

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 190 487

A bejelentés napja: (22) 83. 04. 28.

(21) 1457/83

A bejelentés elsőbbsége: (33) DE: 82. 07. 24. (P 32 27 753.9)
(32) 83. 03. 24. (P 33 10 685.1)
(31)

A közzététel napja: (41) (42) 1985. 03. 28.

Megjelent: (45) 1988. VII. 29.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,
B 01 J 23/50
C 07 D 301/10



Feltaláló(k): (72)

dr. REBSDAT Siegfried okl. vegyész, Burg Neuötting, MAYER Sig-
mund okl. mérnök, Burgkirchen/Alz, ALFRANSEDER Josef vegyész-
technikus, Hofschallern, DE

Szabadalmas: (73)

Hoechst AG., Frankfurt/Main, DE

(54)

ELJÁRÁS EZÜSTKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás új ezüstkatalizátorok előállítására, amelynek során hőálló, porózus hordozóanyagra a katalizátor tömegére vonatkozott 3–20 t% ezüstöt és promotorként 0,003–0,05 t% káliumot, rubidiumot és/vagy céziumot visznek fel a hordozóanyag ezüstsó-amin komplexekkel és promotorvegyületekkel való impregnálása és az impregnált hordozó 170–400 °C-ra való melegítése útján; a találmány szerint az ezüstsó-amin komplex képzéséhez aminként olyan elegyet alkalmaznak, amely 10–40 t% mennyiségben legalább egy $R_1R_2R_3C-NH_2$ általános képletű terciér aminből és 60–90 t% mennyiségben legalább egy $R_4R_5CH-NH_2$ általános képletű szekunder alkilaminből – ahol R_1, R_2, R_3, R_4 és R_5 1–4 szénatomos alkilcsoportokat képvisel – áll. Az új ezüstkatalizátor különösen az etilén-oxidnak etilén oxigénnel történő katalitikus oxidáció útján történő előállításánál alkalmazható.

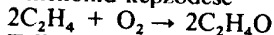
A találmány eljárás új, hőálló porózus hordozóanyagra felvitt ezüstsó és promotorból álló ezüstkatalizátorok előállítására. A találmány szerinti eljárással előállítható új ezüstkatalizátorok előnyösen alkalmazhatók az etilén-oxid etilénből oxigénnel történő katalitikus oxidáció útján lefolytatott előállítására.

Az etilén-oxidot nagyiparilag úgy állítják elő, hogy etilént ezüstkatalizátoron oxigénnel közvetlenül oxidálnak. Az eljárást általánosságban a következő szakirodalmi hely ismerteti: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 9. kötet, 432.-471. oldal, John Wiley, London-New York, 1980.

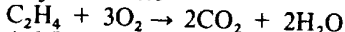
Az ismert eljárás során etilént és oxigént tartalmazó gázt vezetnek be a reaktorba, annak felső részén. A reaktor több ezer csőből kialakított csőkötegből áll, ahol a csövek hosszúsága 6 méter és több mint 10 méter között lehet. A gáz a csövekben található katalizátor felett áramlik, rendszerint 150-400 °C hőmérsékleten és 0,15-3 MPa túlnyomáson, és az alkalmazott etilén mennyiségének 5-20%-a alakul át.

Az etilén-oxid képződése mellett az etilén jelentős része, mintegy 25%-a, szén-dioxiddá és vízzé oxidálódik (teljes oxidáció). Ez az alábbi reakcióegyenlettel szemléltethető:

Etilén-oxid képződése



Teljes oxidáció



A hőmérséklet szabályozása és a hő elvezetése érdekében a csövek körül hőátadó közeg található, amely eltávolítja a felszabaduló hőt a reaktorból. Az etilén-oxidot és szén-dioxidot tartalmazó reakciógáz a reaktorból a feldolgozó részbe kerül, ahol az etilén-oxidot és a szén-dioxidot elválasztják. Az etilén-oxidtól és szén-dioxidtól megszabadított gázt ismét feldúsítják etilénnel és oxigénnel, s újból a reaktorba táplálják. Így az ismert eljárásnál folyamatos körfolyamatot valósítanak meg heterogén katalízis mellett.

Katalizátorként ezüsttartalmú katalizátort használnak. Az ilyenfajta katalizátor minőségét lényegében a szelektivitása, az aktivitása és az élettartama jellemzi.

A szelektivitáson a reagáltatott etilénnek azt a molszázalékban kifejezett hányadát értjük, amely etilén-dioxiddá alakul.

Az aktivitást a reaktorkimenetnél egyébként állandó feltételek mellett fennálló etilén-oxid-koncentráció jellemzi. (Ilyen feltételek például a következők: hőmérséklet, nyomás, gázmennyiség, katalizátormennyiség.) Minél nagyobb az etilén-oxid-koncentráció, annál nagyobb az aktivitás. Más szavakkal kifejezve: minél alacsonyabb az a hőmérséklet, amely egy meghatározott etilén-oxid-koncentráció eléréséhez szükséges, annál nagyobb az aktivitás.

Az ezüsttartalmú katalizátoroknak az előállítása már hosszú ideje ismert. Ez a következőképpen történik:

A hordozót átitatják valamely ezüstsó oldatával. Az átitatott hordozót megszáritják, és ekkor kiválik az ezüstsó a hordozón. Az ilyen módon ezüstsó-

val impregnált hordozót olyan körülmények behatásának teszik ki, amikor az ezüstsó elbomlik, s elemi ezüst képződik, amely finom eloszlásban helyezkedik el a hordozón. Ez az elbontás tisztán termikus úton is elvégezhető, 170-400 °C közötti hőmérsékletre történő felmelegítéssel, vagy például redukálószerrel, így formaldehid segítségével. A termikus redukció közömbös gázok - például levegő, nitrogén, szén-dioxid vagy elegyeik - átvétele közben történhet.

Rendszerint az ezüst mellett úgynevezett promotorokat, például káliumot, rubídiumot és/vagy céziumot is felvisznek a hordozóra, mivel ezek az anyagok jelentős mértékben javítják a kész katalizátor hatékonyságát.

Újabban megállapították, hogy akkor érhető el nagy hatékonyságú ezüstkatalizátor, ha a vivőanyagot meghatározott ezüstsó-amin komplex vegyületekkel impregnálják. Erre vonatkozólag időközben számos javaslat született.

