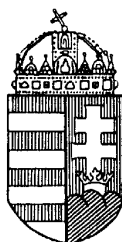


(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**202 132 B**

(22) Bejelentés napja: 1987.10.30.

(21) 4897/87

(33) US

(32) 1986.10.31.

(31) 926.026.,926.025

(51) Int Cl<sup>5</sup>

**B 01 J 23/00**

**B 01 J 23/48**

**B 01 J 23/32**

**C 07 D 303/04**

(41) (42) Közzététel napja: 1989.01.30.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma

a Szabadalmi Közlönyben: 1991.02.28. SZKV/1991.02.

(72) Feltaláló:

Lauritzen Marie Ann, Huston,  
Texas (US)

(73) Szabadalmas:

Shell International Research Maatschappij  
B.V., Hága (NL)

### **(54) ELJÁRÁS ETILÉN-OXID ÉS ETILÉN-OXID SZINTÉZISÉNÉL ALKALMAZHATÓ KATALIZÁTOR ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

#### **(57) KIVONAT**

A találmány etilén-oxid előállításánál alkalmazható hordozós katalizátor előállítására vonatkozik, amely 1-30 t% mennyiségű ezüstöt és 0,01-15 mmól/l kg katalizátor mennyiségben réniomot, valamint promotorként 10-3000 ppm mennyiségű egy

vagy több alkálifémet és adott esetben további promotorokat tartalmaz.

A találmány vonatkozik továbbá a fenti katalizátor jelenlétében végzett etilén-oxid előállítási eljárására is.

*A leírás terjedelme: 13 oldal, 5 ábra*

**HU 202 132 B**

A találmány etilén-oxid előállításához alkalmazható ezüst- és rénum-tartalmú hordozós katalizátorok előállítására vonatkozik, továbbá a találmány oltalmi körébe tartozik ezek alkalmazásával az etilén-oxid előállítása is.

Etilén-oxid etilénből és oxigénből való előállításához régóta alkalmaznak hordozós ezüstkatalizátorokat. Kismennyiségű alkálifémet, így például káliumot, rubidiumot és céziumot, mint promotort tartalmazó hordozós ezüstkatalizátorokat írnak le például a 3.962.136. és 4.010.115. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban.

A 3.844.981. és 3.962.285. számú amerikai egyesült államokbeli és a 0.325.715. számú nagy-britanniai szabadalmi leírások ezüst-rénium katalizátorokat írnak le. A leírás szerint nagy fajlagos felületű ezüst-származékokat, így például ezüst-oxidot alkalmaznak, amelyet rénum oldattal impregnálnak, majd redukálják, amikor is rénum-ezüst ötvözetet nyernek, a katalizátorhoz azonban nem alkalmaznak hordozót. A 4.548.921. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint ezüst-tartalmú hordozós katalizátort alkalmaznak rénummal együtt, amelyet úgy állítanak elő, hogy a hordozóra először a rénumot viszik fel finom eloszlású részecskék formájában, majd a részecskék külső felületére ezüstöt csapatnak ki. A 3.972.829. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerinti hordozóra katalitikus mennyiségben aktív fémvegyületet visznek fel oly módon, hogy a hordozót szerves tiósavat vagy merkaptokarbonsavat és egy katalizátor prekuzort tartalmazó oldattal impregnálják. A katalitikusan aktív fémként a periódusos rendszer IVA, IB, VIB, VIII és VIIIB csoportjába tartozó fémekeket, így például rénumot alkalmaznak oxidált vagy redukált formában. A promotor mennyiségű rénumot és promotor mennyiségű alkálifémet tartalmazó, hordozóként porózus szigetelőanyagot alkalmazó ezüstkatalizátort nem említik. A 4.459.372. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás rénum alkalmazását ismerteti fémbevonattal (például Ti, Zr, Hf, V, Sb, Pb, Ta, Nb, Ge és/vagy Si) ellátott alumínium-oxid és szilícium-oxid hordozón. Egyetlen hivatkozás sincs azonban promotor mennyiségű rénumot tartalmazó, ezüstbázisú, alkálifémmel doppolt (adalékolt hordozós katalizátorra).

Bár az alkálifémmel adalékolt hordozós ezüstkatalizátorok kereskedelmi forgalomban hozzáférhetőek és széleskörűen alkalmazzák különösen a szelektivitás fokozására, a különböző katalizátorok továbbfejlesztése jelenleg is állandóan előtérben van. Különösen kívánatos a jelenlegi alkálifémmel adalékolt katalizátorok szelektivitásának és egyidejűleg a stabilitásának fokozása, amelyet eddig még nem sikerült kielégítően megoldani.

Találmányunk célja olyan továbbfejlesztett, katalitikus hatású hordozós ezüstkatalizátor biztosítása, amely még rénumot és legalább egy további promotort fém- vagy fémvegyületet tartalmaz.

A találmányunk tárgya tehát eljárás etilén-oxid szintézisének alkalmazható katalizátor előállítására, amely hordozóanyagra felvitt ezüstöt és promotorként egy vagy több alkálifémet tartalmaz és jellemzője, hogy az ezüstöt 1–30 tömeg%-ban alkal-

mazzuk 0,01–15 mmól/1 kg katalizátor mennyiségű rénummal, 10–3000 ppm mennyiségű alkáli fémmel és adott esetben további promotorként alkáliföldfémmel, a periódusos rendszer VA vagy VIA csoportjába tartozó elemmel vagy annak vegyületével vagy kénnel vagy foszforral vagy ezek valamely vegyületével együtt és ezen komponenseket a hordozóra oldataikkal egy- vagy több lépésben, ismert módon végzett impregnálással viszik fel.

A találmány szerinti eljárás egyik előnyös megvalósításánál a további fém kálium, rubidium, cézium vagy ezek keveréke és mennyiségük a teljes katalizátor mennyiségére vonatkoztatva 20 és 1500 ppm közötti érték, a rénum mennyisége pedig 0,2 és 5, előnyösen 0,3 és 3,5 mmól rénum 1 kg katalizátorra vonatkoztatva. A rénum előnyösen vizes alkálifém-hidroxiddal, különösen 20 mmólos nátrium-hidroxid oldattal extrahálható formában van jelen. Az ezüst, alkálifém promotort és rénum promotort, valamint a hordozó kombinációja egy előnyös kiviteli formában nagyobb szelektivitást, különösen nagyobb kezdeti szelektivitást biztosít adott oxigén-átalakulás mellett, mint az ismert ezüst tartalmú hordozós katalizátorok, amelyeknél rénumot és további fém promotort nem alkalmaznak.

Az 1. ábrán a szelektivitás értékeket ábrázoltuk cézium promotort és rénumot tartalmazó találmány szerinti, valamint rénumot nem tartalmazó katalizátor esetében. Az adatok egyértelműen mutatják a találmány szerinti katalizátor esetében kapott megnövekedett kezdeti szelektivitást. A 2. ábrán a kopromotorként ként vagy kénegyületet tartalmazó katalizátor megnövekedett szelektivitását mutatjuk be. A 3–8. ábrák az 1. táblázatban összefoglalt hordozóanyagok (A–F) pórusméret-eloszlási görbéi.

Az etilén és oxigén gőzfázisban végzett reakciójánál az etilén általában az oxigénhez viszonyított kétszeres mennyiségben (mólban kifejezve) vagy még gyakrabban nagyobb mennyiségben van jelen. Ezért a konverziót a reakciónál felhasznált oxigén mólmennyiségének megfelelően számoljuk. Az oxigénkonverzió függ a reakcióhőmérséklettől, ez utóbbi pedig az alkalmazott katalizátor aktivitásának mértéke. A T<sub>40</sub> érték jelenti azt a hőmérsékletet °C-ban, amelyenél az oxigénátalakulás 40 mól százalékos. Ez a hőmérséklet magasabb, ha az oxigénkonverzió is magasabb. Ez a hőmérséklet azonban nagymértékben függ az alkalmazott katalizátortól és a reakciókörülményektől. Az etilén-oxidra vonatkoztatott szelektivitás az etilén-oxid mólmennyiségét jelenti a reakciótermékben az átalakult etilén mólmennyiségére számolva. S<sub>40</sub> értékű szelektivitás 40 mól százalékos oxigénkonverziót jelent. Az ezüsttartalmú hordozós katalizátor szelektivitása csökkenhet a reakcióidő múlásával. Ha különböző ezüstkatalizátorokat hasonlítunk össze szelektivitás szempontjából, igen fontos, hogy azonos időpontokban és azonos reakciókörülmények között értékeket hasonlítsunk össze. Az alkalmazott „kezdeti szelektivitás” kifejezés azt jelenti, hogy a katalizátor szelektivitását konstans 40%-os oxigénkonverziónál, körülbelül 3300 óránkénti gáz térfogatsebességnél mértük, 16 ± 4 katalizátor üzemóra

után. Hacsak másképpen nem jelöljük, a példákban megadott szelektivitás értékek minden esetben kezdeti szelektivitást jelentenek.

A találmány szerinti eljárásnál a katalizátort úgy állítjuk elő, hogy a hordozóanyagot, előnyösen szigetelőanyagú hordozót megfelelő oldószerben oldott ezüstionnal, ezüstvegyülettel, ezüst-komplexszel vagy ezüstszóval impregnáljuk, amelyből a teljes katalizátor tömegére vonatkoztatva 1–30 tömeg%, előnyösen 5–20 tömeg% ezüst válik ki a hordozóra, majd az így impregnált hordozót az oldattól elválasztjuk és a kivált ezüstöt fémezüstté redukáljuk. Az ezüst felvitellel egyidejűleg, azt megelőzően vagy azt követően visszük fel a további fém(ek), valamint a rénium ionjait vagy vegyületeit vagy komplexeit vagy sóit is, a megfelelő oldószert alkalmazva oldásukra. Az ezüst és a rénium tömegaránya a katalizátorban előnyösen nagyobb, mint 1.

A találmány szerinti eljárásnál alkalmazott katalizátor-hordozó bármely porózus, szigetelőanyagú, az etilén-oxid előállítás körülményei között inert anyag lehet. Ilyen anyagok a szakember számára ismertek és lehetnek például természetes vagy mesterséges makroporózus anyagok, amelyek BET fajlagos felülete  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  alatti érték. Különösen előnyösek erre a célra a különböző alumínium-oxidok (például „Alundum” márkanevű termékek), továbbá csontszén, horzsakő, magnézium-oxid, cikónium-oxid, kovasav, Fuller-föld, szilícium-karbid,

szilícium-oxid és/vagy szilícium-karbid, szilícium-oxid, magnézium-oxid, különböző anyagok, természetes és mesterséges zeolitok és kerámia anyagok porózus agglomerátumát tartalmazó keverék. A találmány szerinti eljárásnál különösen előnyösen alkalmazhatók a különböző alumínium-oxidok, különösen az alfa-alumínium-oxid. Alfa-alumínium-oxid alkalmazásakor különösen előnyös, ha annak fajlagos felülete BET-módszerrel meghatározva  $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$  és  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , különösen  $0,02 \text{ m}^2/\text{g}$  és  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , még különösebben  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  és  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  közötti érték és ismert víz-abszorpciós módszerrel meghatározva a pórustérfogat  $0,1$  és  $0,75 \text{ ml/g}$  közötti érték. A fajlagos felület meghatározására szolgáló BET módszer részletesen például a következő irodalmi helyen van ismertetve: Brunauer, S., Emmet, P.Y. és Teller, E., J. Am. Chem. Soc., **60**, 309–16 (1938).

Bizonyos alfa-alumínium-oxid tartalmú hordozóanyagok különösen előnyösek. Ezen anyagok pórusátmérője viszonylag egyenletes eloszlású BET fajlagos felületük  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  és  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ , előnyösen  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  és  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  közötti érték és a fentiek szerinti pórustérfogatuk  $0,1 \text{ ml/g}$  és  $0,75 \text{ ml/g}$ , előnyösen  $0,25 \text{ ml/g}$  és  $0,55 \text{ ml/g}$  közötti érték. Ilyen anyagokat, amelyeket az 1. táblázatban is összefoglalunk, például a Norton Company vagy a United Catalyst, Inc. gyárt.

