

400237

28 FEB 1972



P.- 49.776

P 2808 SPA

Int. Cl.:	B01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad holandesa

Con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya,
Holanda.

por: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 397.503, solicitada el 30 de Noviembre de 1971 por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DEPOSICIONES DE PLATA SOBRE SUPERFICIES DE CUERPOS SOLIDOS"

(Clase Internacional B01j, C07d)



La presente solicitud se refiere a un Certificado de Adición a la patente que eventualmente se concederá de acuerdo con una solicitud de patente anterior N^o 397.503 presentada el día 30 de Noviembre de 1971,
5 prioridad de Convenio reivindicada de las solicitudes de patente de los EE.UU. Núms. de Serie 94.269 y 94.366, ambas de fecha 2 de diciembre de 1970; inventor: Robert Peter Nielsen.

Esta solicitud más antigua se refiere a un
10 procedimiento para producir depósitos de plata metálica sobre superficies de cuerpos, teniendo este procedimiento una importancia particular para la producción de depósitos de plata sobre las superficies de soportes de catalizador refractarios y porosos con el fin de preparar catalizadores de plata soportados. La solicitud anterior se
15 refiere también a cuerpos, recubiertos con depósitos de plata metálica por medio del procedimiento al que se acaba de hacer referencia, que incluyen catalizadores de plata soportados. Además, la solicitud más antigua se refiere
20 a procedimientos en los cuales se emplean tales catalizadores de plata, en particular el procedimiento de oxidación directa para la producción de óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno.

La presente solicitud se refiere a un método
25 para mejorar la actividad inicial de catalizadores de pla-



ta soportados del tipo al que se refiere la citada solici-
tad de patente anterior (Nº 397.503), esto es, catali-
zadores de plata con soportes refractarios porosos en los
cuales la plata está presente en la forma de partículas
5 discontinuas, separadas esencialmente de un modo unifor-
me, desunidas, y esencialmente hemisféricas, que tienen
diámetros menores de 10.000 \AA , en particular comprendidos
entre 1.000 y 10.000 \AA , comprendiendo estos catalizadores,
preferiblemente, un soporte poroso inerte cubierto unifor-
10 mamente tanto en su superficie externa como en la superfi-
cie de sus poros con una cantidad de plata comprendida
entre 2% en peso y 15% en peso, basada en el catalizador
total. Los catalizadores más preferidos son aquéllos que
comprenden de 3% en peso a 14% en peso de plata.

15 Las partículas hemisféricas de plata tienen
preferiblemente diámetros comprendidos en el intervalo de
 1.000 \AA hasta 10.000 \AA , con un diámetro medio de 1.500 \AA
a 7.500 \AA . Lo más preferible, es que las partículas de
plata tengan diámetros comprendidos en el campo que va
20 desde 1.500 \AA a 5.000 \AA y un diámetro medios de aproxima-
damente 3.000 \AA .

Además de tener un cierto tamaño es esencial
que las partículas de plata estén desunidas y separadas
sustancialmente de un modo uniforme tanto en las superfi-
25 cias internas como en las superficies externas del soporte

28 FEB 1952



5 empleado. Es importante también que las partículas de plata estén unidas estrechamente a las superficies del soporte. De lo contrario, el uso continuado de los catalizadores dará como resultado una pérdida gradual de la plata contenida en el soporte con la consiguiente pérdida de actividad del catalizador y las correspondientes inversiones en el catalizador propiamente dicho.

10 El soporte sobre el que se depositan las partículas desunidas de plata, en sus aspectos más amplios, se puede seleccionar de entre el gran número de materiales soporte o portadores, refractarios y porosos convencionales para catalizadores que son inertes frente a los materiales de alimentación, los productos y las condiciones de reacción en la oxidación del etileno. Tales materiales soporte convencionales pueden ser de origen natural o sintético, y preferiblemente tienen una estructura macroporosa, es decir una estructura que tiene una superficie específica inferior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y preferiblemente inferior a $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos materiales soporte tienen típicamente una porosidad aparente mayor del 20%. Soportes muy adecuados comprenden los de composiciones silíceas y/o aluminosas. Ejemplos específicos de soportes adecuados son los óxidos de aluminio, incluyendo los materiales vendidos bajo la marca registrada "Alundum", carbón vegetal, piedra pómez, óxido de magnesio, óxido de circonio, tierra

15
20
25



de diatomeas, tierra de batán, carburo de silicio, aglo-
merados porosos que comprende silicio y/o carburo de si-
licio, arcillas seleccionadas, zeolitas artificiales y
naturales, materiales de óxido metálico de tipo gel que
5 comprenden óxidos de metales pesados, tales como molibde-
no, wolframio, así como materiales cerámicos.