A 21 59 346 sz. német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat szerint - amely a 3 702 259 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásnak felel meg - a hordozót olyan vizes oldattal itatják át, amely legalább egy ezüstkárboxilátot és legalább egy szerves amint tartalmaz az ezüstkárboxilát-amin komplex kialakításához, ahol a szolubilizáló/redukáló szerves amin előnyösen etilén-diamin, etilén-diamin és etanol-amin elegye, ammóniumhidroxid és etilén-diamin elegye vagy ammóniumhidroxid és etanol-amin elegye.

A 23 00 512 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat szerinti katalizátor a katalizátor mennyiségére vonatkoztatott 3-20 tömeg% ezüstsó és promotorként 0,003-0,05 súly% káliumból, rubídiumból és/vagy céziumból áll, s az ezüst és a promotor hőálló, porózus hordozón helyezkedik el, és az ezüstnek a hordozóra való felviteléhez szintén egy ezüstkárboxilát-etiléndiamin- és/vagy -etanolamin komplex vegyületet alkalmaznak.

A 26 22 228 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratban és a 26 40 540 sz. német közzétételi iratban az alábbi vegyületeket említik meg mint amelyek komplexképző aminként a szerves vagy szervetlen ezüstsóhoz használhatók: 1-8 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó primer aminok, a legfeljebb mintegy 6 szénatomos alkánok poliaminjai, aliciklusos aminok, például ciklohexilamin, heterociklusos aminok, például pirrolidon, piperidin és morfolin, továbbá az (R,R')-CH-NH₂ általános képletű aminok, ahol R és R' jelentése alifás csoport.

A 26 55 738 és 27 34 912 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratokból ismert, hogy az ezüstnek és a cézium promotornak hordozó anyagra történő leválasztásához olyan átitató oldatot alkalmaznak, amely legalább egy ezüstkárboxilátot, legalább egy amint és legalább egy, az ezüstkárboxilát-amin komplexben oldható céziumvegyületet tartalmaz. Aminként meghatározott alifás diaminokat, alifás poliaminokat és meghatározott alifás aminoétereket használnak. Az átitató oldat vizet is tartalmazhat.

A 4 235 757 sz. amerikai egyesült államokbeli

szabadalmi leírásban végül különösen előnyös komplexképzőknek említik az ezüst hordozóra történő felviteléhez az $\text{NH}_2\text{—R—NH—R'—OH}$ általános képletű aminokat, ahol R és R' jelentése 2–4 szénatomos alkilcsoport.

Az ezüstnek és a promotornak a hordozóanyagra történő felvitelével kapcsolatban az említett anterioritásokban különféle eljárásokat ismertetnek.

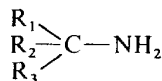
Így a 23 00 512 és a 27 34 912 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebecsátási iratban tárgyalt eljárás szerint az ezüstöt (az ezüstsó-amin komplexet) és a promotort (a promotor vegyületet) egyidejűleg és átitatással viszik fel a hordozóanyagra.

A 26 40 540 sz. német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat szerinti ezüstkatalizátor előállításánál nem kritikus az ezüstnek és a promotornak a hordozóra való felviteli módszere. Az ezüstöt és a promotort egyidejűleg és egyetlen átitatással felvihetik, vagy pedig egymást követően. Ez utóbbi megoldásnál vagy az ezüstöt csapják ki az első átitatásnál, és a második átitatásnál történik a promotor kicsapása, vagy pedig megfordítva, először viszik fel a promotort, és utána az ezüstöt.

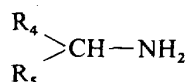
A javított tulajdonságokkal rendelkező ezüstkatalizátorok ezüstsó-amin komplexek alkalmazásával történő előállításához már nagy számú komplexképző amint ajánlottak. Ennek ellenére fennáll az igény további aminok alkalmazása iránt, mivel az ismert komplexképző aminok egyrészt többnyire nehezen hozzáférhetők, másrészt pedig a használatukkal elért aktivitás, szelektivitás és élettartam még hagy kívánnivalót maga után.

Meglepő módon azt találtuk, hogy komplexképző (szolubilizáló és redukáló) aminként különösen előnyös egy olyan elegy, amely legalább egy tercier-alkilaminból és legalább egy szekunder-alkilaminból áll. Ezek felhasználásával ugyanis olyan ezüstkatalizátorokat kapunk, amelyek nemcsak rendkívül nagy aktivitással, szelektivitással és élettartammal rendelkeznek, hanem, meglepő módon, a szelektivitásuk olyan csekély mértékben függ az etilén-átalakulástól, ami a technika állásából ismert aminokkal nem érhető el. A találmány szerint alkalmazott amin (aminelegy) hatása független az ezüstnek és a promotornak a hordozóra történő felviteli módjától.

A fent vázolt követelményeket kielégítő új ezüstkatalizátor oly eljárással állítható elő, amelynek során hőálló porózus hordozóanyagra a kész katalizátor súlyára vonatkoztatva 3–20 tömeg% ezüstöt és promotorként 0,003–0,05 tömeg% káliumot, rubidiumot és/vagy céziumot viszünk fel oly módon, hogy a hordozóanyagot ezüstsó-amin komplexekkel és promotorvegyületekkel impregnáljuk, majd az így impregnált hordozót az ezüstsó-amin komplex elbontása céljából 170–400 °C hőmérsékletre melegítjük, mimellett a találmány szerinti új eljárást az jellemzi, hogy az ezüstsó-amin komplex képzéséhez aminként egy olyan elegyet alkalmazunk, amely 10–40 tömeg% mennyiségben legalább egy (I) általános képletű tercier-alkilaminból, amelynek képlete



és 60–90 tömeg% mennyiségben legalább egy (II) általános képletű szekunder-alkilaminból, amelynek képlete

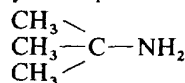


áll, ahol R₁, R₂, R₃, R₄ és R₅ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport.

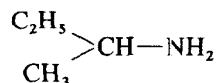
A találmány szerinti eljárásban alkalmazott/szolubilizáló/redukáló aminelegy előnyösen 20–30 tömeg% mennyiségben tartalmaz legalább egy (I) általános képletű tercier-alkilamint és 70–80 tömeg% mennyiségben legalább egy (II) általános képletű szekunder-alkilamint.

A találmány értelmében alkalmazott tercier-alkilaminok és szekunder-alkilaminok közül előnyösök azok, ahol az általános képletekben R₁, R₂, R₃ illetve R₄ és R₅ jelentése metilcsoport vagy etilcsoport.