1. táblázat

Hordozók	A	B	C	D	E	F
Bet fajlagos felület $\text{m}^2/\text{g}^{\text{a}}$	0,21	0,42	0,42	0,48	0,57	2,06
Pórustérfogat (vízzel telíthető), ml/g	0,26	0,36	0,41	0,49	0,44	0,65
Aprítási szilárdság, FPCS, $\text{V}^{\text{b}}$	100%	97%	átl.21	90%	90%	nincs
	20 font	15	int.	14	15	adat
			15–30			
Teljes pórustérfogat, Hg, $\text{ml/g}^{\text{c}}$	0,26	0,42	0,42	0,46	0,42	0,65
Átlagos pórusátmérő, Hg, $\text{Å}^{\text{c}}$	620	560	640	550	770	1000
Közepes pórusátmérő, Hg, mikron $\text{c}, \text{e}$	3,7	2,7	3,4	3,4	2,4	2,5
350 Å-nél nagyobb pórusok %-os mennyisége $\text{c}$	90,0%	88,5%	89,5%	89,1%	91,5%	94,1%
1 mikronnál nagyobb pórusok %-os mennyisége	87,0%	82,5%	83,4%	82,3%	83,5%	61,0%
Alfa-alumínium-oxid t%	99,5	98	98,5	98,5	98	70–75
Vízzel kimosható Na, ppm	12	53	21	24	18	nincs
						adat
Savval kimosható Na, ppm	40	96	87	51	45	nincs
						adat
Vízzel kimosható K, ppm	5	22	21	22	10	nincs
						adat
Savval kimosható Fe, ppm	2	5	nincs	1	5	nincs
			adat			adat
$\text{SiO}_2$ tartalom, t%	0,5	2	1,5	15	2	25–30

a) Brunauer, Emmet fent hivatkozott módszere szerint.

b) „Flat Plate” törési szilárdság, egyes szemcsére.

c) Hg-behatolás  $380.10^6 \text{ Pa}$  nyomásig, Micrometrics Autopore 9200 vagy 9210 alkalmazásával ( $130^\circ$ -os érintkezési szög,  $0,473 \text{ N/m Hg}$  nyomás).

e) A közepes pórusátmérő azt az értéket jelenti, amelynél az összes pórus 50%-a kisebb (vagy nagyobb).

A fenti c) pont szerint az 1. táblázatban összefoglalalt anyagokra (A–F) meghatározott Hg-telítési értékek alapján felvett porus-eloszlási görbéket a 3–8. ábrák szemléltetik.

Az 1. táblázatban ismertetett anyagok közül a katalizátor szelektivitás és aktivitás szempontjából előnyösek a B és D jelű anyagok.

Függetlenül a felhasznált hordozóanyag fajtájától, a hordozóanyagot általában formázott részecskék alakjában alkalmazzuk, ami lehet bármely, a fix-ágyas reaktoroknál alkalmazható forma, így például kisebb vagy nagyobb darabos szemcse-pellet, gyűrű, gömb stb. formájú szemcse. Az etilén-oxid reaktorokban a katalizátor befogadására leggyakrabban különböző hosszúságú csőben elhelyezett hordozókat alkalmazunk, amelyek külső átmérője körülbelül 1,8 és 6,8 cm, belső átmérője 1,3–6,4 cm és hossza 4,5–13,5 m. Az ilyen reaktorokban a katalizátor hordozó előnyösen kerek-, így például gömb-, pellet-, gyűrű vagy tablettá-formájú, amelyek átmérője 0,25–2 cm.

Az adott katalizátorokhoz megfelelően választjuk meg a fajlagos felület és porustérfogat értékét. Így például a BET fajlagos felület alsó értéke általában 0,01, 0,05 és 0,2 m<sup>2</sup>/g és felső értéke általában 1, 3, 5, 10, 15 és 20 m<sup>2</sup>/g. A vízzel telíthető porusátmérő alsó értéke általában 0,05, 0,2 és 0,35 ml/g, felső értéke általában 0,6 és 0,8 ml/g.

A katalizátor előállításánál úgy járunk el, hogy a promotor fémeket és a réniomot oldható sóik és/vagy egyéb vegyületeik formájában az ezüsttel egyidőben, azt megelőzően vagy azt követően visszük fel a hordozóra. A promotort felvihetjük egy lépésben és a réniomot egy másik lépésben vagy akár több lépésben is. Előnyösen úgy járunk el, hogy a promotor fémeket és a réniomot is az ezüsttel egyidőben visszük fel, de az egymást követő, tetszés szerinti sorrendben végzett felvitellel is jó minőségű katalizátort nyerünk.

Bár a további fémek tiszta fémes állapotban is alkalmazhatók, nem ez az előnyös. Általában ionos formában, sóik vagy más vegyületeik formájában kerülnek felvitelre megfelelő oldószerben oldva. Ezzel az oldattal impregnáljuk a porózus hordozót az ezüst-ionsó- vagy komplexet tartalmazó oldattal való impregnálás vagy kicsapás előtt, alatt vagy után. A további fém promotort felvihetjük azután is, hogy az ezüstöt a hordozón már redukáltuk. A promotor fém mennyisége függ a hordozó fajlagos felületétől, a porusstruktúrájától, a felület kémiai tulajdonságaitól, a katalizátor ezüst-tartalmától, az adott fém-kationnal együtt alkalmazott iontól, valamint a réniom mennyiségétől. A felhasznált mennyiség általában 10 és 3000, előnyösen 15 és 2000, még előnyösebben 20 és 1500 ppm (fémben kifejezve) a katalizátor teljes tömegére vonatkoztatva. Különösen előnyösen 50–1000 ppm mennyiséget alkalmazunk. Az említett határokon belüli előnyös értékektől várható hatások különböző egyéb faktortól is függenek, így például a reakcióköörülményektől, a katalizátor előállítási eljárástól, a hordozó fajlagos felületétől, porustérfogatától, a felület kémiai tulajdonságaitól, az ezüsttartalomtól, az egyéb vegyületek mennyiségétől, további fémek

5 mellett jelenlévő egyéb kationok és anionok minőségétől, amelyeket a fémek és a réniom felvitelénél az impregnáló oldatban alkalmaztunk. Ezek hatását kísérleti úton kell meghatározni. A további fém-promotorok a katalizátorban általában kationok (ionok), vegyületek vagy komplexek, felületi vegyületek vagy felületi komplexek formájában vannak jelen és nem a rendkívül aktív szabad fém formájában. A korlátozás szándéka nélkül kimondva, előnyös, ha a fém-promotorok oxid-vegyületeik formájában vannak jelen. Még előnyösebben, ezek a fémek valószínűleg a hordozó felületén az alumíniummal és/vagy az ezüsttel alkotott kevert vagy kettős felületi oxidok vagy komplex oxidok formájában vannak jelen, nagy valószínűséggel a reakciókeverékből vagy reakciókeverékben képződött egyéb vegyületek, így például kloridokkal vagy karbonátokkal kombináltak.

20 A fentiekből kitűnik tehát, hogy a találmány szerinti katalizátor két különböző promotort tartalmaz, az első a réniom, a második a további fémvegyület. Az „első” és „második” megjelölés azonban semmiképpen sem jelent fontossági sorrendet a szelektivitás növelésének szempontjából. A szelektivitás növelése szempontjából a második promotor szerepe még nagyobb is lehet, mint a réniomé.

25 Második promotor fémként számos fém alkalmazható. Előnyösen a periodosus rendszer VA vagy VIA csoportjába tartozó fémet, így például molibdént, wolframot, krómot, vanádiumot vagy mangánt alkalmazunk. A molibdén, wolfram és króm alkalmas lehet más egyéb fémek mellett kopromotorként való alkalmazásra is. A nemesfemes elemek közül kopromotorként alkalmazható a kén vagy a foszfor is.

30 Előnyös második promotor fémek közé tartoznak az alkáliföldfémek, így például a magnézium, bárium és kalcium, továbbá még előnyösebbek az alkálifémek, így például a kálium, rubidium, cézium vagy ezek keveréke, különösen előnyös a cézium. Különösen előnyösek az ún. magasabb alkálifémek, azaz a kálium, rubidium és cézium vagy ezek keveréke. A „keverék” tartalmazhat két vagy több alkálifémet a promotor hatás fokozására. Így például alkalmazhatjuk a következő keverékeket: cézium+rubidium, cézium+kálium, cézium+nátrium, cézium+lítium, cézium+rubidium+nátrium, cézium+kálium+nátrium, cézium+lítium+nátrium, cézium+lítium+nátrium, cézium+rubidium+kálium+nátrium, cézium+rubidium+kálium+lítium vagy cézium+kálium+lítium. Ha a magasabb alkálifémeket keverékben alkalmazzuk, a keverék legalább két következő fémet tartalmaz: kálium, rubidium, cézium. Így például egy előnyös megvalósítási formánál, ha a magasabb alkálifém kálium, rubidium, cézium vagy ezek keveréke, a káliumot céziummal vagy a rubidiumot céziummal vagy a káliumot rubidiummal alkalmazzuk, vagy ezeket együttesen is alkalmazhatjuk. Ha például káliumot céziummal együtt alkalmazunk, a kálium és cézium tömegszázalékos aránya 0/100 és 100/0 közötti érték, így például 20/80, 50/50 vagy 74/26. Az egyéb keverékeknél hasonló arányokat használunk. Legelőnyösebb promotor fém a cézium.

65 Nyilvánvaló, hogy a katalizátorban jelenlévő al-

kálifém teljes mennyisége nem biztos, hogy azonos az impregnálással bevitt promotor alkálifém mennyiséggel. Ez utóbbi nem tartalmazza azt az alkálifém mennyiséget, amely a hordozó anyagában eredetileg is kötve volt, így például a kalcinálás során kötődött, vagy megfelelő oldószerrel, így például vízzel, rövidszénláncú alkoholokkal vagy aminokkal vagy ezek keverékével nem extrahálható ki, és promotor hatása nincs. Mindazonáltal maga a hordozó is lehet a promotor alkálifém forrása, mivel tartalmazhat alkalmas oldószerrel, így például vízzel vagy rövidszénláncú alkohollal kiextrahálható alkálifémet, amelyet azután az alkálifémek bevitelére alkalmas impregnáló oldatként alkalmazhatunk.

A találmány értelmében a „vegyület” megnevezés magában foglalja a megfelelő elemek felületi és/vagy kémiai kötéssel, így például ionos és/vagy kovalens kötéssel létrehozott vegyületét. Az „ionos” vagy „ion” megnevezés alatt elektromos töltéssel rendelkező részecskéket értünk, a „kationos” vagy „kation” megjelölés pozitív, az „anionos” vagy „anion” megnevezés negatív töltésű részecskét jelent. Nyilvánvaló, hogy vákuumban ionok nincsenek jelen, hanem a megfelelő ellenionnal semlegesítve vannak. Az „oxidos” megjelölés olyan töltött vagy semleges vegyületre vonatkozik, amelyben a szóbanforgó elem oxigénhez és egy vagy több másik elemhez kapcsolódik felületi vagy kémiai kötéssel, így például ionos és/vagy kovalens és/vagy koordinációs kötéssel. Ennek megfelelően az oxigén-tartalmú vegyületek lehetnek kevert, kettős vagy komplex felületi oxidok, így például lehetnek csak oxigént tartalmazó oxidok, hidroxidok, nitrátok, szulfátok, karboxilátok, karbonátok, hidrogén-karbonátok, oxi-halogenidok vagy felületi-kötésű típusok, amelyeknél a szóban forgó elem közvetlenül a hordozó felületén lévő oxigénhez kapcsolódik.

