



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

251054
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 37/02

(22) Přihlášeno 08 07 76
(21) [PV 4531-76]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 07 75
(P 25 31 770.8)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 18 09 86
(45) Vydáno 15 08 88

(72)
Autor vynálezu LAKATOS EDUARD dr., RHEIFELDEN, KOBERSTEIN EDGAR dr.,
ALZENAU, HENSEL JÖRG dr., HANAU, BOZON ALFRED, ERLENSEE
(NSR)

(73)
Majitel patentu DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER,
FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob nanášení povlaku nebo filmu z katalyticky aktivních prvků

1

2

Při nanášení povlaku na vnější plochu pórovitých velkoplochých nosičů katalyzátoru se nosič katalyzátoru nasytí organickým rozpouštědlem a případně i roztokem komplexotvorných, srážecích a/nebo redukčních činidel v organickém rozpouštědle, účinných vůči sloučenině aktivního prvku, přičemž se nepřekročí nasycení nosiče, přidá se roztok katalyticky aktivních prvků, organické rozpouštědlo se zahřátím odstraní a nosič katalyzátoru opatřený katalyticky aktivním povlakem, jehož hloubka vniku do nosiče je nejvýše 0,4 mm, se případně podrobí dalšímu zpracování redukčními činidly nebo temperování při teplotách do 600 °C.

Vynález se týká způsobu nanášení povlaku nebo filmu z katalyticky aktivních prvků pomocí roztoku na vnější plochu pórovitých velkoplochých nosičů katalyzátoru.

Nosiče katalyzátoru, nazývané také strukturní zesilovače, jsou látky s velkým povrchem, na které se nanáší v tenké vrstvě katalyticky aktivní látky. Protože se katalytické reakce odehrávají na povrchu, zvyšuje se tímto způsobem účinnost a uspoří se cenná katalyticky aktivní látka.

Je známo, že pórovitě kusové nosiče katalyzátoru lze k povrchovému sycení, například za horka, postříkovat koncentrovaným vodným roztokem soli aktivních složek, v němž je voda v poměru ke schopnosti absorpce nosiče v podstatě v nedostatku, a potom je kalcinovat. Když je to nutné, může se sycení usnadňovat evakuováním nosiče.

Další známý způsob nanášení katalyticky aktivních látek, který je podobný povrchovému sycení, je impregnace parou, při které se horký proud butanu nasycený chlořidem hlinitým vede přes nosič a chlorid hlinitý se na nosiči usazuje.

Dále je známo rozpustit soli platiny v methanolu, acetonu, methylacetátu a podobných rozpouštědlech, tímto roztokem impregnovat nosič katalyzátoru a pak jej zapálit, čímž dojde k redukci platiny. Tento postup je popsán v britském patentu č. 496 579.

Podle jiného známého postupu se soli platiny rozpustí ve vysokovroucích organických olejích, například v rybím oleji, jehož teplota varu je vyšší než 250 °C. Roztok se nanese na nosič katalyzátoru při hloubce vniku nejvýše 1 mm, a olej se potom odstraní zahřátím, při kterém se zapálí. Tento postup je popsán v britském patentu č. 594 463.

Zmíněné způsoby mají tu nevýhodu, že se při nich musí pracovat v uzavřené nádobě. Mimoto není zajištěno stejnoměrné pokrytí nosiče katalyzátoru aktivní látkou, takže vyrobené katalyzátory jsou nestejně jakosti. Dalším nedostatkem jsou vysoké ztráty aktivních složek.

Účelem vynálezu je vyvinout způsob povrchového nanášení aktivního povlaku na nosiče katalyzátoru, který by neměl uvedené nedostatky.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se nosič katalyzátoru nasatí organickým rozpouštědlem a případně i roztokem komplexotvorných, srážecích a/nebo redukčních činidel v organickém rozpouštědle, účinných vůči sloučenině aktivního prvku, přičemž se nepřekročí nasycení nosiče, přidá se roztok katalyticky aktivních prvků, organické rozpouštědlo se zahřátím odstraní a nosič katalyzátoru opatřený katalyticky aktivním povlakem, jehož hloubka vniku do nosiče je nejvýše 0,4 mm, se případně podrobí dalšímu zpracování redukčními činid-

ly nebo temperování při teplotách do 600 stupňů Celsia.