Soportes refractarios particularmente úti-
les en la preparación de catalizadores de acuerdo con la
solicitud anterior comprenden los materiales de aluminio,
10 en particular aquéllos que contienen alfa-alúmina. En el
caso de los soportes que contienen alfa-alúmina, se da
preferencia a aquéllos que tienen una superficie especí-
fica comprendida entre $0,03 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$, y un volumen
específico de poros comprendido entre 0,2 y 0,3, en par-
15 ticular entre $0,22$ y $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$. La superficie específica
debe determinarse por el "método B.E.T.", esto es, el mé-
todo descrito con detalle por S. Brunauer, P.H. Emmet, y
E. Teller en J. Am. Chem. Soc. 60, 309-316 (1938). El vo-
lumen específico de poros debe determinarse por las téc-
20 nicas convencionales de absorción de mercurio o de agua.

Cuando se emplean ciertos tipos de soportes
que contienen alfa-alúmina, las ventajas de la forma espe-
cial de las partículas desunidas de plata se acentúan espe-
cialmente. Estos soportes de alfa-alúmina tienen diáme-
25 tros de poro relativamente uniformes y se caracterizan más



completamente por los tres parámetros siguientes: (1) tienen superficies específicas B.E.T. comprendidas entre 0,1 m²/g y 0,8 m²/g, preferiblemente entre 0,15 m²/g y 0,6 m²/g; (2) tienen porosidades aparentes comprendidas entre 42 y 56 (preferiblemente entre 46 y 52) % en volumen; y (3) tienen diámetros medios de poro, medidos por porosimetría con mercurio, comprendidos entre 1 y 12 micras, preferiblemente entre 1,5 y 10 micras, teniendo una proporción sustancial de sus poros, preferiblemente al menos 70%, diámetros comprendidos en el intervalo de 1,5 a 15 micras. Ejemplos específicos de estos soportes más ventajosos son los soportes comercializados por Morton Company bajo el nombre "Alundum", grados LA-956, LA-5556 y LA-4118.

La solicitud de patente anterior citada (Nº 397.503) describe también un método para preparar catalizadores de plata del tipo en cuestión. Generalmente, se impregna en primer lugar un soporte refractario con una solución que contiene una sal de plata de un ácido carboxílico y una amina orgánica, y se calienta luego para descomponer la sal de plata y formar un depósito de plata metálica del carácter específico que se ha descrito anteriormente en esta memoria.

Una realización preferida de este método de preparación consiste en las etapas siguientes :

28 FEB 1972

a) impregnar el soporte con una solución acuosa de un carboxilato de plata y aminas orgánicas solubilizantes de plata de 1 a 5 átomos de carbono, que pueden actuar también como agentes reductores, y

5 b) calentar el soporte impregnado durante 2 a 8 horas a una temperatura comprendida entre 100°C y 375°C.

Los catalizadores de la solicitud de patente anterior (Nº 397.503) destacan por el hecho de que poseen elevadas actividad y selectividad. Sin embargo, su actividad inicial puede ser menor de la deseada. De acuerdo con ello, sería ventajoso proporcionar un método para mejorar la actividad inicial de estos catalizadores.

15 Se ha encontrado ahora que los catalizadores de plata soportados en cuestión se activan por:

a) calentamiento del catalizador a una temperatura comprendida en el intervalo de 175°C a 300°C durante 4 a 24 horas,

20 b) contacto del catalizador con un alcohol o mezcla de alcoholes anhidros que tienen uno ó dos átomos de carbono,

c) recuperación del catalizador activado.