A „promotor-hatású mennyiség” azt jelenti, hogy az adott komponens a katalizátorban olyan mennyiségben van jelen, hogy a katalizátor egy vagy több tulajdonságát fokozza, az ilyen anyagot nem tartalmazó katalizátor megfelelő tulajdonságához viszonyítva. Ilyen tulajdonságok többek között például a következők: üzembiztonság (a reakció megszabadásával szembeni biztonság), szelektivitás, aktivitás, konverzió, stabilitás és kihozatal. A szakember számára nyilvánvaló, hogy a promotor-hatású mennyiség bizonyos tulajdonságokat fokozni képes, míg más tulajdonságokat nem befolyásol vagy éppen gátol. Nyilvánvaló az is, hogy a különböző katalizátor tulajdonságok javítása különböző reakció-körülmények között megnövekedett szelektivitású katalizátort, más üzemi körülmények között alkalmazva nagyobb aktivitású katalizátorként működtethetünk és egy adott etilén-oxid üzem vezetője beállítása szerint megváltoztathatja az üzemi paramétereket, még más katalizátor-tulajdonságok rovására is, annak érdekében, hogy a kiindulási anyagok költségének, az energiaköltségek, melléktermék-elávolítási költségek figyelembevételével a teremelési értéket növelje. A találmány szerinti ezüst, hordozóanyag, alkálifém és réniium kombináció lehetővé teszi egy vagy több katalizátor-tulajdonság nagyobb mértékű javítását, mint az az alkálifém és ré-

niium promotor nélküli hordozós ezüst katalizátorokkal lehetséges. Különösen előnyösen javíthatók a tulajdonságok az olyan kombinációhoz képest, amelyek ezüstöt, hordozót és egy második promotert tartalmaznak, de nem tartalmaznak réniiumot, promotor hatású mennyiségben.

A „katalitikus hatású mennyiségű” ezüst azt a mennyiséget jelenti, amelynél mérhető mennyiségű konverzió jelentkezik etilén és oxigén reagáltatásakor.

A találmány szerinti eljárással nyert katalizátor egyik előnyös kiviteli formájánál az etilén-oxid szelektivitása vagy a) legalább 20%, 20%-os oxigénkonverzió szintnél, vagy b) legalább 10%, 40%-os oxigén konverzió szintnél. A katalizátor működésének vizsgálatára egy előnyös módszert ismertetünk az 1. példában, és az ott bemutatott pozitív eredmény a találmány szerinti előnyös kivitelű katalizátorok mértéke.

A találmány egy másik előnyös megvalósítási formájánál keressük azt a legkisebb „hatásos promotor mennyiséget”, a réniiumra és/vagy egyéb promotor fémre vonatkozóan, amely a katalizátor működésének javításához vezet akár a szelektivitást, konverziót vagy stabilitást illetően. Erre vonatkozó mérési módszerünket is az 1. példa tartalmazza és a bemutatott mérési körülmények alapján az ilyen katalizátorok minősíthetők. A javulás mértékét az azonos reakciókörülmények között működtetett, de réniiumot és egyéb promotor fémet egyáltalán nem, vagy csak ezek egyikét tartalmazó hordozós ezüst-katalizátorhoz viszonyítottuk.

Még előnyösebb javulás érhető el a réniiumot tartalmazó katalizátorokkal azokhoz a katalizátorokhoz viszonyítva, amelyek azonos körülmények között üzemelnek, de csak ezüstöt, hordozót és további promotor fémet tartalmaznak.

A legelőnyösebb katalizátorok közé tartoznak azok, amelyeknél a szelektivitás növekedése legalább 0,1, különösen legalább 0,3%. Még előnyösebbek azok a katalizátorok, amelyek egyidejűleg növelik a szelektivitást, a stabilitást vagy a stabilitás és a szelektivitás közötti egyensúlyt.

A hordozó réniium-ionokkal, sókkal, vegyületekkel és/vagy komplexekkel is impregnálva van. Ezt az impregnálást végezhetjük egyidőben az alkálifém promotorral végzett impregnálással, vagy az előtt vagy az után vagy akár az ezüst felvételével egyidejűleg, vagy előtte vagy utána. Előnyösen olyan impregnáló oldatot alkalmazunk, amely a réniiumot, az alkálifémet és az ezüstöt együttesen tartalmazza. A réniium előnyös mennyisége fémekben kifejezve 0,01 mmól és 15 mmól, még előnyösebben 0,2 mmól és 5 mmól, különösen előnyösen 0,3 mmól és 3,5 mmól közötti érték a katalizátor teljes tömegére számolva. A határok közötti legelőnyösebb mennyiségtől várható hatás függ például a reakciókörülményektől, a katalizátor előállítási körülményeitől, a hordozó fajlagos felületétől és pórustérfogatától, a felület kémiai tulajdonságaitól, a katalizátor ezüst-, alkálifém- és egyéb promotor fém-tartalmától, a réniium és alkálifém mellett jelenlévő egyéb anionoktól és kationoktól, valamint az impregnáló oldatból visszamaradó egyéb vegyületektől. Ezek alapján a mennyiségét kísérleti úton határozzuk meg. A réni-

um mennyiségét általában fémekben kifejezve adjuk meg, függetlenül attól, hogy milyen formában van jelen.

A rénius promotor hatását számos faktoral befolyásolhatjuk, ilyenek például a reakciókörülmények, a katalizátor előállításí eljárás, a hordozó fajlagos felülete, pórustérfogata, a felület kémiai tulajdonsága, a katalizátor ezüst és egyéb fém-tartalma, más egyéb vegyületek, ionok jelenléte önmagukban vagy az alkálifémmel vagy réniiummal kombináltan, továbbá az impregnáló oldatból visszamaradó egyéb vegyületek. Egyéb aktivátorok, stabilizátorok, promotorok vagy katalizátorhatás-fokozók szintén befolyásolják a rénius promotor hatását. Természetesen a promotor hatású rénius mellett ilyen anyagokat tartalmazó, etilén-oxid előállításánál alkalmazható katalizátorok is a találmány oltalmi körébe tartoznak, ha azok nagyobb szelektivitást mutatnak az azonos körülmények között alkalmazott, de réniusot nem tartalmazó katalizátorokhoz viszonyítva.

A rénius bevitelére olyan rénius vegyületeket, sókat vagy komplexeket alkalmazunk, amelyek megfelelő, előnyösen vizes oldószerben oldhatók. Még előnyösebben olyan vegyületeket alkalmazunk, amelyek az ezüst és további promotor fémek bevitelére szolgáló vegyületek oldószerében oldhatók. Rénius vegyületeként például valamely következő vegyület alkalmazható: rénius-sók, így például rénius-halogenidok, rénius-oxi-halogenidok, renátok, perrenátok, oxidok, rénius-savak. Előnyösek a perrenátok, így például az ammónium perrenát. Alkalmazhatók továbbá az alkáli-perrenátok, ezüst-perrenátok és más perrenátok, továbbá a rénius-heptoxid. A rénius-heptoxid ( $Re_2O_7$ ) vízben való oldáskor perrénsavvá ( $HReO_4$ ) vagy hidrogén-perrenáttá hidrolizál. Ily módon a találmány értelmében a rénius-heptoxid perrenátnak, azaz  $ReO_4$ -nek tekinthető. Vannak azonban vízben nem oldható rénius vegyületek is, amelyek azonban különböző vegyületekkel, így például savakkal, bázisokkal, peroxidokkal, alkohollokkal vízoldhatóvá tehetők és így módon ezek a vegyületek is a megfelelő vízzel és más alkalmas oldószerrel a hordozó impregnálására felhasználhatók. Vannak olyan rénius vegyületek is, amelyek oldásuk után nem az eredeti formájukban találhatók az oldatban. Például fém réniusot is alkalmazhatunk, amely vízben ugyan nem, de tömény salétromsavban vagy hidrogén-peroxidban oldható és ilyen formába szintén alkalmazható impregnáló oldatként.

A találmány szerinti katalizátor előnyös megvalósítási formájánál a rénius a katalizátoron vizes lúgos oldattal extrahálható formában van jelen. Erre a célra, a rénius extrahálhatóságának megállapítására 20 mmólos vizes nátrium-hidroxid oldatot alkalmazunk, bár más lúgos oldatok, bármilyen más koncentrációban szintén használhatók. Ilyen oldatok lehetnek például a következők: más alkálifém-hidroxid, alkáliföldfém-hidroxid, ammónium-hidroxid vagy szerves bázist tartalmazó oldatok.

A fenti előnyös megvalósítási formánál a rénius nem fémes állapotban, hanem vegyület, komplex vagy ion-formában van jelen. Az extrakciót végezzük a frissen készült katalizátoron vagy a már

működtetett katalizátoron is. A vizsgálathoz például 1–10 g friss vagy használt katalizátort alkalmazunk, amelyet 10–50 ml 20 mmólos vizes nátrium-hidroxid oldattal extrahálunk 100 °C hőmérsékleten 10 percig. A rénius-tartalmat az extraktum alikvot részéből spektrofotometriás úton határozzuk meg (V. W. Meloche és mársai, *Analytical Chemistry*, 29 (1957), 527). A módszernél alfa-furildioximmal színes rénius-komplexet képzünk hígított sósavas oldatban ón(II)-kloriddal végzett redukálással.

A találmány szerinti katalizátor előállításánál az ezüstsót, -vegyületet vagy -komplexet vizes oldószerben oldjuk, majd a kapott oldattal a hordozót impregnáljuk, az impregnált hordozót az oldattól elválasztjuk, például centrifugálással, majd szárítjuk. Az így kapott impregnált hordozón ezután az ezüstsót melegítéssel fémezüstté redukáljuk. A melegítést általában 50 °C és 600 °C közötti hőmérsékleten annyi ideig végezzük, míg a felületen a felvitt vegyületek finom-eloszlású, a külső felületet és a pórusok belső felületét egyaránt bevonó, fémes ezüst bevonatot nyerünk. A hőkezelési művelet alatt a hordozót levegővel vagy más oxigén-tartalmú gázzal redukáló gázzal vagy inert gázzal vagy ezek keverékével érintkezethetjük.

Az ezüst hordozóra való felvitelére számos ismert eljárást alkalmazhatunk. A hordozót impregnálhatjuk például vizes ezüst-nitrát oldattal, majd az impregnált hordozót szárítjuk és hidrogénnel vagy hidrazinnal redukáljuk. Az impregnálást végezhetjük ezüst-oxid vagy oxalát vagy ezüst-karbonát ammóniás oldatával, majd szárítás után a redukálást hőkezeléssel, például 600 °C-ig végzett hőkezeléssel végezzük. Alkalmazhatunk továbbá az impregnálásra különleges, ezüst-sót, szolubilizáló szert és redukálószerrel együttesen tartalmazó oldatot is, így például vicinális alkanol-aminokat, alkilén-diaminokat és ammóniát tartalmazó oldatokat.

Példaképpen felsorolunk egy alkalmas összetételt:

- A) karbonsav ezüst-sója,
- B) szerves amin, alkálikus szolubilizáló/redukálószer,
- C) vizes oldószer.

Alkalmas karbonsav-ezüst-sóként például ezüst karbonátot, egy- vagy több-bázisú, max. 16 szénatomos karbonsav- vagy hidroxikarbonsav ezüst-sóit alkalmazhatjuk. Előnyösen ezüst-karbonátot, még előnyösebben ezüst-oxalátot alkalmazunk.

Az impregnáló oldat szerves amin szolubilizáló/redukálószerrel tartalmaz. Erre a célra előnyösen 1–5 szénatomos alkilén-diaminokat, 1–5 szénatomos alkanol-aminokat és 1–5 szénatomos alkilén-diaminok keverékét, valamint ammónia és 1–5 szénatomos alkilén-diaminok vagy alkanol-aminok keverékét alkalmazzuk. Különösen előnyösek az alábbi négy csoportba tartozó vegyületek:

- A) 2–4 szénatomos vicinális alkilén-diaminok,
- B) 2–4 szénatomos vicinális alkanol-aminok és 2–4 szénatomos vicinális alkilén-diaminok keveréke,
- C) 2–4 szénatomos vicinális alkilén-diaminok és ammónia keveréke,
- D) 2–4 szénatomos alkanol-aminok és ammónia

keveréke.

A fenti szolubilizáló/redukálószerkeket általában 1 mól ezüstre számított 0,1–10 mól mennyiségben alkalmazzuk.

Különösen előnyös szolubilizáló/redukálószerke a következők:

- A) etilén-diamin,
- B) etilén-diamin + etanol-amin,
- C) etilén-diamin + ammónia,
- D) etanol-amin + ammónia.

Ezek közül legelőnyösebb az etilén-diamin. Az etilén-diamin és az etanol amin kombinációja szintén alkalmazható, az etanol-amidban általában jelenlévő szennyezés azonban ellentmondó eredményekhez vezethet.

Ha az etilén-diamint önmagában alkalmazzuk, mennyisége általában 0,1–5 mól egy mól ezüstre számolva. Ha etilén-diamin—etanol-amin kombinációt alkalmazzunk, egy mól ezüstre számolva az etilén-diamin mennyisége 0,1–3,0 mól, az etanol-amin mennyisége 0,1–2,0 mól.