Podle vynálezu lze nasatit nosič katalyzátoru nehořlavým organickým rozpouštědlem, například chloridem uhlíčitým. Podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu se nosič katalyzátoru nasatí hořlavým organickým rozpouštědlem, případně se přidají komplexotvorná, srážecí a/nebo redukční činidla účinná vůči sloučenině aktivního prvku a rozpuštěná v organickém rozpouštědle, přičemž se nepřekročí nasycení nosiče, přidají se katalyticky aktivní prvky rozpuštěné v množství rozpouštědla neovlivňujícím nepříznivě hořlavost hořlavého organického rozpouštědla, hořlavé organické rozpouštědlo se nechá shořet a nosiče katalyzátoru opatřené katalyticky aktivním povlakem, jehož hloubka vniku do nosiče je nejvýše 0,4 mm, se případně podrobí dalšímu zpracování redukčními činidly nebo temperování při teplotách do 600 stupňů Celsia.

Způsob podle vynálezu lze provádět na granulacním talíři nebo pomocí dražovacího, případně vytápěného stroje. Dobu hoření organického rozpouštědla lze řídit rychlostí otáčení nádoby. Po shoření organického rozpouštědla se může nosič katalyzátoru zpracovat redukčním činidlem. Lze to provádět například tak, že se katalyzátor zpracovává po delší dobu, například 0,5 až 3 hod., při zvýšené teplotě až do 600 °C proudem vodíku. Dalšími použitelnými redukčními činidly je formovací plyn, formaldehyd, oxid uhelnatý, hydrazin, hydroxylamin, glyxal, oxid siřičitý a podobné látky. Skončení reakce lze zjistit zkouškou aktivity katalyzátoru.

Nosiče katalyzátoru zpracovávané způsobem podle vynálezu jsou látky s pórovitým povrchem, které jsou chemicky a fyzikálně odolné, to znamená například těžko tavitelné.

Látky vyhovující těmto požadavkům mohou být přírodního a/nebo syntetického původu. K tomuto účelu lze použít jednotlivě nebo ve směsi oxidy hliníku jako je gama modifikace oxidu hlinitého nebo korund, gel kyseliny křemičité, křemelinu, vápno, síran barnatý, hořčík, saze, oxid titaničitý, oxid železitý, oxid zinečnatý, karbid křemíku, přirozený kysličník hlinitý, křemičitan, pemzu, kaolín, azbest, zeolity a/nebo magnesií. Podle účelu použití může být z těchto látek ve tvaru kuliček, kroužků, válečků, kostek, třísek a perliček vyroben sypký materiál nebo monolitický nosič katalyzátoru.

Podle katalyzované reakce lze použít nosiče katalyzátoru s velkou plochou asi 50 m² na gram, nosiče s menším povrchem kolem 5 m²/g, které mají úměrně větší podíl pórů, nebo hrubozrnné nosiče katalyzátoru.

U všech strukturních zesilovačů lze po-

čítat se synergickým vzájemným působením mezi zesilovačem (nosičem katalyzátoru) a aktivní látkou (povlakem nebo filmem), které je o to větší, čím intenzivnější je vzájemné prostupování. Hranice mezi strukturním a synergickým zesilovačem může být tedy pohyblivá. Synergické zesilovače nebo promotory propůjčují účinné látky neboli hlavní složce katalyzátoru zvýšenou aktivitu nebo vyjádřenou selektivitu pro jedinou z několika termodynamicky možných reakcí. Tyto zesilovače jsou velmi různorodé, pokud jde o jejich složení a typ účinnosti.

