek molowy srebra do etanoloaminy = 1:1,5.

4. (szczawian srebra, amoniak, etanoloamina)

Sposób otrzymywania taki sam jak dla roztworu 1, z tym, że stosunek molowy srebra do etanoloaminy 1:2.

5. (szczawian srebra, etylenodwuamina, etylenoamina)

Czysty szczawian srebra, otrzymany w taki sam sposób jak dla roztworu 1 został rozpuszczony w wodnym roztworze etylenodwuaminy (EN) o stężeniu 4,2 mola etylenodwuaminy w litrze roztworu, tak, że powstał roztwór o stężeniu 2,05 mola $(Ag_2EN)C_2O_4$ w litrze roztworu. Do roztworu tego dodano, tak jak przy sporządzeniu roztworu 1, etanoloaminy o stężeniu 10% objętościowych.

6. (węglan srebra, etylenodwuamina, etanoloamina)

Węglan srebra został rozpuszczony w wodnym roztworze etylenodwuaminy, tak, że powstał roztwór, który zawierał 4,5 mola srebra w litrze roztworu, przy czym stosunek molowy etylenodwuaminy do srebra zawierał się w granicach od 1,2 do 1. Następnie dodano etanoloaminy, tak, że na mol srebra przypadło 0,4 mola etanoloaminy. Gotowy roztwór zawierał 4 mole srebra w litrze roztworu.

7. (mleczan srebra, etylenodwuamina, etanoloamina)

8. (octan srebra, etylenodwuamina, etanoloamina)

9. (glicynian srebra, etylenodwuamina, etanoloamina)

10. (cytrynian srebra, etylenodwuamina, etanoloamina)

Otrzymywanie roztworów 7—10 przebiega tak samo, jak otrzymywanie roztworu 6, zmienia się tylko sól srebra.

11. (szczawian srebra, amoniak, etylenodwuamina)

Sposób otrzymywania roztworu taki sam jak dla roztworu 1, lecz zamiast etanoloaminy o stężeniu 10% objętościowych, dodano roztworu etylenodwuaminy o stężeniu 10% wagowych.

12. (nie według wynalazku, tylko azotan srebra)

Azotan srebra został rozpuszczony w wodzie, tak, że otrzymany został roztwór azotanu srebra o stężeniu 53% wagowych,

13. (nie według wynalazku, tylko szczawian srebra i amoniak)

Sposób otrzymywania taki sam jak dla roztworu 1. Nie dodawano jednak etanoloaminy. Gotowy roztwór zawierał na 1 litr roztworu 2,24 mola szczawianu srebra i 5 moli amoniaku.

Tradycyjne katalizatory X i X' były nasączone (impregnowane) roztworem azotanu srebra, suszone w temperaturze 110°C i według znanej metody poddawane działaniu wodoru.

Wszystkie katalizatory były badane metodami mikroskopii elektronowej. Rysunek 1 pokazuje obraz powierzchni wewnętrznej katalizatora C. Rysunki 2, 3 i 4 odnoszą się do katalizatorów odpowiednio: E, X, Y.

Cząstki srebra posiadają kształt półkulisty i rozmieszczone są równomiernie na powierzchni nośnika. Cząstki srebra przylegają mocno do powierzchni nośnika, co zostało stwierdzone przy próbach wytrząsania i próbach usypywania. Natomiast katalizatory X i X' posiadają duże, dość nieregularne cząstki o średniej średnicy od 2 do 3 mikronów.

Przyleganie srebra do powierzchni nośnika było też gorsze niż w katalizatorach wynalezionych. Osadzenie katalizatorów X i Y było nieregularne, przy

słabym przyleganiu i średniej średnicy cząstki ponad 1 mikron.

Regularne formy cząstek katalizatora i porów nośnika pozwalają na określenie dość wąskiego zakresu stosunku średnich średnic porów do średnich średnic cząstek srebra. Jest to w pełni przydatny w praktyce sposób charakteryzowania katalizatorów. Dla katalizatora B stosunek ten wynosi 17,6.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora srebrowego o porowatej powierzchni, **znamienny tym**, że obrabianą powierzchnię najpierw pokrywa się roztworem wodnym jednej lub kilku soli srebrowych kwasów karboksylowych i jednej lub kilku amin organicznych, który to roztwór może zawierać również amoniak, następnie pokrywający powierzchnię roztwór odparowuje się przez ogrzewanie i redukuje się sól srebrową (sole srebrowe).