Különösen előnyös tercier-alkilamin a tercier-butilamin, amelynek képlete



Különösen előnyös szekunder-alkilamin a szekunder-butilamin, amelynek képlete



A találmány szerint a komplexképző amint legalább olyan mennyiségben alkalmazzuk, amennyi az ezüstsó-amin komplex képződéséhez szükséges, amennyi jelenlétében a használt ezüstsó teljesen feloldódik. Mivel egy ezüstkation az $\text{Ag(amin)}_2\text{X}$ általános képletű vegyület képzéséhez – ahol X jelentése az alkalmazott ezüstsó anionja – két aminocsoportot köt meg, egy mól ezüstkationhoz legalább két aminocsoport alkalmazása szükséges. Annak érdekében, hogy teljes mértékű oldást érjünk el, rendszerint kis mólfeleslegben vesszük a szolubilizáló amint.

A találmány szerint alkalmazott aminmennyiség általában 2,05–5 mól, előnyösen 2,1–3 mól a használt ezüstvegyületben lévő ezüst minden móljára számolva.

Új ezüstkatalizátor esetén a katalizátor a mennyiségére számított előnyösen 7–14 tömeg% ezüstöt és 0,008–0,035 tömeg% promotort tartalmaz, ahol ez utóbbi kálium, rubidium vagy cézium vagy keverékük. A promotor előnyösen cézium.

Az, hogy milyen ezüstsót és milyen promotorvegyületet használunk, önmagában nem kritikus a hordozó impregnálása szempontjából.

Ezüstsóként használhatunk szervetlen és/vagy szerves sókat. Célszerű szerves sók az ezüstkarbonátok, például az ezüstformiát, ezüstacetát, ezüstmalonát, ezüstoxalát, ezüstlaktát és/vagy ezüstcitrát.

Célszerű szervetlen só az ezüstkarbonát, ezüst-nitrát és/vagy ezüstnitrit.

A felsorolt ezüstsók közül előnyös az ezüstacetát, ezüstlaktát, ezüstoxalát, ezüstkarbonát és/vagy

ezüstnitrát. Ezek könnyen hozzáférhetők és viszonylag olcsók.

Promotorvegyületeként alkalmazhatunk szervetlen és/vagy szerves vegyületeket, amelyek közül előnyösek a sók és a hidroxidok. A promotorvegyület anionja nem kritikus, mivel a katalitikus hatékonyság szempontjából nincs jelentősége. A promotor a hordozóra felvitt promotorvegyület kationja alakjában fejt ki hatását. Előnyös promotorok a karboxilátok, például a formiát, acetát, malonát, oxalát, laktát, tartarát és/vagy citrát. Célszerű szervetlen só a karbonát, hidrogénkarbonát, foszfát, nitrát és/vagy nitrit.

Az említett promotorvegyületek közül előnyösek a könnyen hozzáférhető és viszonylag olcsó acetátok és/vagy nitrátok.

A találmány szerinti ezüstkatalizátor hordozóanyagaként a szokásos, a kereskedelemről beszerezhető, hőálló és porózus anyagok jöhetnek számításba. Ezek az etilén oxidációjánál fennálló reakciókörülmények között és az ott jelenlevő vegyületek jelenlétében is közömbösek. A találmány szerinti ezüstkatalizátor előállításához a hordozóanyag nem kritikus, alkalmas hordozók például a következők: szén, korund, szilíciumkarbid, szilíciumdioxid, alumíniumoxid, továbbá alumíniumoxidból és szilíciumdioxidból álló keverékek. Előnyös az alfa-alumíniumoxid, mivel messzemenően egyenletes pórusátmérője van. A fajlagos felülete $0,1-1 \text{ m}^2/\text{g}$, előnyösen $0,2-0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ (az ismert B.E.T.-módszer szerint mérve), a fajlagos pórustérfogata $0,1-1 \text{ cm}^3/\text{g}$, előnyösen $0,2-0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ (az ismert higany- vagy vízádszorpciós módszerrel mérve), a látszólagos porozitása $20-70$ térfogat%, előnyösen $40-60$ térfogat% (az ismert higany- vagy vízádszorpciós módszerrel mérve), a közepes pórusátmérője $0,3-15 \text{ }\mu\text{m}$, előnyösen $1-10 \text{ }\mu\text{m}$, és a $0,03-10 \text{ }\mu\text{m}$ átmérőjű pórusok százalékos részaránya legalább 50 tömeg% (a pórusátmérőt és a pórusátmérő-eloszlást ismert módon a fajlagos felületből és a látszólagos porozitásból határozzuk meg).

A hordozóanyagot előnyösen granulátum, golyó, gyűrű, szemcse stb. alakban alkalmazzuk. Előnyös alfa-alumíniumoxid vagy alfa-alumíniumoxidot tartalmazó hordozóanyagok a Norton Company (USA) SA 5551 és SA 5552 jelzésű típusai, valamint a United Catalyst (USA) cég SAHM-típusai.

Az ezüstöt és a promotort az ismert átitató eljárás segítségével visszük fel a hordozóanyagra. Ennek során a hordozóanyagot az impregnáló oldattal érintkeztetjük, előnyösen átitatjuk (bemerítéssel vagy ráöntéssel), és ekkor az oldat adszorpció és/vagy kapillaris hatás révén behatol a hordozóanyag pórusaiba. Az impregnáló oldat feleslegét ezután eltávolítjuk, például leöntéssel, lecsurgatással, leszűréssel vagy lecentrifugálással, a hordozót pedig – amely teleszívta magát – megszáritjuk. Ennek során kiválik az ezüstvegyület és/vagy a promotorvegyület.

Az impregnáló oldat mennyiségét általában úgy választjuk meg, hogy feleslegben legyen jelen az impregnálni kívánt hordozóanyag térfogatához képest. Az impregnáló folyadékot általában $0,5-3$

szoros, előnyösen $1-2$ -szeres mennyiségben használjuk a hordozó térfogatára vonatkoztatva.

Az impregnálás ideje, azaz azon idő, amely alatt a hordozóanyag érintkezik az impregnáló folyadékkal, nyilvánvalóan akkora, amely alatt a szükséges mennyiségű leválasztandó ezüstvegyület és promotorvegyület felvihető a hordozóra. Ez az idő általában $3-60$ perc, és főképpen az impregnáló oldat ezüstvegyület- és promotorvegyület-koncentrációjától, az alkalmazott hordozótól és annak mindenkor szívíkészségétől függ.