Ha az etilén-diamint vagy etanol-amint ammóniával kombináltan alkalmazzuk, legalább 2 mól, előnyösen 2–10 mól ammóniát adagolunk egy mól ezüstre számolva. Ilyen esetben az etilén-diamin vagy etanol-amin mennyisége 0,1–2 mól.

Az ezüst-tartalmú katalizátorok előállításának leírását például a következő amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások ismertetik: 4.010.115., 4.356.312., 4.962.136. és 4.012.425. számú leírások.

A találmány szerinti katalizátorok az alkálifémet vagy a további promotor fémet a katalizátorhordozón általában 10 és 3000 ppm, előnyösen 15 és 2000 ppm, még előnyösebben 20 és 1500 ppm közötti mennyiségben tartalmazzák a katalizátor teljes tömegére vonatkoztatva. Az alkálifémet előnyösen nitrát, karbonát, hidrogén-karbonát, oxalát, karbonsav-só vagy hidroxid formájában visszük fel, oldat vagy vizes oldat segítségével. A legelőnyösebb alkáli promotort a céziumot, cézium-nitrát vagy cézium-hidroxid oldat, előnyösen vizes oldat segítségével visszük fel. Bár a szelektivitás, különösen a kezdeti szelektivitás szempontjából a legelőnyösebb hatást az ún. magasabb alkálifémekkel lehet biztosítani, a találmány oltalmi körébe tartoznak az ezek mellett még lítiumot és/vagy nátriumot is tartalmazó katalizátorok is, a még jobb vagy más hatás elérése érdekében.

Több alkalmas módszer ismert a promotor fémek ezüstrrel együtt való felvitelére. Az előnyös alkálifémek azok, amelyek az ezüst-vegyület oldószerében oldhatók. A fentiekben említett vegyületeken kívül ilyenek még a nitrátok, halogenidok, így például kloridok, jodidok, bromidok, továbbá az oxi-halogenidok, hidrogén-karbonátok, borátok, szulfátok, szulfitek, biszulfitek, acetátok, tartarátok, laktátok vagy izopropoxidok. Olyan sók alkalmazása, amelyek a rénum- vagy ezüst sókkal reagálni képesek, kerülendők. Így például a cézium-klorid és ezüst-nitrát együttes alkalmazása vizes oldatban kerülendő, mivel ezüst-klorid képződik. Ezért cézium-klorid helyett például cézium-nitrát alkalmazása helyesebb. A cézium-klorid viszont együttesen alkalmazható ezüst-só-amin-komplexszel vizes oldatban, mivel ilyen körülmények között az ezüst-klorid

kiválásával nem kell számolni.

A promotorokat a hordozóanyagra vagy a katalizátorra az alkalmazott felviteli módszertől vagy sorrendtől függően vihetjük fel. A „katalizátorra” való felvitel azt jelenti, hogy a hordozóanyag már az ezüstkatalizátort tartalmazza. Ennek megfelelően a promotorok, tehát az alkálifém és a rénum felvihető külön-külön vagy keverékeik formájában a katalizátorra, a hordozóra vagy mindkettőre. Tehát az alkálifémet és a rénumot felvihetjük a katalizátorra, vagy a hordozóanyagra, az alkálifémet hordozóra és a rénumot a katalizátorra, az alkálifémet a hordozóra és az alkálifém és rénum keverékét a katalizátorra, a rénumot a hordozóra és a rénum és alkálifém keverékét a katalizátorra, a rénumot a hordozóra és az alkálifémet a katalizátorra, az alkálifém és rénum keverékét a hordozóra és a katalizátorra, az alkálifém és rénum keverékét a hordozóra és az alkálifém és rénum keverékét a hordozóra és az alkálifém és rénum keverékét a hordozóra és a rénumot a katalizátorra.

A hordozóra vagy a katalizátorral felvitt alkálifém és/vagy rénum mennyiségét bizonyos határok között oly módon is szabályozhatjuk, hogy a felesleget megfelelő oldószerrel, így például metanollal vagy etanollal kimossuk.

Az impregnálás legelőnyösebb módja, ha a hordozóanyagot karbonsav-ezüst-sóját, egy szerves amint, a cézium-sót és ammónium-prenátot tartalmazó vizes oldattal impregnáljuk. Ezüst-sóként előnyösen ezüst-oxalátot alkalmazzunk. Ezt előállíthatjuk, ha ezüst-oxidot vizes iszap formájában a) etilén-diamin és oxálsav keverékével, vagy b) először oxálsavval, majd etilén-diaminnal reagáltatjuk, amikor is ezüst-oxalát-etilén-diamin komplex vizes oldatát nyerjük, amelyhez adagoljuk a cézium-vegyületet és az ammónium-perrenátot. Bár az ezüst-oxidhoz hozzáadagolhatjuk az amint az oxálsavat megelőzően is, ez nem előnyös, mert instabil és robbanóképes oldat képződhet. Aminvegyületként más diaminokat és aminokat is alkalmazhatunk. A cézium-tartalmú ezüst oldatot úgy is előállíthatjuk, hogy az ezüst-oxalátot a cézium-oxalátot és ezüst-nitrátot tartalmazó oldatból kicsapjuk, majd vízzel és alkohollal mossuk a hozzátapadó cézium-só eltávolítására. Az így nyert cézium-tartalmú ezüst-oxalátot ezután ammóniával és/vagy aminvegyülettel szolubilizáljuk és a kapott vizes oldathoz ammónium-perrenátot adagolunk. A rubidium-, kálium-, nátrium-, lítium-tartalmú oldatokat hasonlóképpen készítjük. Az impregnált hordozót ezután 50 °C és 600 °C közötti hőmérsékletre melegítjük, előnyösen 75 °C és 400 °C közötti hőmérsékletre a folyadék eltávolítására és a fémezüst kialakítására.

Általános értelemben az „impregnálás” művelete magában foglalja az egy vagy több, ezüstöt, további fémet és/vagy rénumot tartalmazó oldattal végzett impregnálási műveletet, az egy, ezüstöt, további fémet, például alkálifémet vagy rénumot tartalmazó oldattal végzett egyszeri vagy többszöri impregnálást. Ennek megfelelően a „hordozót egy vagy több, ezüstöt, további fémet, például alkálifémet és rénumot tartalmazó oldattal, többszöri impregnálással két vagy több, ezüstöt, további fémet és

réniumot különböző mennyiségben tartalmazó oldattal vagy többszöri impregnálással két vagy több, olyan oldattal impregnáljuk, amely oldatok mindegyike legalább egyet tartalmaz az említett fémekből. Az ezüst-tartalmú oldatokban az ezüst koncentrációja 1 g/litertől az oldhatóság felső határáig terjed, értéke előnyösen 10 g/l és az oldhatóság határa, ha egyszeri impregnálást alkalmazunk. A további fémek koncentrációja (fémekben kifejezve)  $1 \times 10^{-3}$  g/l és 12 g/l, előnyösen  $10 \times 10^{-3}$  g/l és 12 g/l közötti érték egyszeri impregnálás esetében. A réni-um koncentrációja (fémekben kifejezve)  $5 \times 10^{-3}$  g/l és 20 g/l, előnyösen  $50 \times 10^{-3}$  g/l és 20 g/l közötti érték egyszeri impregnálás esetében. A fenti határokon belüli koncentrációérték megválasztása függ a katalizátor porozitásától, a katalizátoron kialakítani kívánt koncentrációtól és attól, hogy az impregnálást egyszer vagy többször végezzük. A legalkalmasabb koncentrációt kísérleti úton határozzuk meg.

A hordozóra felvitt ezüst-vegyület fémezüstté való alakítását általában „redukciónak” nevezzük, mivel a pozitív töltésű  $Ag^+$  ionokat alakítjuk fémes Ag atommá. A redukció ideje általában 0,5 perc és 8 óra közötti idő, az alkalmazott körülményektől függően.

A találmány szerinti ezüst katalizátorok különö-

5

10

15

20

sen nagy kezdeti szelektivitást mutatnak etilén-molekuláris oxigénnel végzett közvetlen oxidálásánál. Az ilyen ezüstkatalizátorok jelenlétében végzett etilén-oxid előállítás eljárás a szakterületen ismert. Ezeknél általában megfelelő hőmérsékletet, nyomást, tartózkodási időt, hígítóanyagokat, így például nitrogént, szén-dioxidot, gőzt, argont, metánt vagy más telített szénhidrogént alkalmaznak a katalitikus aktivitást mérséklő anyagok, így például 1,2-diklór-etán, vinil-klorid vagy klórozott polifenol jelenlétében, esetenként recirkuláltatással vagy két egymást követő reaktorban végezve a műveletet, az etilén-oxid kihozatal növelése érdekében. A nyomás általában atmoszférikus értéktől  $35 \cdot 10^5$  Pa nyomásig terjed, de ennél nagyobb nyomás is alkalmazható. A molekuláris oxigént bármely ismert forrásból biztosíthatjuk. A megfelelő oxigénnek relatíve tisztának kell lennie és a koncentrált oxigén-áram tartalmazhat az oxigén mellett kis mennyiségű egy vagy több hígítóanyagot, így például nitrogént, argont vagy valamely más oxigéntartalmú gázt, így például levegőt. Ezek alapján kimondhatjuk, hogy a találmány szerinti katalizátorok hatásos működéséhez nem szükségesek különleges körülmények. A 2. táblázatban összefoglaljuk az ismert etilén-oxid előállítás körülményeket.

2. táblázat

GHSV*	1500–10.000 10,4.10 <sup>3</sup> Pa–27.10 <sup>5</sup> Pa
Bemenő nyomás	
Betáplált anyagok	
etilén	1–40%
O <sub>2</sub>	3–21%
CO <sub>2</sub>	2–40%
etán	0–3%
Argon és/vagy metán és/vagy nitrogén hígítóanyag, klór-szénhidrogén lassító	0,3–20 ppm total
hőmérséklet	180–315 °C
katalizátor hőmérséklet	180–325 °C
O <sub>2</sub> konverzió-szint	10–60%
EO termelés	32–257 kg EO 1 m <sup>3</sup> katalizátor esetén óránként

\* állandó hőmérsékleten és nyomáson 1 liter ka-

A találmány szerinti katalizátorok előnyös alkalmazásánál az etilén és oxigén érintkezését a katalizátoron 180–330 °C, előnyösen 200–325 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

A találmány szerinti katalizátorok egyik előnyös kiviteli formájánál az első promotor (rénium) és a második promotor (további fém) mellett kopromotorként még kenet is alkalmazunk.

A kopromotorok pontos formája a katalizátoron nem ismert. Feltételezés szerint a kopromotor nem elemi formában van jelen, mivel felvitele ionos, só-vegyület- vagy komplex-formában történt és a fémezüst előállításának körülményei nem elegendők ahhoz, hogy a jelenlévőként elemi kénné redukálja. Legvalószínűbb, hogy a kén a katalizátoron valamely vegyülete, valószínűleg oxigén-tartalmú ve-

50

55

60

65

gyülete formájában van jelen. A találmány szerinti katalizátor előnyös megvalósítási formájánál a kopromotort oxo-anionos formájában, tehát oxigént tartalmazó negatív ion formájában alkalmazzuk. Ilyenek például a szulfátok, szulfitok, tioszulfátok, biszulfitok, biszulfátok, szulfonátok, perszulfátok, ditionátok, ditionitek. Előnyösen ammónium-szulfátot vagy alkálifém-szulfátot alkalmazunk. Kopromotorként, mint azt már korábban is említettük, molibdént, wolframot vagy krómot is alkalmazhatunk. Ezeket molibdátok, dimolibdátok, para-molibdátok, izo- vagy hetero-molibdátok, wolframátok, para-wolframátok, meta-wolframátok, izo- vagy hetero-wolframátok, kromátok, dikromátok, kromitok, halogén-kromitok formájában alkalmazzuk. Előnyösek a szulfátok, molibdátok, wolframá-



tok és kromátok, amelyek ellenionjai előnyösen ammónium-, alkálifém- vagy hidrogén (azaz sav-forma). Ezeket például a megfelelő oxidjaik, így például  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vagy halogenidjeik, oxo-halogenidjeik, hidroxo-halogenidjeik, hidroxidjaik, szulfidjaik oldásával állítjuk elő.