Jako hlavní složky katalyzátorů se používá velký počet prvků a sloučenin, na nichž jsou účastněny prvky všech skupin periodické soustavy prvků s výjimkou vzácných plynů. Při tom může být jedna látka účinná pro několik i velmi různorodých pochodů; nelze tedy obecně přiřadit určité látky určitým reakcím. Tak například lze ze skupiny I, VI a VIII periodické soustavy použít mědi, stříbra, zlata, chromu, wolframu, molybdenu, železa, kobaltu, manganu, niklu, rhodia, platiny, paládia, rhenia, ruthenia a iridia. Rovněž lze použít ze skupiny II, III, IV, V a VII periodické soustavy například zinek, hliník, cín, zirkonium, titan, vanad, tantal a bořčík. Použitelné jsou také vzácné zeminy, například lanthan.

Podle účelu použití lze těchto katalytických aktivních prvků v objemové fázi katalyzátoru použít jak ve formě kovu, tak ve formě oxidu nebo sírníku i ve formě soli. Katalyzátory vyrobené způsobem podle vynálezu jsou vhodné pro katalýzu chemických reakcí v kapalně nebo plynné fázi jako je například hydrogenace, dehydrogenace, oxidace, dehydratace, alkylace nebo cyklizace.

Podle druhu a speciálního charakteru katalyzované reakce lze strukturní zesilovač povléci hlavní složkou, takže vlastně nemá synergický účinek nosiče katalyzátoru, což znamená, že katalytický účinek lze u daných kovů ovlivnit pouze druhem objemové fáze.

Tento druh katalyzátoru lze použít pro výrobu monolytických katalyzátorů výfukových plynů pro spalovací motory. Další možnost kombinace spočívá v tom, že se hlavní složky nanese na synergický zesilovač, například na gama modifikaci oxidu hlinitého, nebo se synergický zesilovač nanese na strukturní zesilovač a jako třetí vrstva, například u katalyzátoru kulového tvaru, se nanese hlavní složka jako film nebo povlak. Tato varianta je myslitelná například při kombinaci alfa-modifikace oxidu hlinitého (strukturní zesilovač) s gama-modifikací oxidu hlinitého (synergický zesilovač).

Podle vynálezu lze nosiče katalyzátoru při výrobě katalyticky aktivních povlaků nebo filmů nasýtit hořlavým organickým rozpouštědlem. K tomuto účelu lze použít jednotlivě nebo ve směsi alkoholů, ketonů,

etherů a aromatických uhlovodíků. Mezi tyto látky patří například

n-butenylether,
aceton,
acetonové oleje,
ethanol,
ethylacetát,
ethylisoamylketon,
ethylbutyrát,
monoacetát ethylenglykolu,
monoethylether ethylenglykolu,
ethylenglykol-monoethyletheracetát,
monobutylether ethylenglykolu,
ethylenglykol monobutyl etheracetát,
monoisopropylether ethylenglykolu,
monomethylether ethylenglykolu,
monomethyletheracetát ethylenglykolu,
monopropylether ethylenglykolu,
ethylformiát,
ethylhexanol,
ethylpropionát,
amylacetát,
amylalkohol,
amylbutyrát,
amylformiát,
benzen,
benzylacetát,
benzylalkohol,
n-butanol,
n-butylacetát,
n-butylbutyrát,
1,3-butylenglykol-3-monomethylether,
butylenglykol-3-monomethylether-1-acetát,
n-butylformiát,
n-butylpropionát,
cyklohexan,
cyklohexanol,
cyklohexanolacetát,
cyklohexanon,
cyklohexanon,
cymen,
dekahydronaftalen,
diacetonalkohol,
diethylether,
diisobutylketon,
dichlorethan,
dimethylcyklohexanon,
dimethylformamid,
dimethylsulfoxid,
dioxan,
fural,
glykolkarbonát,
butylether kyseliny glykolové,
hexylalkohol,
isobutanol,
isobutylacetát,
isobutylbutyrát,
isoheptylacetát,
isoheptylalkohol,
isohexylacetát,
isohexylalkohol,
isopropanol,
isopropylacetát,
borová silice,
rozpouštěcí benzen (solventnafta),