Az impregnálásnál alkalmazott hőmérséklet tág határok között lehet. Az impregnálást általában szobahőmérsékleten végezzük, azonban magasabb hőmérsékleten is dolgozhatunk. Így az impregnálás hőmérséklete rendszerint $15-80$ °C, előnyösen $20-50$ °C.

Az impregnálást rendszerint légköri nyomáson végezzük. Az impregnálási folyamat meggyorsítására azonban vákuumban is végezhetjük az impregnálást.

Az impregnáló oldatok készítéséhez alkalmas oldószerek a következők: víz, szerves folyadékok, valamint vízből és szerves folyadékokból álló elegyek. Előnyös oldószerek a víz, metanol, etanol, propanol, izopropanol, acetone, valamint elegyek.

Az impregnáló folyadék feleslegétől megszabadított, impregnált hordozóanyag szárítását általában $20-150$ °C, előnyösen $50-120$ °C közötti hőmérsékleten végezzük. Az oldószer lepárlása például szekrényes szárítók, forgócsöves szárítók segítségével vagy forró közömbös gázok, például nitrogén, levegő és/vagy széndioxid átvezetésével történhet. A szárítás hőmérséklete függ általában az impregnáló folyadék oldószereinek forráspontjától. Előnyösen a szárítást közömbös gáz jelenlétében és $50-120$ °C közötti hőmérsékleten végezzük.

A megszáritott, impregnált hordozóanyagot $170-400$ °C közötti, előnyösen $200-350$ °C közötti hőmérsékletre hevítjük, annak érdekében, hogy a leválasztott ezüst-amin komplexet fém ezüstté alakítsuk át (redukcióval, termikus elbontással). A fent megadott hőmérsékletre való hevítést például szekrényes szárítóban, forgócsöves szárítóban, elektromos fűtésű csőben vagy megfelelően felhevített közömbös gáz átvezetésével végezhetjük. (A közömbös gáz például levegő, nitrogén, széndioxid vagy ezek elegye lehet.)

Az ezüst-amin komplexet túlhevített vízgőzzel is átalakíthatjuk fém ezüstté. A találmány szerinti eljárás előnyös foganatosítási módja szerint a felvitt ezüstvegyület termikus elbontását úgy végezzük el, hogy levegőt, nitrogént és/vagy szén-dioxidot vezetünk át a $200-350$ °C közötti hőmérsékletre hevített, kész, impregnált hordozóanyag (előkatalizátor) felett. A fenti hőmérsékleten szükséges hevítési idő általában $0,05-5$ óra, előnyösen $0,1-1$ óra.

Az ezüstvegyület elbontásával fém ezüstreszecskek képződnek a hordozóanyagon jól tapadó csapadék alakjában (a promotorvegyületek nem redukálódnak a megfelelő fémmé, a kálium, rubídium és cézium alkálifémek lényegében tehát a kationjaik alakjában, és nem szabad alkálifémként vannak jelen). Az ezüst rendszerint erősen tapadó,

lényegében egyenletes eloszlású, nem összefüggő, elkülönült részecskék alakjában van jelen.

Az impregnáló eljárásnál az ezüstmennyiségnek (az alkalmazott ezüstó-amin komplex alakjában) és a promotormennyiségnek (az alkalmazott promotorvegyületek alakjában) történő felviteli módja nem kritikus. Így az ezüstöt és a promotort felvihetjük a hordozóra egyidejűleg vagy időben elkülönítve, azaz egymás után, tetszés szerinti sorrendben. Az ezüst és a promotor egyidejű leválasztásakor a teljes ezüst- és promotormennyiséget felvihetjük egyetlen impregnálással. Több, előnyösen két impregnálást is alkalmazhatunk, ahol egy-egy impregnálással csak egy részét visszük fel a teljes ezüst- és promotormennyiségnek. Ebben az esetben előnyösnek bizonyult, ha egy első impregnáló lépésben az összes ezüstmennyiség 55–85 tömeg%-át, az összes promotormennyiségnek pedig 15–45 tömeg%-át vittük fel egyidejűleg a hordozóra, majd szárítás után egy második impregnáló lépéssel vittük fel a hátralévő mennyiségeket.

Ha az ezüstöt és a promotort egymást követően kívánjuk felvinni a hordozóra, akkor először vihetjük fel az ezüstöt, majd pedig a promotort, vagy először a promotort, majd azt követően az ezüstöt, mégpedig mindig egy vagy több impregnálással. Ha először visszük fel az ezüstvegyületet, s utána a promotorvegyületet, akkor a promotorvegyület felvitele előtt elvégezhetjük a fém ezüstté való redukciót. Úgy is eljárhatunk azonban, hogy csupán közös szárítást alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárás egy további változata szerint az első impregnálással felvihetjük a teljes ezüstmennyiséget és az összes promotormennyiség egy részét, majd egy második impregnálással vihetjük fel a fennmaradó promotormennyiséget. Ebben az esetben előnyösnek mutatkozott, ha az első impregnáló lépésben a teljes ezüstmennyiséget és a teljes promotormennyiség 15–45 tömeg%-át felvittük, és a fém ezüstté történő redukció után egy második impregnáló lépésben vittük fel a teljes promotormennyiség hátralévő részét.

Ezzel analóg módon úgy is eljárhatunk, hogy az első impregnáló lépésben a teljes promotormennyiséget és a teljes ezüstmennyiség egy részét visszük fel, és egy második impregnálással visszük fel a fennmaradt ezüstmennyiséget.

Továbbá az ezüstöt és a promotort egymás után, váltakozó sorrendben, több impregnálással is felvihetjük a hordozóra. Így például először a teljes ezüstmennyiség egy részét, majd utána egy vagy több impregnálással a promotormennyiséget, végül a hátralévő ezüstmennyiséget visszük fel. Analóg módon a promotorról is kezdhetjük az impregnálásokat.

Az alkalmazott impregnáló módszerhez használt oldatok ezüst- és promotorvegyület-koncentrációja tág határok között lehet. Ezeket a koncentrációkat elsősorban az határozza meg, hogy mennyi ezüstöt és promotort kívánunk a hordozóra felvinni. A megszorítás mindössze annyi, hogy az impregnáló oldatokban az ezüst és a promotor koncentrációját úgy választjuk meg, hogy az impregnálással 3–20 tömeg%, előnyösen 7–14 tömeg% ezüstöt és 0,003–0,05 tömeg%, előnyösen 0,008–0,035 tö-

meg% promotort vigyünk fel a hordozóra. Előki-sérletekkel és az ezek során a hordozóra felvitt ezüstvegyület és promotorvegyület mennyiségének meghatározásával könnyen és gyorsan megállapíthatjuk a célszerű koncentrációértéket.