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się jedną lub kilka soli srebrowych jedno i/lub wielozasadowych kwasów karboksylowych i/lub kwasów hydroksykarboksylowych o najwyżej 16 atomach węgla w cząsteczce, w szczególności jedno-, dwu- i trójzasadowych alifatyczno-aromatycznych kwasów karboksylowych i hydroksykarboksylowych do 8 atomów węgla w cząsteczce.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się węglan srebra.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się szczawian srebra.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór środka kompleksotwórczego, który zawiera wycylnalne alkilodwuaminy z 2 do 4 atomami węgla, na przykład etylenodwuaminę, 1,2-dwuaminopropan, 1,2 i 2,3-dwuaminobutan i 1,2-dwuamino-2-metylopropan albo mieszaniny po pierwsze wycylnalnych alkanoloamin z 2 do 4 atomów węgla w cząsteczce, na przykład etanoloaminę, 1-amino-2-hydroksypropan, 2-amino-1-hydroksypropan, 1-amino-2-hydroksy-, 2-amino-1-hydroksy- i 2-amino-3-hydroksybutan, z po drugie wycylnalnymi alkilodwuaminami z 2 do 4 atomami węgla albo mieszaniny wycylnalnych alkilodwuamin z 2 do 4 atomami węgla w cząsteczce z amoniakiem i mieszaniny wycylnalnych alkanoloamin z 2 do 4 atomami węgla z amoniakiem.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że środek kompleksujący dodaje się w ilości od 0,1 do 10 moli na mol srebra.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że

etylenodwuaminę stosuje się wyłącznie w ilości od 0,1 do 5,0, korzystnie od 0,2 do 4,0 moli na mol srebra.

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że etylenodwuaminę używa się w ilości od 0,3 do 3, korzystnie od 0,5 do 3,0 moli na mol srebra.

9. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że etylenodwuaminę i etanoloaminę stosuje się razem, przy czym dodaje się od 0,1 do 3,0, w szczególności od 0,1 do 2,0 moli etylenodwuaminy i od 0,1 do 2,0 moli etanoloaminy na mol srebra.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że dodaje się od 0,5 do 2,5, w szczególności od 0,5 do 1,5 moli etylenodwuaminy i od 0,3 do 1 mola etanoloaminy na mol srebra.

11. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że etylenodwuaminę i/lub etanoloaminę używa się w kombinacji z amoniakiem, przy czym dodaje się przynajmniej 2 mole, w zasadzie od 2 do 10, w szczególności od 2 do 4 moli amoniaku na mol srebra.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że etylenodwuaminę i/lub dodaje się etanoloaminę w ilości od 0,2 do 1 mola na mol srebra.

13. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że stężenie srebra w roztworze zmienia się w granicach od 0,1% wagowych, do zawartości największej, przy której połączenie kompleksotwórcze lub połączenia kompleksotwórcze są możliwe.

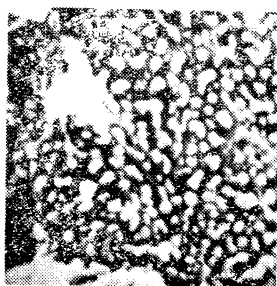
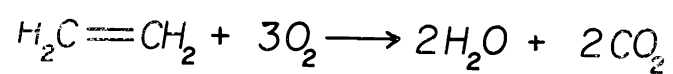
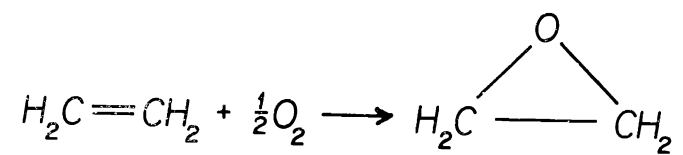
14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że roztwór zawiera od 0,5 do 45, korzystnie od 5 do 25% wagowych srebra.

15. Sposób według zastrz. 1—14, **znamienny tym**, że przedmioty, które są nawilżane na powierzchni zewnętrznej, i/lub są impregnowane, podgrzewa się w temperaturach od 100°C do 375°C, korzystnie od 125°C do 325°C, w szczególności od 125°C do 275°C.

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że czas ogrzewania zmienia się w granicach od 2 do 8 godzin.

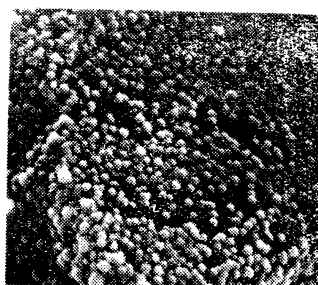
17. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że wilgotny przedmiot najpierw ogrzewa się w temperaturze od 100°C do 200°C, w szczególności od 100°C do 175°C w ciągu 6 godzin i 6 godzin w temperaturze od 200°C do 325°C, w szczególności od 200°C do 300°C.

18. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że przy otrzymywaniu katalizatora srebrowego z materiałem porowatym należy ogrzewać go najpierw przez okres od 15 minut do 4 godzin w temperaturze od 100°C do 200°C i przez okres od 1 godziny do 4 godzin w temperaturze od 175°C do 300°C, przy czym ogrzewanie odbywa się na powietrzu.



x 10,000 ↔
10,000 Å

FIG. 1



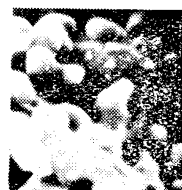
x 10,000 ↔
10,000 Å

FIG. 2



x 10,000 ↔
10,000 Å

FIG. 3



x 10,000 ↔
10,000 Å

FIG. 4