mesityloxid,
methanol,
methylacetát,
methylethylketon,
methylisobutylkarbinol,
methylisobutylketon,
methylcyklohexanol,
methylcyklohexanolacetát,
methylcyklohexanon,
methylenchlorid,
methylformiát,
ethylester kyseliny mléčné,
butylester kyseliny mléčné,
monochlorbenzen,
nonanol,
monoether polyethylenglykolu,
n-propanol,
n-propylacetát,
propylbutyrát,
propylenglykoether,
propylenglykolkarbonát,
n-propylpropanát,
sirouhlík,
technické benzol,
solvenon M (technický dimethylacetal),
terpentýnový olej a jeho deriváty,
zkušební benzíny,
tetrachlorethan,
tetrahydrofuran,
tetrahydronaftalen,
tetramethylensulfon,
toluen,
trichlorethylen,
VMP nafta,
terpentýn nebo chloroform.

Jako rozpouštědla, v nichž jsou rozpuštěny katalyticky aktivní prvky, lze použít vodu, alkoholy, ketony, ethery, aldehydy a aromatické uhlovodíky jednotlivě nebo ve směsi. Mimoto lze použít shora uvedených organických rozpouštědel. Směšovací poměry lze podle zesilovacího katalytického materiálu a katalyticky aktivního prvku měnit, přičemž se musejí zjišťovat empiricky.

Aby nebyla nepříznivě ovlivněna hořlavost organického rozpouštědla, lze například do methanolu přidat vodu jen v takovém maximálním množství, které umožňuje ještě zapálení methanolu.

Katalyticky aktivní látky mohou být v rozpouštědle přítomny jako volné nebo komplexotvorné ionty. Komplexní sloučeniny lze vytvářet pomocí chelatačních činidel jako je například acetylaceton, nebo adicí, například amoniakem. Obzvláště zajímavé je použití komplexních halogenidů, například kyseliny chloroplatické. V organickém rozpouštědle lze použít komplexotvorných, srážecích a/nebo redukčních činidel, účinných vůči sloučenině katalyticky aktivního prvku.

Tak například se může organické rozpouštědlo smíchat se sirovodíkem, urotropinem, amoniakem, polysulfidem amonným

nebo chloridem amonným. Při tom způsobu je sirovodík a polysulfid amonný fixací kovů na povrchu nosiče, zatímco amoniak a chlorid amonný způsobují pomalejší difundování solí kovů do vnitřku nosiče v důsledku tvorby komplexu. Do organického rozpouštědla se tedy přidávají rozpustné látky, které převádějí katalyticky aktivní prvky na sloučeniny se sníženou rozpustností (fixace) nebo na sloučeniny se sníženou rychlostí difúze (komplexace). Jako další komplexotvorná činidla lze uvést fosforečnany, zejména pyrofosforečnany a fosforečnany kovů, citrany, octany, šťavelany, vinany, -o-fenantrolén, thiokyanáty, thiosulfáty, thiomčoviny, pyridin, chinolin a kyanové skupiny. Ke komplexům lze počítat i halogenokomplexy, například chlorokomplexy.

Olefiny a sloučeniny podobné olefinům, například ethylen, propylen, butadien, cyklohexan nebo styren lze rovněž použít k vytváření komplexů. Tyto komplexy lze použít v nevodných systémech jako je například benzen, toluen, pyridin, aceton nebo diethylether.

Používá-li se jako katalyticky účinných prvků ušlechtilých kovů ze skupiny platiny, lze do organického rozpouštědla přidavně přidat redukční činidlo. Takovým redukčním činidlem může být například hydrazin, hydroxylamin, glyoxal, formaldehyd, kyslíčník uhelnatý a kyslíčník siřičitý. Dodatečné redukční zpracování může v tomto případě odpadnout.

Zpracovávají-li se způsobem podle vynálezu monolitické nosiče katalyzátoru, to znamená tělesa, která sestávají z jednoho kusu a jako taková se používají v praxi, přidá se účelně k monolitu pouze tolik organického rozpouštědla, aby se vyplnilo přibližně 80 % pórů. Zbývajících 20 % pórů se pak vyplní rozpouštědlem obsahujícím sůl.