A réniomot annak sója, vegyülete és/vagy komplexe formájában visszük fel a hordozóra impregnálás-sal. Ezt végezhetjük a többi komponens felvitelével egyidejűleg, azok előtt vagy után. Előnyösen a réniomot kén, molibdén, wolframot, krómot, alkálifémet és ezüstöt egyidejűleg visszük fel, bár külön oldatokkal is felvihetők.

A kén-ko-promotor előnyös mennyisége a hordozón vagy a katalizátoron 0,1–10 mmól, még előnyösebben 0,2–5 mmól elemi kén formában 1 kg katalizátorra számolva. A felvitelt előnyösen ammónium- vagy alkálifém-oxi-vegyületek formájában, így például ammónium-szulfát, kálium-szulfát, cézium-kromát, rubidium-wolframát, ammónium-molibdát, lítium-szulfát, nátrium-wolframát vagy lítium-kromát formájában végezzük.

A találmány oltalmi körébe tartozik az etilén-oxid előállításának eljárása a találmány szerinti katalizátor jelenlétében végzett etilén- és oxigén reakltásával.

A találmány szerinti katalizátor porózus hordozón 1–30 tömeg% ezüstöt, 0,01–15 mmól/kg katalizátor mennyiségű réniomot és 10–3000 ppm további fémet vagy fémvegyületet tartalmaz.

E katalizátorok hordozóanyagának porozitása, fajlagos felülete, a réniom és a további ko-promotorok, és adott esetben kén és ezüst mennyiségi aránya megfelel az előzőekben elmondottaknak. Ezek közül különösen előnyösek azok a katalizátorok, amelyek szelektivitása egy adott oxigén-konverzió szintnél magasabb, mint az azonos körülmények között üzemelő ezüstöt és hordozót tartalmazó, de réniomot vagy további fémet nem, vagy ezek közül csak egyet — de nem réniomot — tartalmazó katalizátoroké.

### 1. Példa

A példában bemutatjuk a találmány szerinti katalizátor, valamint az összehasonlító katalizátor előállításának eljárását és e katalizátorok tulajdonságainak meghatározási módját.

A) *Ezüst-oxalát/etilén-diamin oldat előállítása*

1) 415 g vegyszer-minőségű nátrium-hidroxidot feloldunk 2340 ml ionmentesített vízben, felmelegítjük 50 °C-ra.

2) 1699 g spektrográfiai tisztaságú ezüst-nitrátot feloldunk 2100 ml ionmentesített vízben és felmelegítjük 50 °C-ra.

3) Az előző két oldatot lassan összekeverjük, miközben a hőmérsékletet 50 °C-on tartjuk, majd még 15 percig keverjük, végül 40 °C-ra hűtjük.

4) a 3) pontban kapott csapadékot szűrjük és a nátrium- és nitrát ionok eltávolítására ionmentesített vízzel elkeverjük.

5) A fenti keverékhez körülbelül 100 g-os részletekben nagy tisztaságú oxálsav-dihidrátot adagolunk és 40 °C-on jól elkeverjük. Az utolsó adag beadagolásakor figyeljük a pH-t, hogy annak értéke ne

csökkenjen 7,8 alá. A végső pH érték 8–8,4 kell hogy legyen, ennek biztosításához nagy tisztaságú ezüst-oxid adagolása szükséges adott esetben.

6) Szűrővel a víz legnagyobb részét eltávolítjuk és a kapott sűrű ezüst-oxalát iszapot 30 °C-ra lehűtjük.

7) Hozzáadunk 699 g 92 %-os vizes etilén-diamin oldatot úgy, hogy közben a hőmérséklet ne emelkedjen 30 °C fölé.

Az így kapott oldat körülbelül 27–33 t% Ag-t tartalmaz.

### B) Katalizátor impregnálása

Az 1. táblázat B szerinti hordozót alkalmazunk.

Az adalékot nem tartalmazó impregnáló oldatot a következőképpen állítjuk elő: az előző A pont szerinti oldatot ionmentesített vízzel, vagy monoetanol-aminnal vagy a kettő keverékével oly mértékben hígítjuk, hogy az Ag koncentráció 27,6 t% legyen. Előnyösen általában vizet alkalmazunk, mivel a monoetanol-aminban esetlegesen jelenlévő szennyezés ellentmondó eredményekhez vezethet.

Adalékot is tartalmazó impregnáló oldat előállítása:

– (A) katalizátorhoz (csak Cs): 50 g fenti oldathoz 46,4 mg vizes CsOH (50,7 t% Cs) oldatot adunk.

– (B) katalizátorhoz (Cs–Re): 55 mg  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ -et minimális mennyiségű 50/50 t% arányú etilén-diamin/víz elegyben feloldunk, hozzáadjuk 50 g fenti ezüst-oldathoz, majd 84,7 mg vizes CsOH oldatot (50,7 t% Cs) adagolunk hozzá.

– (C) katalizátorhoz (Cs–Re–S): etilén-diamin/víz elegyben feloldunk 27,4 mg  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ -et és 13,5 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -et, a kapott oldatot 50 g fenti ezüst-oldathoz adjuk, majd hozzáadunk 82,7 mg CsOH oldatot.

A felhasznált cézium/hidroxid oldatot  $^{134}\text{Cs}$  izotóppal doppeltek, hogy a kapott katalizátoron a cézium-szintet megfelelően mérni tudjuk. Más módszer szerint a cézium és az egyéb alkálifém mennyiségét vízkioldásos módszerrel határoztuk meg.

A jelzett, vizes cézium-hidroxid oldatban a Cs koncentrációját neutronaktivitáson analízissel határoztuk meg (Nuclear Science Center, Texas A&M University, College Station, Texas, TRIGA reactor, Ortec nagy tisztaságú Germanium Model BA-GEM-25185 detektor és Tracoer Northern Model 4000 többszörös analízátor).

A vizsgált katalizátorok esetében a kiindulási alapoldat koncentrációja 50,7 t% volt. Ugyanezen cézium-hidroxid oldat koncentrációját plazma-íves tömegspektrometriával (SCIEX Elan 250) meghatározva a cézium-tartalom 45 t%-nak adódott. Ha ez utóbbi érték felelne meg a tényleges értéknek, a későbbiekben ismertetőre kerülő eredményeknél a megadott értékek 11,2%-kal magasabbak lennének.

### C) Katalizátor impregnálás és kezelés

Körülbelül 300 g B hordozót szobahőmérsékleten 3 percre vákuumba helyezünk, majd körülbelül 50 g adalékot impregnáló oldatba merítjük és a 25 mm-es vákuumot még 3 percig fenntartjuk. Ezután a vákuumot megszüntetjük, a felesleges impregnáló oldatot eltávolítjuk és a hordozót 2 percig 500 ford/perc-nél centrifugáljuk. Ha az impregnáló oldatot monoetanol-amin nélkül készítettük, az impregnált hordozót még levegőáramban kezeljük

~8,5 m<sup>3</sup>/óra) 250 °C hőmérsékleten 5 percig. Ha jelentős mennyiségű monoetanol-amin van jelen a kezelést 8,5 m<sup>3</sup>/óra levegőáram mellett 250 °C hőmérsékleten 2,5 percig, majd ezt követően 2,83 m<sup>3</sup>/óra levegőáram mellett 270 °C-on 7,5 percig végezzük. Az így kezelt katalizátor vizsgálatra kész.

A fentiek szerint előállított katalizátor 13,5 t% Ag-t és az alábbi mennyiségű adalékanyagokat tartalmazza, amely mennyiségek a kezdeti szelektivitás szempontjából optimálisak.

	Cs, ppm	Re, ppm	S, ppm
A katalizátor	230	0	0
B katalizátor	420	372	0
C katalizátor	410	186	32

A katalizátorok tényleges ezüst-tartalmát ismert módon határozzuk meg. A réniium-tartalom meghatározásához a réniiumot 20 mmólos vizes nátrium-hidroxid oldattal kiextraháljuk, majd az előzőekben már ismertetett módon spektrofotometriás úton vizsgáljuk. A céziium-tartalmat jelzett céziium-hidroxid törzsoldat használata alapján radioaktivitás mérésével követjük, de meghatározhatjuk úgy is, hogy a céziiumot ionmentesített vízzel a katalizátorból kimossuk. Ezt úgy végezzük, hogy 10 g katalizátort 20 ml vízben 5 percig főzünk, ezt kétszer megismételjük, a mosófolyadékokat egyesítjük és ismert módon atomabszorpciós spektroszkópiával (Varian Techtron Model 1200) az alkáli-tartalmat meghatározzuk.

*D) Katalizátor vizsgálata (standard mikroreaktor-teszt)*

3-5 g örölt katalizátort (1,47-0,84 mm) körülbelül 1,25 cm átmérőjű U-alakú acélsőbe helyezünk, olvadt fém-fürdőbe merítjük és a két végét gázbevezetőhöz csatlakoztatjuk. A katalizátor tömegét és a bemenő gáz sebességét úgy állítjuk be, hogy 3300 ml gáz/ml katalizátor/óra értéket kapjunk. A bemenő gáz sebességét úgy állítjuk be, hogy 3300 ml gáz/ml katalizátor/óra értéket kapjunk. A bemenő gáz nyomása 14,5x10<sup>5</sup> Pa.

A gázkeveréket a katalizátoron áteresztjük (egyszer), a keverék összetétele térfogat%-ban 30% etilén, 8,5% oxigén, 7% szén-dioxid, 54,5% nitrogén és 4,4-5,6 ppm vinil-klorid.

A reaktor kezdeti hőmérséklete 180 °C. 1 óra elteltével a hőmérsékletet 190 °C-ra (1 óra), 200 °C-ra (1 óra), 210 °C-ra (1 óra), 220 °C-ra (1 óra), 227 °C-ra (2 óra) 235 °C-ra (2 óra) majd 242 °C-ra (2 óra) emeljük, majd olyan értékre állítjuk be, hogy a konstans 40%-os oxigén-konverziót érjünk el. A működési adagokat a katalizátor 16 ± 4 órás üzemórája alatt vettük fel, és a továbbiakban „kezdeti működési adat”-ként jelöljük. A betáplált gáz-összetételek, a mért szelektivitási adatok és az aktivitás értékek közötti kis különbségek miatt az egyes mérések adatait igen kis mértékben térnek el egymástól. A különböző időpontokban vizsgált katalizátorok összehasonlíthatósága érdekében minden katalizátort egy A összetételnek megfelelő standard összehasonlító katalizátorral egyidejűleg vizsgáltunk. Minden működési adatot az A katalizátorhoz (S<sub>40</sub>= 80%, T<sub>40</sub>= 242 °C) viszonyított relatív érték-

ben adtuk meg.

40%-os oxigén konverzió szintnél a következők a kezdeti működési adatok:

A katalizátor szelektivitás: 80%, hőmérséklet: 242 °C;

B katalizátor szelektivitás: 81,9%, hőmérséklet: 248 °C;

C katalizátor szelektivitás: 82,9%, hőmérséklet: 253 °C.

*2. Példa*

Az 1. példa szerint eljárva a B hordozó alkalmazásával katalizátorokat állítottunk elő, monoetanol-amin alkalmazása nélkül. Az egyik sorozat katalizátor 2 mmól réniiumot tartalmazott 1 kg katalizátorra, a másik sorozat 1 mmól réniiumot és 1 mmól kén, a harmadik sorozat, amelyet hasonló módon állítottunk elő, sem kén, sem réniiumot nem tartalmazott. A katalizátorokat az 1. példában leírtak szerint vizsgáltuk, és a kapott eredményeket a 3. táblázatban foglaljuk össze. Az egyes katalizátorokban a céziium-tartalom különböző, és meghatározását radioaktív módszerrel végeztük, a gyártásnál felhasznált 50,7 t%-os törzsoldat koncentráció alapján. A vizsgálat eredményeit az 1. ábrán grafikusán is bemutatjuk. Az ábrából megállapítható a réniium előnyös hatása nemcsak az optimális céziium-koncentrációnál mutatott jelentős szelektivitás növekedés révén, hanem ennél magasabb céziium-koncentrációknál is (300 ppm vagy a fölött). A 2. ábrán hasonlóan, a kezdeti szelektivitás értékeket ábrázoltuk a céziium-tartalom függvényében. Ezen az ábrán a réniium+kén adalék előnyös hatását mutatjuk be. A megnövekedett szelektivitási érték itt is nemcsak az optimális céziium-koncentrációnál jelentkezik, hanem a fölötti értékeknél is, a réniium nem tartalmazó katalizátorokhoz viszonyítva. A kén adagolása ugyancsak növeli a szelektivitást a kopromotort nem tartalmazó katalizátorhoz viszonyítva.