25 El calentamiento de la etapa a) se puede efectuar al aire, o en una atmósfera no oxidante tal como,

28 FEB 1971



p.ej., nitrógeno, argón, etileno y metano. La temperatura de calentamiento está comprendida convenientemente entre 175°C y 300°C, y preferiblemente entre 200°C y 275°C. Las temperaturas de calentamiento más preferidas están
5 comprendidas entre 220°C y 250°C. El tiempo de calentamiento requerido es generalmente de 4 a 24 horas, preferiblemente de 8 a 16 horas. Debe entenderse, por supuesto, que el tiempo y la temperatura empleados están por lo general en relación inversa, requiriendo las temperaturas
10 más altas tiempos de calentamiento más cortos, y las temperaturas más bajas calentamientos más prolongados.

La función y finalidad exactas del calentamiento no se comprende por completo. Si bien no se desea asegurar esta relación, se ha observado que con catalizadores preparados de la manera preferida que se ha descrito en lo que antecede, ciertos derivados no identificados completamente de las aminas orgánicas empleadas en el procedimiento de preparación, se volatilizan de la superficie del catalizador durante el calentamiento. El material que se volatiliza parece contener aductos de dióxido
15 de carbono y aminas. Como regla, se ha encontrado que es suficiente calentar durante 8 horas a 250°C o durante 16 horas a 220°C para conseguir la activación deseada del catalizador.

25 El calentamiento se puede llevar a cabo de



cualquier manera conveniente. El catalizador se puede tratar de modo discontinuo, p.ej., en cestas introducidas en hornos, o de manera continua, p.ej. en un secador continuo de cinta.

5 Después del calentamiento, el catalizador se pone en contacto con uno o más alcanoles inferiores que tienen 1 ó 2 átomos de carbono, esto es, con metanol y/o etanol. Pueden estar presentes cantidades pequeñas, por ejemplo hasta 5% en volumen, de otros materiales; por ejemplo, pueden estar presentes en el etanol 10 cantidades desnaturadoras de benceno. Preferiblemente, los alcanoles son esencialmente anhidros. En todo caso, han de evitarse proporciones importantes de agua.

15 La temperatura a la que los catalizadores se ponen en contacto con el alcohol o los alcanoles no es crítica. Sin embargo, los resultados óptimos se obtienen, en general, cuando el alcohol o los alcanoles se calientan a una temperatura comprendida entre 40°C y el punto de ebullición (metanol, 65°C; etanol, 78°C), aún 20 cuando son también efectivas temperaturas más altas y más bajas.

25 La cantidad de alcohol empleada puede variar. En el tratamiento discontinuo, es generalmente adecuado emplear como mínimo una cantidad suficiente de alcohol para sumergir totalmente el catalizador. Se obtie-

28 FEB 1974



nen mejores resultados en las operaciones discontinuas cuando el catalizador se sumerge en alcanol de nueva aportación varias veces. Preferiblemente, el catalizador se sumerge en alcanol de nueva aportación de 2 a 4 veces, siendo lo más adecuado 3 veces. Cada puesta en contacto se efectúa preferiblemente durante 5 a 30 minutos, aún cuando este tiempo no es particularmente crítico. Se comprenderá que la operación discontinua tal como se ha descrito podría adaptarse con facilidad a una modalidad continua.

Como sucede con el calentamiento, no se conoce la función exacta del contacto con el alcanol. Sin embargo, es muy posible que el lavado con alcanol, sirva para eliminar prácticamente cualquier nitrato, por ejemplo nitrato potásico, que esté presente sobre el catalizador. Posiblemente, un contacto con alcanol suficiente para eliminar prácticamente cualquier nitrato, basta por lo general para proporcionar un catalizador activo. Se ha observado también, no obstante, que un lavado con agua, que elimina también los nitratos, no proporciona un catalizador tan activo.