Způsob podle vynálezu má tu přednost, že katalyticky účinný povlak pokrývá stejnoměrně povrch nosiče. Vzniklá vrstva je nezávisle na velikosti nosiče velice tenká, poněvadž vlivem difúze rozpouštědla z vnitřku nosiče jsou katalyticky aktivní prvky zachyceny a udržovány na povrchu nosiče. Další předností způsobu podle vynálezu je znemožnění ztrát solí kovů.

Způsob podle vynálezu bude vysvětlen v následujících příkladech.

Příklad 1

110 g kuliček z gama-modifikace oxidu hlinitého s průměrem od 2,8 do 4 mm se nechá odvalovat v rotující smaltované reakční nádobě. Na tyto kuličky se při neustálém odvalování nalije 60 ml roztoku, který sestává z 22 g kyseliny chloroplatické a chloridu rhoditého v 1 l vody. Po vysušení teplým proudem vzduchu se kuličky zpracovávají 1 hod. při teplotě 500 °C vodíkem.

Příklad 2

110 g kuliček z gama-modifikace oxidu hlinitého s průměrem od 2,8 do 4 mm, které se odvalují ve smaltovaném rotujícím talíři, se nasatí methanolem. Potom se přidá 15 ml roztoku, který sestává z 22 g kyseliny chloroplatičité a chloridu rhoditého v 1 l vody, a tento roztok se intenzívně smíchá s nasycenými kuličkami. Potom se methanol zapálí a nechá úplně shořet, načež se kuličky zpracovávají vodíkem při teplotě 500 °C po dobu 1 hod.

Příklad 3

110 g kuliček z gama-modifikace oxidu hlinitého s průměrem od 2,8 do 4 mm, které se nechají odvalovat ve smaltovaném rotujícím talíři, se nasatí cyklohexanem. Potom se přidá 15 ml roztoku 22 g kyseliny chloroplatičité a chloridu rhoditého v 1 l vody a intenzívně se promíchá s nasycenými kuličkami. Cyklohexan se potom zapálí a nechá úplně shořet, načež se kuličky zpracovávají vodíkem po dobu 1 hod. při teplotě 500 °C.

Příklad 4

110 g kuliček z gama-modifikace oxidu hlinitého s průměrem od 2,8 do 4 mm se nasatí při odvalování ve smaltovaném rotujícím talíři za studena nasyceným roztokem hexamethylentetraminu v methanolu. Při neustálém odvalování kuliček se k nim přidá 15 ml roztoku, který obsahuje 22 g kyseliny chloroplatičité a chloridu rhoditého v 1 l vody, a roztok se intenzívně promíchá s nasycenými kuličkami. Směs se zapálí a nechá úplně shořet. Potom se kuličky zpracovávají vodíkem 1 hod. při teplotě 500 °C.

Příklad 5

110 g kuliček z gama-modifikace oxidu hlinitého s průměrem od 2,8 do 4 mm se nasatí během odvalování ve smaltovaném rotujícím talíři methanolem a potom se zkropí množstvím 15 ml za studena nasyceného roztoku hexamethylentetraminu v methanolu. Potom se k nim přidá 15 ml roztoku, který obsahuje 22 g kyseliny chloroplatičité a chloridu rhoditého v 1 l vody, a roztok se s nasycenými kuličkami důkladně promíchá. Směs se pak zapálí a nechá úplně shořet. Kuličky se pak zpracovávají vodíkem při teplotě 500 °C po dobu 1 hod.

Příklad 6

Kuličky z gama-modifikace oxidu hlinitého s velikostí mezi 2,38 a 4 mm a sypanou hmotností 0,7 až 0,72 kg/l se temperují 2 hod. při teplotě 800 °C, načež mají po tomto temperování měrný povrch 43 m²/g. 10 kilogramů zpracovaných kuliček se nasatí

ve smaltované reakční nádobě 9 l methanolu a nechá se odvalovat za účelem homogenizace 5 min. Při neustálém odvalování kuliček se k nim přidá 500 ml vodného roztoku, který obsahuje 13,1 g kyseliny chloroplatičité, 4,6 g chloridu rhoditého a 26,0 g chloridu hlinitého (AlCl₃ · 6 H₂O). K homogenizaci se nechají kuličky odvalovat dalších 5 minut.