*3. Példa*

Az 1. példában leírtakhoz hasonlóan eljárva katalizátorokat állítottunk elő, az 1. táblázat szerinti különböző hordozók felhasználásával, monoetanol-amin nélkül. A katalizátorokat szintén az 1. példában leírtak szerint vizsgáltuk, és a kapott eredményeket a 4. táblázatban foglaljuk össze. Hacsak más-képpen nem jelöljük, a felsorolt katalizátorok céziium-tartalma olyan, amely a megadott hordozóval, ezüsttel és réniiummal készült katalizátorral azonos reakciókörülmények között maximális szelektivitást eredményez. A céziium-tartalmat az előző példában leírtakhoz hasonló módon határoztuk meg. A 4-6 jelű katalizátor hordozója a 4-5 jelűétől annyiban tér el, hogy másik tételből származik, ennek fajlagos felülete 0,44 m<sup>2</sup>/g, vízzel telíthető pórustérfogata 0,42 ml/g, vízzel kioldható nátrium-tartalma körülbelül 50%-kal és a savval kioldható nátrium-tartalma körülbelül 100%-kal magasabb (a továbbiakban ezt C'-vel jelöljük).

*4. Példa*

Katalizátorokat állítottunk elő az 1. példában leírtak szerint, különböző mennyiségű réniium és kén

és a 2. példa szerint hordozó felhasználásával. A kapott vizsgálati eredményeket az 5. táblázatban foglaljuk össze. A cézium-tartalom olyan, amely az adott katalizátorral maximális szelektivitást eredményez, a meghatározását az előzőekben leírtak szerint végeztük.

5. Példa

Az 1. példában leírtak szerint eljárva, a 2. példa szerinti hordozó alkalmazásával, monoetanol-amin nélkül különböző alkálifém adalékokkal katalizátorokat állítottunk elő, a kapott eredményeket a 6. táblázatban foglaljuk össze. Ha csak másképpen nem jelöljük, az alkálifém tartalom olyan, amelynél az adott katalizátorral maximális szelektivitási értékeket nyerünk. A megadott alkáli-tartalom értékek a kítűzött értékeket jelentik.

A 6-19. és 6-20. kísérletnél a kítűzött cézium-tartalom 160 ppm volt és a rubidium koncentrációt úgy állapítottuk meg, hogy az adott körülmények között maximális szelektivitás-értékeket nyerjünk. Ennél a két katalizátornál a B hordozóhoz hasonló, de 0,45 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű és körülbelül 10%-kal alacsonyabb kimosható nátrium-tartalmú hordozót alkalmaztunk (B' hordozó).

6. Példa

Az 1. példában leírtakhoz hasonlóan eljárva, B hordozó alkalmazásával két sorozat katalizátort állítottunk elő, azzal a különbséggel, hogy 96 ppm vég-

ső Mo tartalom biztosítására ammónium-molibdátot (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O-t alkalmaztunk, megfelelő mennyiségben. A katalizátort monometanol-amin nélkül készítettük. A katalizátor kálium-tartalma olyan volt, hogy a megadott katalizátor a vizsgálati körülmények között maximális szelektivitást eredményezzen. A VI-1 jelű katalizátor (B' hordozóval készítve) alkalmazásával, amely 13,2 t% ezüstöt, 0% réniomot, 180 ppm K-ot és 96 ppm Mo-t tartalmazott, a kezdeti S<sub>40</sub> érték 77%, a kezdeti T<sub>40</sub> értéke 261°, míg a VI-2 katalizátor esetében, amely 14,5 t% ezüstöt, 186 ppm réniomot, 160 ppm K-ot és 96 ppm Mo-t tartalmazott, a kezdeti S<sub>40</sub> értéke 81,1% és a kezdeti T<sub>40</sub> értéke 279°. Az összehasonlítható katalizátor, amelynek összetétele az előzővel azonos, de nem tartalmaz réniomot vagy molibdént, az S<sub>40</sub> értéke 79,4 és T<sub>40</sub> értéke 240°.

7. Példa

Két katalizátort állítottunk elő az 1. példában leírtak szerint B hordozó alkalmazásával, olyan cézium tartalommal, amely a legmagasabb kezdeti szelektivitást eredményezte. Az előállításnál nem alkalmaztunk monoetanol-amin.

A VII-1 katalizátort 2-2 μmól NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> és (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alkalmazásával, a VII-2 katalizátort 2 μmól (NH<sub>4</sub>)ReO<sub>4</sub> és 2 μmól Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alkalmazásával állítottuk elő. A vizsgálati eredményeket a következő táblázatban foglaljuk össze.

Katalizátor	t% Ag	Cs* ppm	Na** ppm	Re μmól/g	S <sub>40</sub>	T <sub>40</sub>
VII-1	12,8	513	0	2	81,7%	274 °C
VII-2	13,5	424	92	2	83,9%	253 °C

\*A céziumot meghatározás radioaktív méréssel, az előzőekben leírtak szerint végezve kítűzött szint

A kapott eredmények mutatják, hogy a céziumot és nátriumot tartalmazó katalizátor nagyobb szelektivitást és aktivitást eredményez, mint a csak céziumot tartalmazó katalizátor.

8. Példa

Három katalizátort állítottunk elő az 1. példában leírtakhoz hasonlóan, monoetanol-amin nélkül, B hordozó felhasználásával. A cézium mennyisége

olyan volt, hogy maximális szelektivitást érjünk el az 1. példában leírt körülmények között. A VIII-1 katalizátort 1 μmól NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> és 2 μmól (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a VIII-2 katalizátort 1 μmól NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> és 2 μmól Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> felhasználásával állítottuk elő. A VIII-3 katalizátorhoz 1 μmól NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>-et és 2 μmól Na<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>-et alkalmaztunk. A vizsgálati eredményeket a következő táblázatban foglaljuk össze.

Katalizátor	t% Ag	Cs* ppm	Li* ppm	Na** ppm	Re μmól/g	S <sub>40</sub>	T <sub>40</sub>
VIII-1	13,8	505	0	0	1	82,0%	273 °C
VIII-2	13,9	398	28	0	1	83,1%	249 °C
VIII-3	14,8	411	0	92	1	80,9%	248 °C

\*A céziumot az előzőekben leírtak szerint végezve kítűzött szint

A kapott eredményekből látható, hogy a cézium+lítiumot tartalmazó katalizátor sokkal szelektívabb és aktívabb, mint a csak céziumot tartalmazó

katalizátor. Az adott réniom mennyiségénél (fele mint a 7. példánál), a VIII-3 katalizátor, amely a cézium mellett még Na-ot tartalmaz, nagyobb aktivi-

tást, de kisebb szelektivitást mutat, mint az alkálifémként csak céziumot tartalmazó katalizátor.

#### 9. Példa

Katalizátorokat állítottunk elő az 1. példában leírtak szerint, különböző alkálifém-rénium kombinációkkal. A kapott eredményeket, amelyeket az 1. példa szerint nyertünk, a 7. táblázatban foglaljuk össze.

Hacsak másképpen nem jelöljük, a cézium mennyisége olyan volt, amelynél a legmagasabb szelektivitást értük el az adott összetevőkkel. A cézium-tartalmat az előzőekben leírtak szerint határoztuk meg. A táblázatban megadott egyéb alkálifém mennyiségek kitűzött értékeket jelentenek. A 7-31. katalizátor esetében B hordozónak megfelelő anyagot alkalmaztunk, amelynek a fajlagos felülete  $0,45 \text{ m}^2/\text{g}$  volt, és a kimosható nátrium-tartalma az 1. táblázatban megadottnál kb. 10%-kal kisebb volt.

#### 10. Példa

B hordozó felhasználásával ezüst-iont, cézium-iont, rénium-iont és ként tartalmazó katalizátort állítottunk elő az 1. példában leírtak szerint. A katalizátor körülbelül 13,5 t% ezüstöt, 500 ppm céziumot, 260 ppm réniumot és 35 ppm ként tartalmazott. A katalizátort 2 hónapon át vizsgáltuk az 1. példa szerinti készülékben. A kapott eredményeket (max. szelektivitás és a megfelelő aktivitás, 40%-os oxigén konverziónál) a következő táblázatban foglaljuk össze.

Idő (nap)	Szelektivitás (%)	Hőmérséklet (közeg) (°C)
5	1	249
	8	250
	20	251
	30	252
10	39	253
	47	254
	59	256
		86,1

#### 11. Példa

D hordozóra bárium-acetátot vittünk fel impregnálással  $2 \text{ mmól/kg}$  hordozó mennyiségben, majd az impregnált hordozót szárítottuk és körülbelül  $800^\circ\text{C}$  hőmérsékleten 3 órán át kalcináltuk. A kapott katalizátor 14,8 t% ezüstöt,  $2 \text{ mmól/kg}$  Ba-t,  $1 \text{ mmól/kg}$  Re-ot,  $1 \text{ mmól/kg}$  S-et és 549 ppm Cs-ot tartalmazott. Az összehasonlító katalizátor összetétele azonos volt, kivéve, hogy a Cs tartalom 570 ppm volt és nem tartalmazott Ba-ot. A katalizátorokat az 1. példa szerint vizsgáltuk. A báriumot nem tartalmazó katalizátor kezdeti szelektivitása nagyobb volt, mint a báriumot tartalmazóé 40%-os oxigénkonverziónál, de 4-5 nap elteltével a bárium-tartalmú katalizátor szelektivitása körülbelül 0,5%-kal meghaladta a bárium-mentes katalizátor szelektivitását 40%-os oxigénkonverziónál.

### 3. táblázat

Cs tartalom optimalizálása csak Cs, Cs/Re és Cs/Re/S tartalmú katalizátorokon

Kísérlet száma	Ag t%	Re kitűzött szint, ppm	S kitűzött szint, ppm	Cs, ppm	Kezdeti S <sub>40</sub> , %	Kezdeti T <sub>40</sub> , °C
3-1***	13,6	0	0	0	74,6	229
3-2***	13,6	0	0	104	77,6	232
3-3	14,3	0	0	236	80,0	242
3-4	14,3	0	0	301	79,4	243
3-5***	13,6	0	0	416	77,0	259
3-6	14,3	372*	0	0	54,3	236
3-7	14,3	372	0	110	69,9	243
3-8	14,3	372	0	209	75,8	239
3-9	14,3	372	0	327	79,8	240
3-10	14,2	372	0	403	81,8	245
3-11	14,2	372	0	438	81,9	248
3-12	14,2	372	0	488	81,4	250
3-13	14,2	372	0	512	81,0	251
3-14	14,2	372	0	561	80,3	256
3-15***	13,8	186**	32	0	61,2	232
3-16***	13,8	186	32	101	70,5	235
3-17***	13,8	186	32	208	77,2	241
3-18***	13,8	186	32	303	80,8	247
3-19	12,7	186	32	372	82,4	250
3-20***	13,8	186	32	402	83,0	253
3-21	12,7	186	32	421	82,9	253
3-22	12,7	186	32	450	82,7	255
3-23***	13,8	186	32	515	81,7	261

\* $2,0 \mu\text{mól/g}$

\*\* $1,0 \mu\text{mól/g}$

\*\*\* 40%-os oxigénkonverziónál mért adat  $32 \pm 4$  üzemóra után

## SZABADALMIIGÉNYPONTOK

1. Eljárás etilén-oxid szintézisének alkalmazható katalizátor előállítására, amely hordozóanyagra felvitt ezüstöt és promotorként egy vagy több alkálifémet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy az ezüstöt 1–30 tömeg%-ban alkalmazzuk 0,01–15 mmól/1 kg katalizátor mennyiségű réniiummal, 10–3000 ppm mennyiségű alkálifémmel és adott esetben további promotorként alkáliföldfémmel, a periódusos rendszer VA vagy VIA csoportjába tartozó elemmel vagy annak vegyületével vagy kénnel vagy foszforral vagy ezek valamely vegyületével együtt és ezen komponenseket a hordozóra oldataikkal egy vagy több lépésben, ismert módon végzett impregnálásal visszük fel.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy további promotorként alkáliföldfémeket, molibdént, wolframot, krómot, vanádiumot vagy mangánt alkalmazzuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy további promotorként alkáliföldfémeket alkalmazzuk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkáliföldfémként báriumot alkalmazzuk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy promotorként csak alkálifémet alkalmazzuk.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy promotorként káliumot, rubidiumot vagy céziumot alkalmazzuk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy promotorként céziumot alkalmazzuk.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kisebb, mint 20 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű hordozót alkalmazzuk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 0,01–10 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű hordozót alkalmazzuk.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 0,05–5 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű hordozót alkalmazzuk.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 0,1–2 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű hordozót

alkalmazzuk.

12. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hordozóként alfa-alumínium-oxidot alkalmazzuk.

13. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ezüstöt 5–20 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

14. Az 1–13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a réniiumot és az ezüstöt 1-nél nagyobb mól arányban alkalmazzuk.

15. Az 1–14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a réniiumot 0,2–5 mmól/kg katalizátor mennyiségben alkalmazzuk.

16. Az 1–15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a további fémeket vagy fém vegyületeket összesen 3000 ppm mennyiségben alkalmazzuk.

17. Az 1–16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a további fémet vagy fém vegyületet fémekben kifejezve a katalizátor mennyiségére számolva 5–1000 ppm mennyiségben alkalmazzuk.

18. Az 1–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a ként 0,2–5 mmól/kg katalizátor mennyiségben alkalmazzuk.

19. Az 1–18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ezüstöt, réniiumot és céziumot alkalmazzuk.

20. Az 1–18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ezüstöt, réniiumot, céziumot és ként alkalmazzuk.

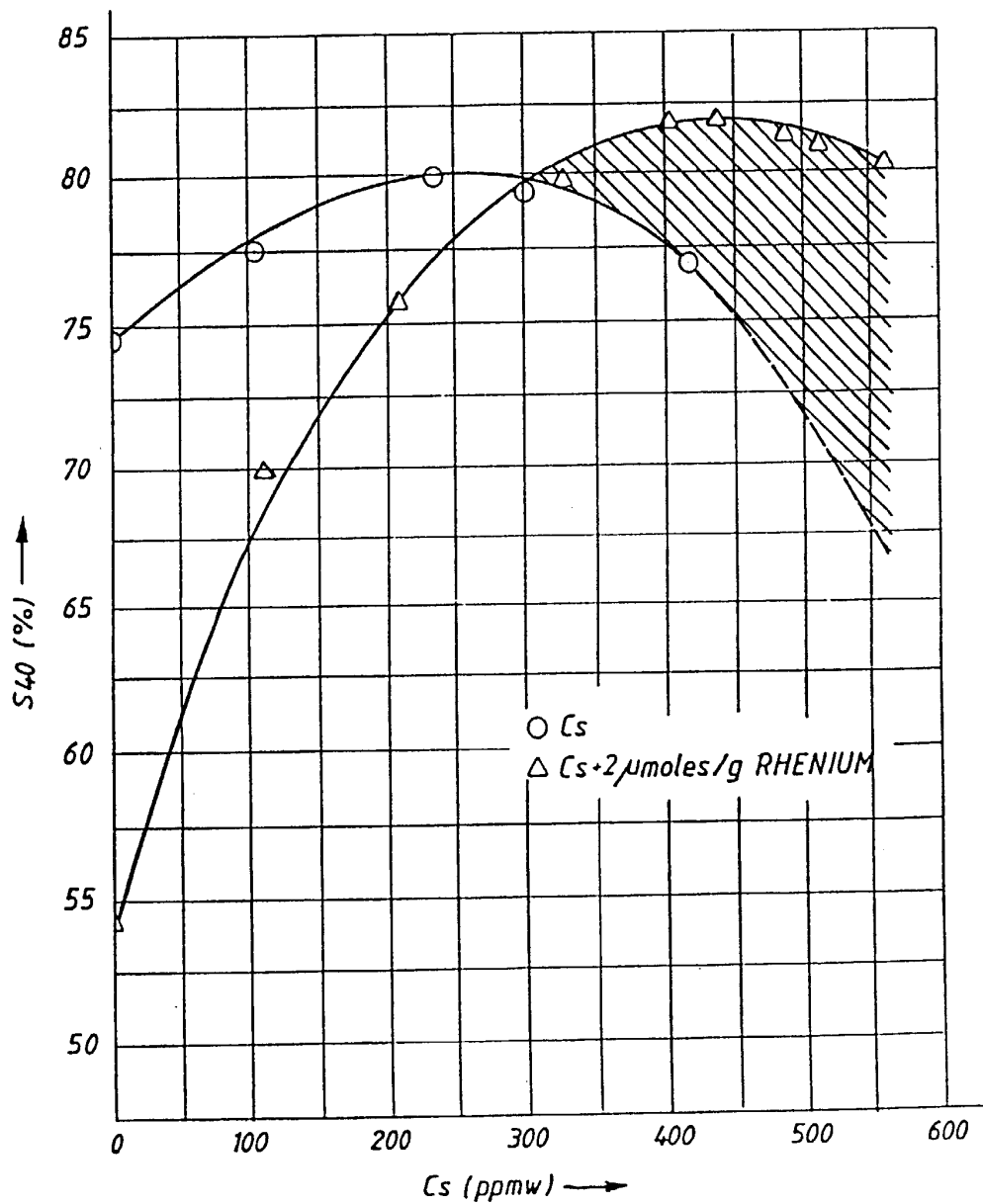
21. Az 1–18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ezüstöt, réniiumot és rubidiumot alkalmazzuk.

22. Az 1–18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ezüstöt, réniiumot, rubidiumot és ként alkalmazzuk.

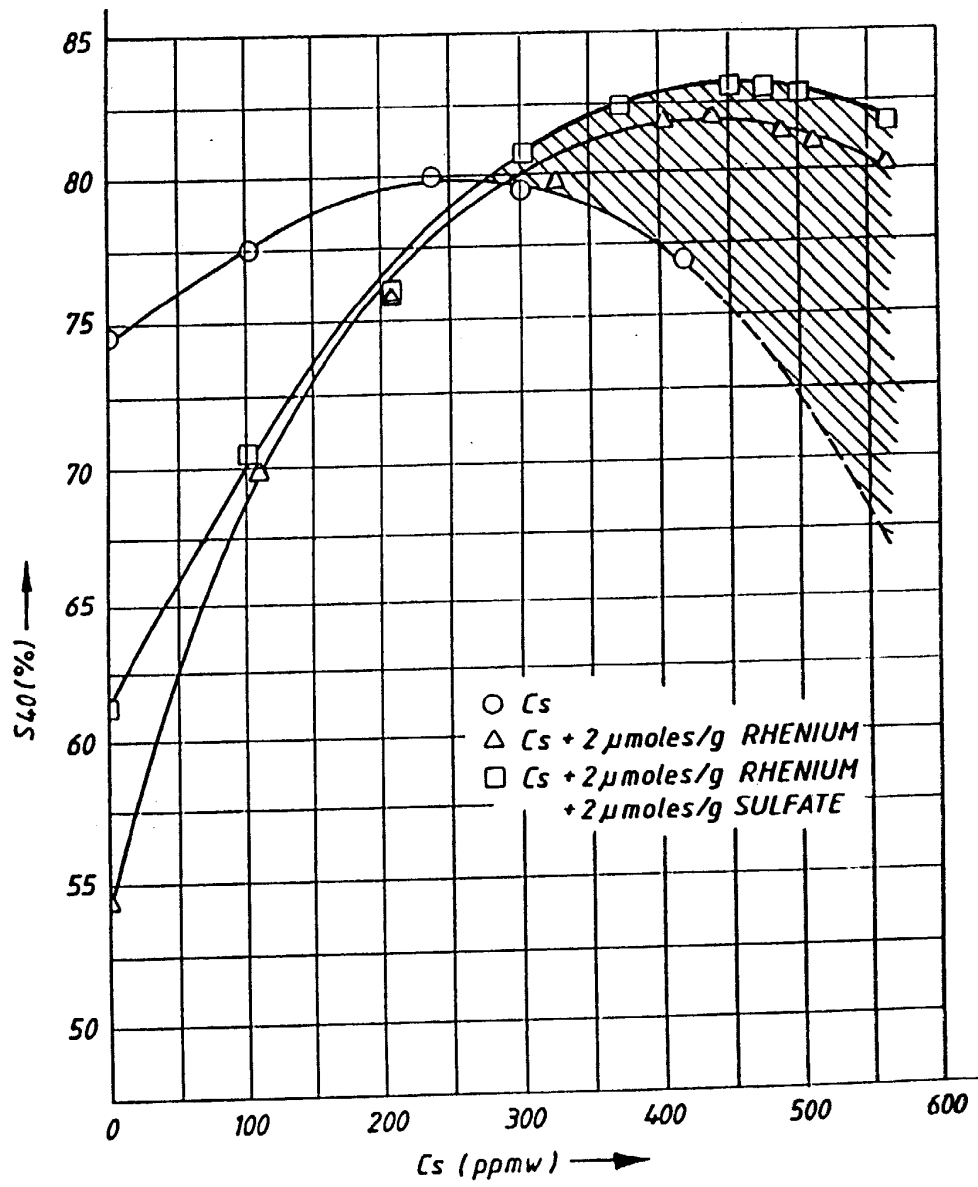
23. A 21. vagy 22. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy céziumot is alkalmazzuk.

24. Eljárás etilén-oxid előállítására etilén és oxigén katalizátor jelenlétében végzett reagáltatásával, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként az 1–23. igénypontok bármelyike szerint előállított katalizátort alkalmazzuk.