Így az ezüst és promotor egy vagy több impregnálással történő felviteléhez alkalmazott célszerű impregnáló oldat például a következő alkotórészekből áll:

(a) víz, (b) 30–40 tömeg% ezüstvegyület, (c) 2,1–3 mól amin (a találmány szerinti aminelegy) az alkalmazott ezüstvegyületben lévő ezüst minden móljára és (d) 0,03–0,1 tömeg% promotorvegyület, ahol a tömeg% értékek minden esetben az oldat mennyiségére vonatkoznak.

Ha az ezüstvegyületet és a promotorvegyületet külön-külön visszük fel, mindig egy vagy több impregnálással, akkor például az alábbi összetételű oldatokat használhatjuk:

(a) víz, (b) 30–40 tömeg% ezüstvegyület és (c) 2,1–3 mól amin (a találmány szerinti aminelegyből) az alkalmazott ezüstvegyületben lévő ezüst minden móljára; illetőleg

(a) víz vagy víz és egy szerves oldószer, előnyösen metanol, etanol, propanol, izopropanol vagy acetonelegye, és (b) 0,03–0,1 tömeg% promotorvegyület, ahol a tömeg% minden esetben az oldat mennyiségére vonatkozik. (Ezekben az impregnáló oldatokban tehát az oldószer olyan mennyiségben van jelen, hogy a másik komponens megadott mennyiségét 100 tömeg%-ra egészíti ki.)

A találmány szerinti ezüstkatalizátor nagy aktivitással és szelektivitással rendelkezik, s hosszú az élettartama. Különösen fontos előnye, hogy meglepő módon csekély mértékben függ az etilénátalakulás szelektivitásától.

Amint ismeretes, az ezüstkatalizátorok etilén-oxidképzési szelektivitása függ a reaktorban reagáltatott etilénmennyiségtől, mégpedig oly módon, hogy az átalakult etilén mennyiségének növekedése a szelektivitás csökkenéséhez vezet. Ez az ezüstkatalizátor típusának megfelelő kisebb vagy nagyobb mértékű függés jelentős hátrányt képez. Amikor arra törekednek, hogy az etilénoxidot gyártó berendezést minél nagyobb kihasználással, azaz minél nagyobb mértékű etilénátalakítással üzemeltessék, szükségszerűen csökkenő szelektivitással és ennek következtében növekvő etilénvesztéssel kell számolni. Ennek megfelelően annál jobb az ezüstkatalizátor, minél kisebb a szelektivitás csökkenése növekvő mértékű etilénátalakulásnál.

A találmány szerinti ezüstkatalizátornál lényegesen kisebb a szelektivitás függése az etilénátalakulás mértékétől, mint az ismert ezüstkatalizátoroknál. Ezzel kapcsolatos az a további nagy előny, hogy viszonylag kevés katalizátor elegendő a találmány szerinti eljárással nyert termékből az ismert katalizátorokhoz képest. Tekintettel az ezüstkatalizátorokkal kapcsolatos jelentős költségekre, ez nyilvánvalóan jelentős gazdasági előny. A találmány szerinti ezüstkatalizátor alkalmazásakor viszonylag kis gázmennyiséggel dolgozhatunk, és ez a gáz komprimálását illetően energiamegtakarítást eredményez.

A találmány szerinti ezüstkatalizátor használata

esetén tehát viszonylag kis gázmennyiséggel és viszonylag nagyfokú etilénátalakítással még jó szelektivitást érünk el, s ehhez még valamennyi további, fentebb ismertetett előny hozzájárul.

Az új ezüstkatalizátor előállítására szolgáló találmány szerinti eljárás egyszerűen és könnyen kivitelezhető. Nem tartalmaz bonyolult vagy költséges eljárási lépést, és különleges impregnáló oldatokra sincs szükség. A találmány értelmében alkalmazott aminok könnyen hozzáférhetők, könnyen kezelhetők és olcsók.

Az új ezüstkatalizátort önmagukban ismert körülmények között alkalmazzuk. Ilyenek a következők: hőmérséklet, nyomás, tartózkodási idő, higítószer, az etilénnek az oxigén hatására bekövetkező oxidációját szabályozó anyagok, visszakeringtetés, az etilénoxid-kitermelés növelésére szolgáló eljárás-technikai intézkedések stb. A reakcióhőmérséklet általában 150–400 °C, előnyösen 175–200 °C, a nyomás a reakció során 0,15–3 MPa, előnyösen 1–2 MPa.

A reaktorba bevitt elegy összetétele többnyire a következő: 5–30 mól% etilén, 3–15 mól% oxigén és a fennmaradó hányadot közömbös gázok, például nitrogén, szén-dioxid, vízgőz, metán, etán, argon stb., továbbá fékező anyagok, például vinilklorid, 1,2-diklóretán stb. képezik.

A reakciótermékből az etilénoxidot ismert módon különítjük el, a gázelegyet a szokásos módon tisztítjuk és a reakcióba ismét visszavezetjük.

A találmány szerinti ezüstkatalizátort előnyösen úgy alkalmazzuk, hogy az etilént körülbelül 8,5 tömeg% oxigént tartalmazó gázeleggyel oxidáljuk etilénoxiddá 175–250 °C hőmérsékleten az új ezüstkatalizátor jelenlétében.

A találmányt az alábbi példák segítségével részletesen ismertetjük.

1. példa

A találmány szerinti katalizátor előállításához az alábbi összetételű oldatot készítettük:

21,000 g (26,5655 tömeg%)	víz
30,000 g (37,9502 tömeg%, 0,177 mól ezüst)	ezüstnitrát
7,000 g (8,8555 tömeg%, 0,096 mól)	terc.-butilamin
21,000 g (26,5655 tömeg%, 0,287 mól)	szek.-butilamin
0,050 g (0,0633 tömeg%)	céziumnitrát

(tehát 0,383 mól aminelegyet – amely 25 tömeg% tercier-butilaminból és 75 tömeg% szekunder-butilaminból állt – vettünk 0,177 mól ezüstre, azaz 2,16 mól amint 1 mól ezüstre).