Alkohol se zapálí a nechá se při neustálém odvalování sypkých kuliček shořet. Po zhasnutí plamene se kuličky promíchávají ještě dalších 15 min a potom se dodatečně zpracovávají po dobu 0,5 hod. proudem vodíku při teplotě 500 °C.

Příklad 7

Válcové monolitické nosné tělísko o průměru 100 mm a délce 150 mm bylo potaženo povlakem z aktivního oxidu hlinitého. Nosné těleso mělo potom měrný povrch 13 m² na gram.

Aktivované tělísko pak bylo ponořeno do methanolu, přebytečný methanol byl vypuzen tlakovým vzduchem z jeho pórů a odvážením bylo zjištěno, že tělísko nasáklo 113 gramů methanolu (hmotnost za mokra). Potom bylo tělísko vysušeno na 70 % své hmotnosti za mokra a pak ponořeno do vodného roztoku methanolu (92 % methanolu), který obsahoval v 1 l 23,8 g paládía ve formě chloridu paladnatého, 57,4 g dusičnanu měďnatého Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, 47,6 g oxidu chromového a 61,9 g acetylacetonátu hlinitého Al(C₅H₇O₂)₃. Methanol se pak nechal shořet, nosné těleso se kalcinovalo na vzduchu při teplotě 400 °C po dobu 0,5 hod. a pak se zpracovávalo v proudu vodíku při teplotě 200 °C po dobu 15 min.

Příklad 8

11 kg kuliček z gama-modifikace oxidu hlinitého, frakce 2,8 až 4 mm, bylo nasyceno 6 l chloridu uhličitého způsobem podle příkladu 1 v rotujícím talíři. Potom bylo přidáno 1 000 l vodného roztoku methanolu (40 % hmot. methanolu), který obsahoval 22 g paládía ve formě chloridu paladnatého, pak byly kuličky sušeny v proudu horkého vzduchu o teplotě 20 °C a poté zpracovány při teplotě 50 °C po dobu 1 hod. v proudu vodíku v množství 40 l/hod.

Příklad 9

Válcové monolitické nosné tělísko o průměru 100 mm a délce 75 mm bylo opatřeno postupem podle příkladu 8 povlakem z aktivního oxidu hlinitého. Těleso nosiče pak mělo měrný povrch 20 m²/g.

Předběžně zpracované tělísko bylo ponořeno do acetonu a póry byly potom profouknuty stlačeným vzduchem. Potom bylo tělísko vysušeno přibližně na 65 % své hmot-

nosti za mokra a ponořeno do ethylesteru kyseliny octové, který obsahoval 21,8 g platiny ve formě chloridu platičitého a 143,5 gramu oxidu chromového v 1 l. Potom bylo tělísko kalcinováno po dobu 1 hod. při teplotě 600 °C na vzduchu a podrobeno dalšímu zpracování. Katalyzátor obsahoval 0,5 g platiny a 2,5 g oxidu chromitého.

Příklad 10

Množství 1 kg tělísek vytlačených z aktivního oxidu hlinitého, s průměrem 3 mm a délkou 3 až 9 mm, bylo po homogenizaci trvající 10 min nasyceno ve vakuu množstvím 0,75 l chloridu uhličitého. Dále bylo přidáno při neustálém odvalování 100 ml vodného roztoku methanolu (95 % methanolu), který obsahoval 13,15 g oxidu chromového, materiál byl vložen do vakuového rotačního odpařovače a tekuté složky byly odpařeny při neustálém míchání při teplotě olejové lázně 80 °C. Potom byl materiál kalcinován na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 0,5 hod.

Příklad 11

11 kg kulovitých nosičů katalyzátoru s

průměrem kuličky 2,8 až 4 mm bylo nasyceno ve smaltovaném rotujícím talíři 8 l vodného amoniakového roztoku methanolu (6,3 % NH_3). Potom bylo přidáno 1 000 ml roztoku methanolu, který obsahoval 22 g platiny ve formě chloridu platičitého, a nosič byl zpracováván způsobem popsaným v příkladu 8.