En el caso que el catalizador haya de emplearse en la oxidación directa de etileno, una modificación preferida consiste en llevar a cabo el procedimiento de activación en los reactores de óxido de etileno. Es bien

28 FEB 1972



sabido que los reactores comerciales de esta clase comprenden una pluralidad de tubos verticales paralelos rellenos con lechos fijos de catalizador de plata. Estos tubos son un lugar conveniente para llevar a cabo en
5 ellos la activación. Tanto la etapa de calentamiento a) como la etapa de contacto con alcohol b) se pueden llevar a cabo fácilmente en dichos reactores, al igual que la etapa de recuperación c). Esta última etapa consiste esencialmente en separar el catalizador del alcohol. Esto
10 se puede conseguir, p.ej., por tamizado y escurrido, pero también por un método de secado que implica calentar y hacer pasar grandes volúmenes de un gas de secado, tal como, p.ej., aire, nitrógeno, metano y etileno a través del catalizador. Este secado debe continuar hasta que se
15 ha completado la eliminación del alcohol o alcoholes, por ser el alcohol residual un contaminante potencial del producto de óxido de etileno.

Es usual en la práctica industrial llevar a cabo la oxidación directa del etileno en condiciones de
20 recirculación, introduciéndose etileno y oxígeno de un alto grado de pureza en el sistema de circulación y, si se desea, también una proporción relativamente pequeña de una sustancia no reactiva, tal como por ejemplo, helio o metano, a fin de mantener una gran proporción de dicha
25 sustancia no reactiva en el gas diluyente, aplicándose

28 FEB 1971



una corriente de purga relativamente pequeña para igualar el material distinto de etileno y oxígeno introducido en el sistema, de tal modo que las condiciones del sistema de recirculación en todos sus puntos se puedan mantener esencialmente constantes durante la operación continua, y eliminándose al menos una parte del dióxido de carbono por lavado de la mezcla gaseosa de recirculación que queda después que se ha recuperado por absorción el producto óxido de etileno, y después que se ha separado la corriente de purga. Cuando se utilizan catalizadores de plata activados de acuerdo con la presente invención, son adecuadas temperaturas de reacción convencionales, esto es temperaturas de reacción comprendidas en el intervalo de 190°C a 240°C, preferiblemente desde 205°C a 225°C.

El método de activación de acuerdo con esta invención se describirá adicionalmente por medio de los ejemplos siguientes, los cuales se dan como ilustración, no debiendo interpretarse como limitativos de la invención. Como es usual en la técnica, se han llevado a cabo ensayos comparativos con equipo simplificado ("método en un solo paso"), en lugar de con un sistema de recirculación como el empleado corrientemente en la producción de óxido de etileno en escala industrial.

25

28 FEB 1972

EJEMPLO I

A. Se preparó un catalizador de plata soportado. Se disolvió en agua una cantidad de nitrato de plata de grado espectroscópico para dar una solución de nitrato de plata de 67% en peso. A una temperatura de 54°C, se puso en contacto esta solución con un exceso de 5% en moles de una solución concentrada de oxalato potásico, preparada por neutralización de una solución de hidróxido potásico de grado técnico con ácido oxálico de grado técnico. Precipitó oxalato de plata, que se separó y lavó repetidas veces con agua en un intento de eliminar en la mayor medida posible el ión nitrato residual. El oxalato de plata se disolvió después en etilendiamina a 25-30°C. Se añadió luego monoetanolamina y la solución se diluyó con agua para dar una solución de impregnación que contenía 21% en peso de plata y 1,1 moles de etilendiamina y 0,6 moles de etanolamina por mol de plata. Se impregnó más tarde con esta solución un soporte refractario poroso (óxido de aluminio de grado "Alundum", de Norton Company), empleando vacío. El exceso de líquido se eliminó por vibración y el catalizador se calentó luego a aproximadamente 150°C durante 30 a 40 minutos para descomponer el oxalato de plata, y proporcionar un depósito de plata metálica. El catalizador acabado contenía 8% en peso de plata.



B. Una muestra del catalizador de la parte A de este Ejemplo se ensayó como catalizador para la producción de óxido de etileno. Se trituraron trozos del catalizador y se introdujeron 3,5 gramos de partículas que pasaban a través de tamices de aberturas de 595 y 420 micras, en un tubo de reacción de 5,08 mm de diámetro por 12,5 cm de longitud. Se hizo pasar una mezcla de aire y etileno sobre el catalizador en presencia de un moderador que contenía cloro, en las siguientes condiciones de reacción:

	Presión, atm. abs.	15
	Velocidad espacial, horas ⁻¹	2360
	Etileno en la carga, % en moles	30
15	Relación etileno/O ₂	3,75
	Concentración de cloro contenida en el moderador, partes por millón en peso	2

La temperatura se mantuvo a 210°C durante 72 horas y la actividad del catalizador se comprobó periódicamente determinando la conversión del oxígeno. Las conversiones observadas se indican en la Tabla 1.