Ebbe az oldatba 40 °C-on 15 percre teljesen be-merítettük a United Catalyst cég SAHM jelzésű hordozóanyagát, amely hengeres alakú, 0,2 m²/g fajlagos felületű alfa-alumíniumoxidból állt. Az impregnáló oldat feleslegének lecsepegtetése után a nedves hordozót 30 percig szárítottuk levegő-nitrogén atmoszférában, 110 °C-on.

Az ilyen módon átitatott és megszáritott hordo-

zó 25 g mennyiségét ezután egy 200 °C-ra előmelegített üvegcsőbe töltöttük a hordozón található ezüstvegyület redukciója érdekében. A 30 mm belső átmérőjű és 300 mm hosszúságú csőben óránként 30 liter levegőt áramoltattunk alulról felfelé. Körülbelül 50 mm-re a redukálni kívánt hordozó felett óránként 60 liter nitrogént vezettünk be a lehetséges robbanás megakadályozására. Félórás redukció után kész, felhasználható ezüstkatalizátort kaptunk, amely 8,7 tömeg% ezüstöt és 0,014 tömeg% céziumot tartalmazott.

A kapott katalizátor 20 ml mennyiségét felhasználtuk üvegreaktorban, atmoszférikus nyomáson és 185 °C hőmérsékleten etilénből és oxigénből álló elegy reakciójához. A reaktorba bevitt gáz 30 tömeg% etilént, 8 tömeg% oxigént, 0,0003 tömeg% vinilkloridot és nitrogént tartalmazott. A katalizátor terhelése óránként 400 liter gáz/liter katalizátor volt.

A reaktorból távozó reakciótermék 1,8 térfogat% etilénoxidot tartalmazott. Analitikailag meghatároztuk a képződött etilénoxid és szén-dioxid, valamint a reagált etilén mennyiségét, és a kapott adatokból kiszámítottuk a szelektivitást (1 mól reagált etilénre vonatkoztatott képződött etilénoxid móljainak száma), valamint az etilénátalakulást (a bevitt etilénre vonatkoztatott, átalakult etilén, térfogat%). Azt az eredményt kaptuk, hogy 7,7%-os etilénátalakulás mellett a szelektivitás 80,7%.

2 hónapig végzett használat után a szelektivitás még nem csökkent.

Annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, milyen módon függ ennek a katalizátornak a szelektivitása az etilén átalakulásától, 185 °C-ról 192 °C-ra emeltük a reakcióhőmérsékletet. Az etilénátalakulás mértéke ekkor 12% volt (korábban 7,7%), a képződött etilénoxid mennyisége pedig 2,9 térf.% (korábban 1,8 térf.%). A szelektivitás 79,0%-nak adódott. Annak ellenére tehát, hogy az etilénátalakulás 4,3 egységgel növekedett, a szelektivitás csak 1,7 egységgel csökkent.

2. példa

A találmány szerinti katalizátor előállításához az alábbi összetételű oldatot készítettük:

21,000 g (26,9058 tömeg%)	víz
30,000 g (38,4369 tömeg%, 0,179 mól ezüst)	ezüstacetát
5,000 g (6,4061 tömeg%, 0,068 mól)	terc.-butilamin
22,000 g (28,1871 tömeg%, 0,301 mól)	szek.-butilamin
0,050 g (0,0641 tömeg%)	céziumacetát

(tehát 0,369 mól aminelegyet – amely 18,5 tömeg% tercier-butilaminból és 81,5 tömeg% szekunder-butilaminból állt – vettünk 0,179 mól ezüstre, azaz 2,06 mól amint 1 mól ezüstre).

Hordozóanyagként a Morton cég SA 5552 jelzésű termékét alkalmaztuk, amely 0,3 m²/g fajlagos felületű alfa-alumíniumoxid hengerekből áll.

A hordozóanyag átitatását 15 percig végeztük 50

°C-on. A szárítás és a redukció az 1. példában ismertetett módon történt.

Olyan ezüstkatalizátort kaptunk, amely 8,8 tömeg% ezüstöt és 0,015 tömeg% céziumot tartalmazott.

Ez a katalizátor 1,8 térf. % etilénoxidot termelt az 1. példában megadott vizsgálati körülmények között, 183 °C hőmérsékleten. Az analitikailag meghatározott etilénoxid-, szén-dioxid- és átalakult etilénmennyiségből 80,5% értékű szelektivitást számítottunk ki 7,9%-os etilénátalakulás mellett.

Amikor a hőmérsékletet 190 °C-ra emeltük, az etilénoxid mennyisége 2,8 térf. % lett, a szelektivitás pedig 79%-nak adódott 11,7%-os etilénátalakulás mellett. Annak ellenére tehát, hogy az etilénátalakulás 3,8 egységgel növekedett, a szelektivitás csak 1,5 egységgel csökkent.

2 hónapig használtuk a katalizátort a megadott kísérleti körülmények között, a szelektivitás csökkenését azonban nem tapasztaltuk.

3. példa

Összehasonlító példa

Ebben a példában – eltérően a találmányt ismerető példáktól – nem használtunk tercier-butilamint. Egyébként a 2. példa szerint jártunk el. Az impregnáló oldat összetétele az alábbi volt:

21,000 g (26,5655 tömeg%) víz
30,000 g (37,9505 tömeg%),
0,177 mól ezüst) ezüstnitrát
28,000 g (35,4207 tömeg%,
0,383 mól) szek.-butilamin
0,050 g (0,0633 tömeg%) céziumacetát

A kapott ezüstkatalizátor 8,6 tömeg% ezüstöt és 0,015 tömeg% céziumot tartalmazott.

Ezzel a katalizátorral az 1. példa szerinti vizsgálati körülmények között 1,8 térf. % etilénoxidot kaptunk 193 °C-on. A szelektivitás 79,5% volt 8%-os etilénátalakulás mellett. Amikor a reakcióhőmérsékletet 195 °C-ra emeltük, 2,7 térf. % etilénoxid képződött, a szelektivitás 77% értékűnek adódott 12%-os etilénátalakulás mellett. Az etilénátalakulás tehát 4 egységgel növekedett, ugyanakkor a szelektivitás 2,5 egységgel csökkent. Miután a katalizátort 2 hónapig használtuk a megadott kísérleti körülmények között, a szelektivitás tovább csökkent 0,3 egységgel.

4. példa

Összehasonlító példa

A 2. példát ismételtük meg, azzal az eltéréssel, hogy a találmány szerinti aminelegy helyett 5,0 g etanolamin és 12,0 g etiléndiamin elegyét használtuk a 21 59 346 sz. német szövetségi köztársaságban li szabadalmi leírás szerint (amely a 3 702 259 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásnak felel meg).