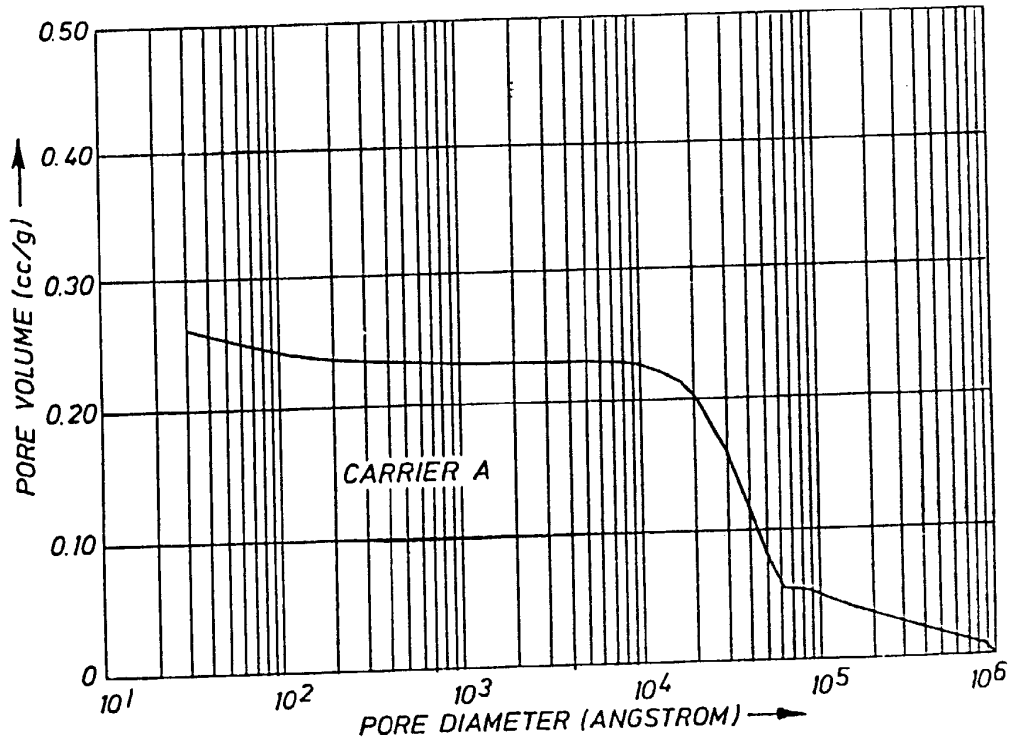
1. Ábra



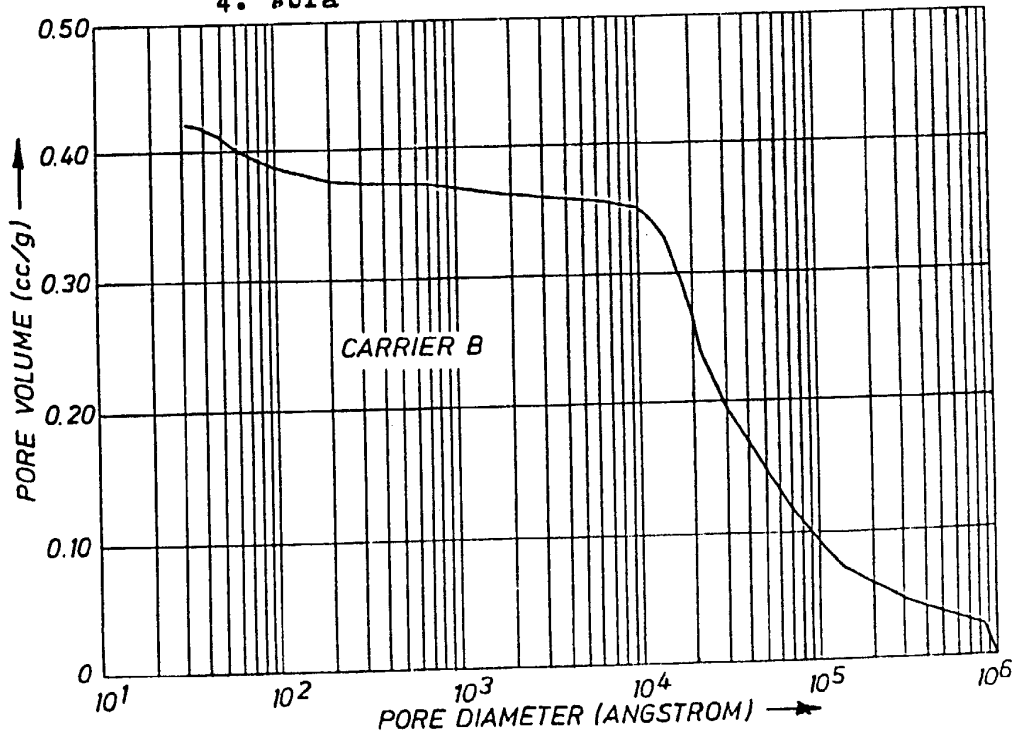
2. Ábra



3. Ábra

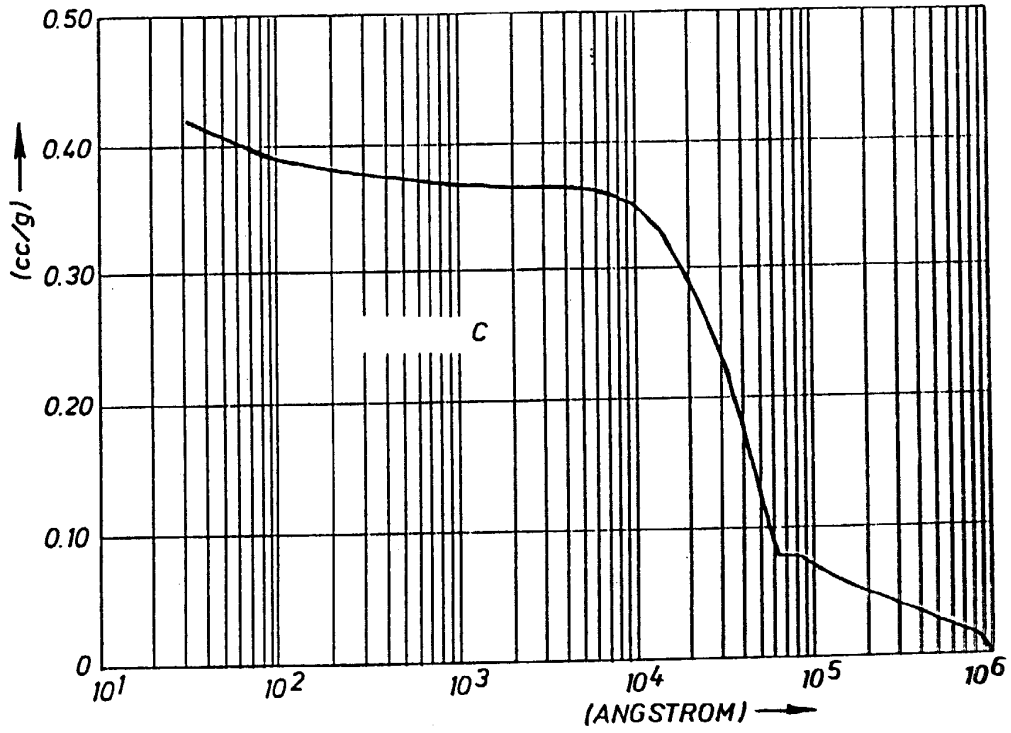


4. Ábra

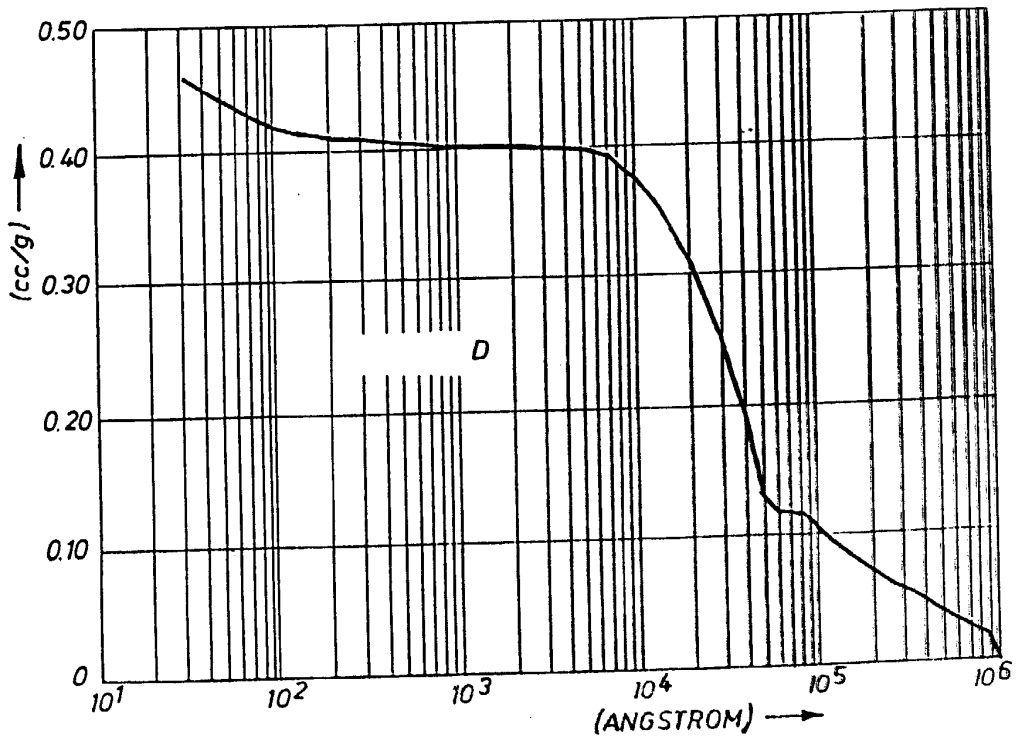




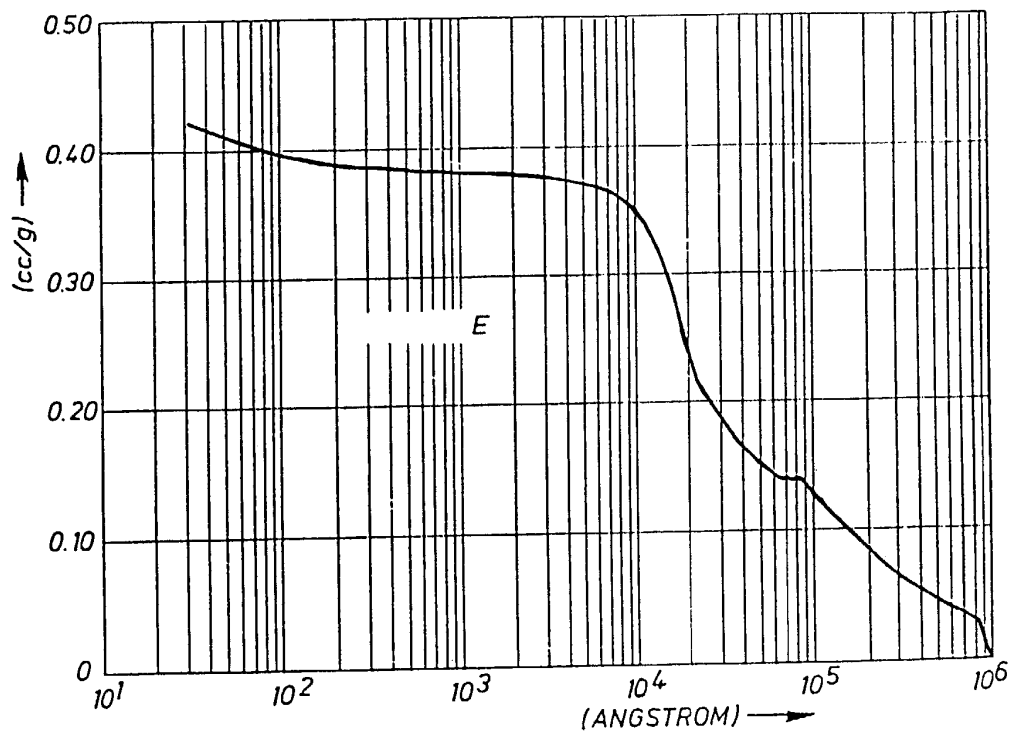
5. Ábra



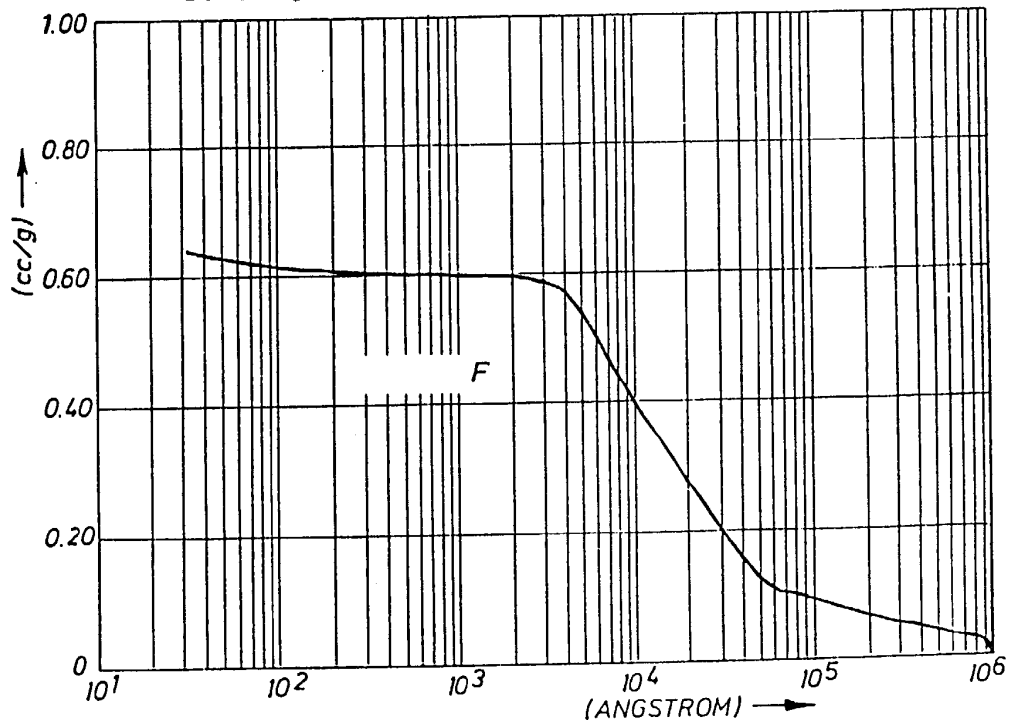
6. Ábra



7. Ábra



8. Ábra



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest  
Felelős kiadó: dr. Szvoboda Gabriella

KÓDEX