Tabla 1

	Tiempo transcurrido, horas	Conversión de O ₂ , %
	1	12,1
5	12	12,1
	24	14,2
	36	13,3
	48	12,2
	72	11,7

10

Se elevó luego la temperatura para determinar a qué temperatura se alcanzaba una conversión del oxígeno del 40%. Se requirió una temperatura mayor de 250°C. La selectividad de la conversión del etileno en óxido de etileno era inferior al 20%.

C. Se trataron cuatro muestras del catalizador producido en la parte A de este Ejemplo con el propósito de activarlas. En primer lugar, se calentaron las muestras en un horno, en aire, durante 2 horas a 230°C. Una de las muestras (Muestra A) se lavó luego a 50°C tres veces con aproximadamente su volumen de etanol anhidro.

Otra muestra (Muestra B) se lavó después a 50°C tres veces con aproximadamente su volumen de metanol

25



anhidro.

Las otras muestras (Muestras C y D) recibieron tratamientos equivalentes con isopropanol (Muestra C) y agua (Muestra D).

5 Las cuatro muestras de catalizador se recuperaron luego de las soluciones de lavado y se secaron completamente.

D. Las cuatro muestras producidas en la parte C de este Ejemplo se ensayaron como catalizadores de oxidación de etileno con el método y aparato de la parte B de este Ejemplo. Los resultados de estos ensayos indicaron que los catalizadores tratados de acuerdo con la invención (Muestras A y B) habían mejorado espectacularmente, mientras que los otros catalizadores (C y D) habían mejorado escasamente, en el mejor de los casos. A 210°C, se observaron las conversiones del oxígeno que se dan en la Tabla 2.

10

15

20

25

28 FEB 1972



Tabla 2

Tiempo transcu rrido, horas	Conversión del oxígeno a 210°C, % Catalizador				Sin tratar (de la par te B)	
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>		
5						
1	48,3	48,2	12,8	15,6	12,1	
12	43,2	45,2	13,3	15,3	12,1	
24	-	43,3	14,5	-	14,2	
36	47,5	45,3	-	-	13,3	
10	48	49,4	45,7	-	27,6	12,2
72	53,1	46,1	-	31,9	11,7	

15 Dos de los cuatro catalizadores tratados se ensayaron finalmente para determinar la temperatura requerida para dar 40% de conversión del oxígeno. Estas temperaturas y las selectividades a óxido de etileno observadas se dan en la Tabla 3.

20

25

28 FEB 1952



Tabla 3

Muestra de Catalizador	Temperatura en °C para alcanzar una conversión del oxígeno del 40%	Selectividad a una conversión del 40%, % molar
A	204	74,8
B	204	74,6
Sin tratar	Mayor de 250	Menor de 20

10

EJEMPLO II

Se preparó un catalizador de plata empleando el método del Ejemplo I, Parte A. Como las concentraciones de la solución eran algo diferentes en esta preparación, el catalizador acabado contenía 7,8% en peso de plata. Se introdujeron 14 kg de este material en un reactor de tubo único de 4,4 cm de diámetro y 10,1 m de longitud. Inicialmente, este catalizador era relativamente inactivo, requiriendo más de 250°C para alcanzar una conversión del oxígeno del 40% y dando selectividades a óxido de etileno, inferiores al 20%. Las condiciones y los resultados del ensayo se dan en la Tabla 4. Después de ser calentado en el reactor de oxidación de etileno a aproximadamente 240°C durante 8 horas, el catalizador se

25

28 FEB 1972



lavó dos veces, cada vez con aproximadamente dos volúmenes del lecho catalítico de etanol. Después de secarlo en el tubo del reactor, el catalizador se ensayó de nuevo como catalizador de oxidación de etileno y mostró un comportamiento excelente. Los resultados de este ensayo se dan en la Tabla 4.