Az impregnáló oldat összetétele az alábbi volt:
21,000 g (30,8597 tömeg%) víz
30,000 g (44,0852 tömeg%,
0,179 mól ezüst) ezüstacetát

5,000 g (7,3475 tömeg%,
0,082 mól)

etanolamin

12,000 g (17,6341 tömeg%,
0,200 mól)

etiléndiamin

0,050 g (0,0735 tömeg%)

céziacetát

(A 0,082 mól etanolamin 1 mól ezüstre vonatkoztatva 0,46 mól etanolaminnak felel meg. A 0,200 mól etiléndiamin azt jelenti, hogy 1 mól ezüstre 1,12 mól etiléndiamin van jelen. Az etiléndiamin két aminocsoportot tartalmaz.)

A kapott katalizátort az 1. példában ismertetett módon vizsgáltuk. Az alábbiakban foglaljuk össze a vizsgálat eredményeit.

Hőmérséklet °C	Etilénátalakulás %	Szelektivitás %
192	7	78,5
196	11	75,5

5. példa

Összehasonlító példa

A 2. példát megismételjük, azzal az eltéréssel, hogy a találmány szerinti aminelegy helyett 30,0 g $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-OH$ képletű ament használtunk, amelyet a 4 235 757 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismertet.

Az impregnáló oldat összetétele az alábbi volt:

21,000 g (25,9099 tömeg%) víz
30,000 g (37,0142 tömeg%,
0,179 mól ezüst) ezüstacetát
30,000 g (37,0142 tömeg%,
0,289 mól)

$H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-OH$
0,050 g (0,0617 tömeg%) céziumacetát

(A 0,289 mól amin 1 mól ezüstre vonatkoztatva 1,61 mól aminmennyiségnek felel meg. Ez az amin két komplexképző aminocsoportot tartalmaz.)

A kapott katalizátort az 1. példában leírtak szerint vizsgáltuk. A vizsgálat eredményeit az alábbiakban foglaljuk össze.

Hőmérséklet °C	Etilénátalakulás %	Szelektivitás %
192	7	79
196	10	76,5

6. példa

A találmány szerinti katalizátor előállítására az 1. példában ismertetett módon jártunk el, és 91,5 g mennyiségű alumíniumoxid gyűrűt az alábbi összetételű oldatba merítettünk 5 percre 40 °C hőmérsékleten:

10,500 g (26,5823 tömeg%) víz
15,000 g (37,9747 tömeg%,
0,088 mól ezüst) ezüstnitrát
3,800 g (9,6203 tömeg%,
0,052 mól) terc.-butil-amin

10,200 g (25,8227 tömeg%,
0,0139 mól) szek.-butilamin
(tehát 0,0191 mól aminelegyet – amely 27 súly%
tercier-butilaminból és 73 tömeg% szekunder-butil-
aminból állt – vettünk 0,088 mól ezüstre, azaz 1
mól ezüstre 2,16 mól amint használtunk.)

Az impregnáló oldat feleslegének lecsepegtetése
után a hordozót 30 percig szárítottuk 110 °C-on.
Az ilyen módon átitatott és megszáritott hordozót
ezután 3 percre bemeztettük 40 °C-on egy alábbi
összetételű oldatba:

0,670 g (0,0670 tömeg%) céziumnitrát
994,330 g (99,4330 tömeg%) metanol
5,000 g (0,500 tömeg%) víz

Az oldat feleslegének lecsepegtetése után a hordo-
zót 15 percig szárítottuk 110 °C-on. A redukciót az
1. példában ismertetett módon végeztük.

A kész katalizátor, amelynek előállításakor elő-
ször az ezüst teljes mennyiségét (első impregnálás),
majd azt követően a cézium teljes mennyiségét (má-
sodik impregnálás) vittük fel a hordozóra, 8,7 tö-
meg% ezüstöt és 0,017 tömeg% céziumot tartalma-
zott.

Az 1. példában alkalmazott vizsgálati körülmé-
nyek között 189 °C-on 1,5 térf.% etilénoxidot kap-
tunk. 7%-os etilénátalakuláskor 81%-os szelektivi-
tást értünk el.

7. példa

A találmány szerinti katalizátor előállítására az
1. példában ismertetett módon jártunk el, és 91,5 g
mennyiségű, alumíniumoxid gyűrűkből álló hordo-
zót szobahőmérsékleten, 5 percre az alábbi összeté-
telű oldatba merítettünk:

0,900 g (0,090 tömeg%) céziumnitrát
999,100 g (99,910 tömeg%) víz

Az oldat feleslegének dekantálása után a hordo-
zót 1 órában át szárítottuk 110 °C-on.

A szobahőmérsékletre lehűlt gyűrűket ezután ke-
verődobba helyeztük, ráöntöttünk 36 g impregnáló
oldatot, amely az alábbi összetételű volt:

10,500 g (26,5823 tömeg%) víz
15,000 g (37,9747 tömeg%,
0,088 mól ezüst) ezüstnitrát
3,500 g (8,8607 tömeg%,
0,048 mól) terc.-butilamin

10,500 g (26,5823 tömeg%, 0,144 mól) szek.-butilamin
és szobahőmérsékleten 3 percig lassan kevertük.
(Tehát 0,192 mól találmány szerinti amint – amely
25 tömeg% terciér-butilaminból és 75 tömeg% sze-
kunder-butilaminból állt – vettünk 0,088 mól ezüst-
re, azaz 1 mól ezüstre 2,16 mól amint alkalmaz-
tunk.)

5 perc állásidő után a dob tartalmát 30 percig
szárítottuk 110 °C-on, majd az 1. példában tárgyalt
módon levegő-nitrogén áramban redukáltuk.

A kész katalizátor, amelynek előállításakor elő-
ször a cézium teljes mennyiségét (első impregnálás),
majd utána az ezüst teljes mennyiségét (második
impregnálás) vittük fel a hordozóra, 8,6 tömeg%
ezüstöt és 0,018 tömeg% céziumot tartalmazott.

A kapott katalizátorral az 1. példa szerinti vizs-

gálati körülmények között 190 °C-on, 1,6 térf.%
etilénoxidot termeltünk. 6%-os etilénátalakuláskor
a szelektivitás 80,8% volt.