Tabla 4

	<u>Catalizador:</u>	<u>Sin tratar</u>	<u>Tratado</u>
10	Presión, atm. abs.	16	16
	Velocidad espacial, horas ⁻¹	3300	3300
	Etileno en la alimentación, % molar	30	30
15	Concentración de cloro contenida en el moderador, partes por millón en peso	4	4
	Temperatura para conseguir una conversión del oxígeno del 52%, °C	254	230
20	Selectividad a óxido de etileno, %	69,9	76,1

25



EJEMPLO III

Se preparó un catalizador de plata utilizando el método general del Ejemplo I, Parte A. Este catalizador contenía 7,8% en peso de plata. Cuando se ensayó como catalizador de oxidación de etileno, este catalizador mostró una actividad inicial satisfactoria. Una muestra del catalizador se trató luego por calentamiento a 230°C durante 2 horas seguido por tres enjuagados con etanol a 50°C y recuperación. El material tratado se ensayó luego como catalizador de oxidación de etileno. Incluso con este catalizador activo, el método de activación resultó beneficioso. La actividad inicial resultó aumentada, como se muestra en la Tabla 5.

15

Tabla 5

Tiempo transcurrido, horas	Conversion del oxígeno a 210°C, % Catalizador sin tratar	Catalizador tratado
1	37,8	39,0
12	32,3	35,9
24	35,8	40,4
36	35,7	42,5
48	35,4	52,1
72	45,0	52,7

25



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 1 de Marzo de 1.971, bajo el Nº 119.829, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

20

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 397.503 solicitada el 30 de Noviembre de 1971 por "Procedimiento para la producción de deposiciones de plata sobre superficies de cuerpos sólidos", según las cuales estos catalizadores de plata se activan sometiénolos a un tratamiento que comprende las etapas siguientes: (a) calentar el catalizador a una temperatura comprendida en el intervalo de 175°C a 300°C

25

2-2-72

- 21 -

28 FEB 1974



durante 4 a 24 horas, (b) poner en contacto el catalizador con un alcanol o mezcla de alcanoles anhidros que tengan 1 ó 2 átomos de carbono, (c) recuperar el catalizador.

5

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el calentamiento se efectúa a una temperatura comprendida en el intervalo de 200°C a 275°C.

10

3.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque se repite la puesta en contacto con el alcanol.

4.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se emplea metanol como único alcanol.

15

5.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se emplea etanol como único alcanol.

20

6.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la temperatura de calentamiento en la etapa (a) está comprendida en el intervalo de 220°C a 250°C durante 8 a 16 horas.

25

7.- Un catalizador de plata, siempre que se haya activado por medio de un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

2-2-72



8.- Un procedimiento para llevar a cabo la oxidación directa de etileno con oxígeno molecular a óxido de etileno, caracterizado por el uso de un catalizador de plata de acuerdo con la reivindicación 7.

5 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que la temperatura de reacción está comprendida en el intervalo de 190°C a 240°C, preferiblemente de 205°C a 225°C.

10 10.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado por el hecho de que se opera en condiciones de recirculación, introduciéndose etileno y oxígeno de alto grado de pureza en el sistema de circulación y, si se desea, también una proporción relativamente pequeña de una sustancia no reactiva
15 tal como, p.ej., helio o metano, a fin de mantener una gran proporción de dicha sustancia no reactiva en el gas diluyente, aplicándose una corriente de purga relativamente pequeña a fin de igualar el material diferente de etileno y oxígeno que se introduce en el sistema, de tal manera que las condiciones en el sistema de recirculación
20 en todos sus puntos se puedan mantener sustancialmente constantes durante la operación continua, y al menos una parte del dióxido de carbono se elimine por lavado de la mezcla gaseosa de recirculación que queda después que el
25 producto óxido de etileno se ha recuperado por absorción,

2-2-72





y después de haberse separado la corriente de purga.

11.- Oxido de etileno, siempre que se haya preparado por un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.

5 12.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 397.503, solicitada el 30 de Noviembre de 1971 por: "Procedimiento para la producción de deposiciones de plata sobre superficies de cuerpos sólidos".

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

28 FEB 1972
Madrid,

P.A.

[Handwritten signature]
Añadido a la Memoria
por el Sr. [illegible]

20

25

2-2-72

[Handwritten signature]

RMM