8. példa

A találmány szerinti katalizátor előállítására elő-
ször az alábbi összetételű oldatot készítettük:

26,582 g (26,5823 tömeg%) víz
37,975 g (37,9747 tömeg%,
0,223 mól) ezüstnitrát
8,860 g (8,8607 tömeg%,
0,121 mól) terc.-butilamin
26,590 g (26,5823 tömeg%,
0,363 mól) szek.-butilamin

(tehát 0,484 mól találmány szerinti aminelegyet
– amely 25 tömeg% terciér-butilaminból és 75 tö-
meg% szekunder-butilaminból állt – használtunk
0,223 mól ezüstre, azaz 1 mól ezüstre 2,17 mól amin
jutott).

Az első impregnáló lépésben 90 g mennyiségű, 1.
példa szerinti hordozót helyeztünk forgatható mű-
anyagdobba, és ráöntöttünk 35,2 g fenti összetételű
ezüst-amin impregnáló oldatot. A hordozóanyag
felszívta az egész oldatmennyiséget. Ezután a dob
tartalmát 40 percig szárítottuk szárítószekrényben
120 °C-on. A súlyvesztés 10 g volt. Ezzel a keze-
léssel 25,8 g ezüst-amin komplexet, azaz 8,5 g
ezüstöt vittünk fel a hordozóra. Szobahőmérséklet-
re történő lehűtés után a gyűrűkből álló hordozót
egy második impregnálásnak vetettük alá a fentebb
leírt forgatható dobban 38 mg céziumnitrátból és
10 g vízből álló impregnáló oldattal végzett bepe-
metezéssel. A hordozó a teljes oldatmennyiséget
felvette. 120 °C-on megszáritottuk (a súlyvesztés
9 g volt). Ezzel a második impregnálással a teljes
céziummennyiséget felvittük.

Szobahőmérsékletre való lehűtés után egy har-
madik impregnálást alkalmaztunk, amelynek a fenti
ezüst-amin impregnáló oldatból 8,6 g mennyiséget
használtunk fel az első impregnálásnál leírt módon.
A hordozót ezután 30 percig szárítottuk 110 °C-on.

Az ilyen módon nyert nyers katalizátort az 1.
példa szerint levegő-nitrogén eleggyel redukáltuk.
A kész katalizátor 10,6 tömeg% ezüstöt és 0,026
tömeg% céziumot tartalmazott.

A katalizátort az 1. példában megadott módon
vizsgáltuk, és az alábbi eredményeket kaptuk:

Hőmérséklet °C	Etilénátalakulás térf.%	Szelektivitás %
193	7	81,3
197	10	79,5

9. példa

A 8. példát megismételtük, azzal az eltéréssel,
hogy az impregnáló lépések sorrendjét a követke-
zőképpen változtattuk meg:

1. impregnáló lépés: első ezüstoffelvitel
 2. impregnáló lépés: második ezüstoffelvitel
 3. impregnáló lépés: céziumfelvitel
 A kész katalizátor 10,6 tömeg% ezüstöt és 0,026

tömeg% céziumot tartalmazott.
 A katalizátort az 1. példában ismertetett módon vizsgáltuk, és az alábbi eredményeket kaptuk:

Hőmérséklet °C	Etilénátalakulás térf. %	Szelektivitás %
194	7	81,1
198	10	79,2

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás ezüstkatalizátor előállítására, amelynek során hőálló, porózus hordozóanyagra a katalizátor tömegére vonatkoztatott 3–20 tömeg% ezüstöt és promotorként 0,003–0,05 tömeg% káliumot, rubídiumot, céziumot vagy ezek keverékét visszük fel oly módon, hogy a hordozóanyagot ezüstó-amin-komplexekkel és promotorvegyületekkel impregnáljuk és az így impregnált hordozót 170–400 °C hőmérsékletre melegítjük, *azzal jellemezve*, hogy az ezüstó-amin-komplex képzéséhez aminként olyan elegyet alkalmazunk, amely 10–40 tömeg% mennyiségben legalább egy (I) általános képletű tercier-alkil-aminból



és 60–90 tömeg% mennyiségben legalább egy (II) általános képletű szekunder-alkil-aminból áll,



a fenti képletekben R_1, R_2, R_3, R_4 és R_5 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport. (Elsőbbség: 1983. 03. 24.)

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy tercier-alkil-aminként tercier-butil-amint, szekunder-alkil-aminként pedig szekunder-butil-amint alkalmazunk. (Elsőbbség: 1983. 03. 24.)

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hordozóanyagra 7–14 tömeg% ezüstöt és 0,008–0,035 tömeg% promotort viszünk fel. (Elsőbbség: 1983. 03. 24.)

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy promotorként céziumot alkalmazunk. (Elsőbbség: 1983. 03. 24.)

5. Eljárás ezüstkatalizátor előállítására, amelynek során hőálló, porózus hordozóanyagra a katalizátor tömegére vonatkoztatott 3–20 tömeg% ezüstöt és promotorként 0,003–0,05 tömeg% káliumot, rubídiumot, céziumot vagy ezek keverékét visszük fel oly módon, hogy a hordozóanyagot legalább egyféle ezüstsót, legalább egy ezüstó-amin-komplex képzésére alkalmas szerves amint és legalább egy az ezüstó-amin-komplexben oldható promotorvegyületet tartalmazó vizes oldattal impregnáljuk és az így impregnált hordozóanyagot 170–400 °C hőmérsékletre melegítjük, *azzal jellemezve*, hogy szerves aminként olyan elegyet alkalmazunk, amely 10–40 tömeg% mennyiségben legalább egy (I) általános képletű tercier-alkil-aminból



és 60–90 tömeg% mennyiségben legalább egy (II) általános képletű szekunder-alkil-aminból áll,



a fenti képletekben R_1, R_2, R_3, R_4 és R_5 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport. (Elsőbbség: 1982. 07. 24.)

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy tercier-alkil-aminként tercier-butil-amint, szekunder-alkil-aminként pedig szekunder-butil-amint alkalmazunk. (Elsőbbség: 1982. 07. 24.)

7. Az 5. vagy 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hordozóanyagra 7–14 tömeg% ezüstöt és 0,008–0,035 tömeg% promotort viszünk fel. (Elsőbbség: 1982. 07. 24.)

8. Az 5., 6. vagy 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy promotorként céziumot alkalmazunk. (Elsőbbség: 1982. 07. 24.)

Rajz nélkül

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himér Zoltán osztályvezető
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (878179/09)
88-1280 — Dabasi Nyomda, Budapest — Dabas
Felelős vezető: Bálint Csaba igazgató