Příklad 12

10 kg tabletovaného aktivního oxidu hlinitého s velikostí tablet 3 × 3 mm bylo nasyceno methanolem roztokem obsahujícím formaldehyd (8,75 % CH_2O) v množství 8 l ve smaltované reakční nádobě při neustálém odvalování tablet. Potom bylo přidáno 1 000 ml vodného roztoku methanolu, který obsahoval 95 % methanolu a 40 g paládía ve formě chloridu paladnatého, mačež byly tablety zpracovávány způsobem popsaným v příkladě 1.

K ohodnocení hloubky vniku katalyticky aktivního povlaku a tedy spotřeby solí vzácných kovů byl průřez zpracované kuličky zvětšen fotograficky stonásobně. Pak byla měřena šířka temně zbarveného okraje.

Příklad	Šířka okraje		
	na fotografii	ve skutečnosti	
příklad 1	3,5 až 4 cm	0,35 až 0,4 mm	okraj nemá na vnitřní straně ostré ohraničení
příklad 2	2,0 až 2,5 cm	0,2 až 0,25 mm	
příklad 3	3,0 cm	0,3 mm	
příklad 4	0,5 až 1 cm	0,05 až 0,1 mm	okraj nemá na vnitřní straně ostré ohraničení
příklad 5	0,5 až 1 cm	0,05 až 0,1 mm	
příklad 6	2,0 až 2,5 cm	0,2 až 0,25 mm	

Následující tabulka 1 poskytuje doplněný přehled příkladů 1 až 12 a použitých látek.

13		14				
Příklad	Nosič katalyzátoru	Rozpouš- tédlo k nasycení	Komplexotvor. nebo srážecí činidlo	Redukční činidlo	Aktivní složka	Rozpouš- tédlo aktivní složky
1 (Srov.)	γ -Al ₂ O ₃ [0,75 kg/l*) 80 m ² /g**)]	—	—	—	Pt/Rh	H ₂ O
2	γ -Al ₂ O ₃ [0,75 kg/l*) 80 m ² /g**)]	CH ₃ OH	—	—	Pt/Rh	H ₂ O
3	γ -Al ₂ O ₃ [0,75 kg/l*) 80 m ² /g**)]	CH ₆ H ₁₂	—	—	Pt/Rh	H ₂ O
4	γ -Al ₂ O ₃ [0,75 kg/l*) 80 m ² /g**)]	CH ₃ OH	hexamethylen- tetramin	—	Pt/Rh	H ₂ O
5	γ -Al ₂ O ₃ [0,75 kg/l*) 80 m ² /g**)]	CH ₃ OH	hexamethylen- tetramin +	—	Pt/Rh	H ₂ O
6	γ -Al ₂ O ₃ (0,7—0,72 kg/l; 43 m ² /g) monolit + Al ₂ O ₃ 13 m ² /g***)]	CH ₃ OH CH ₃ OH	— —	— —	Pt/Rh/Al Pt/Cu/ /Cr/Al	H ₂ O 92 % CH ₃ OH
8	Al ₂ O ₃ ; 0,75 kg/l; 80 m ² /g	CCl ₄	—	—	Pd	40 % CH ₃ OH
9	monolit + Al ₂ O ₃ ; 20 m ² /g	Aceton	—	—	Pt/Cr	kyselina octová
10	γ -Al ₂ O ₃ — protlač. výlisek CCl ₄ (160 m ² /g)	—	—	—	Cr	CH ₃ OH
11	γ -Al ₂ O ₃ — kuličky (0,8 kg/l; 250 m ² /g)	CH ₃ OH	NH ₃	—	Pt	CH ₃ OH
12	γ -Al ₂ O ₃ — tablety (140 m ² /g)	CH ₃ OH	—	CH ₂ O	Pd	CH ₃ OH

*) sypná hmotnost

**) měrný povrch

***) měrný povrch kombinace

V tabulce 2 jsou uvedeny příklady 13 až 28, dokládající další nosiče a organická rozpouštědla při výrobě katalyzátoru, hloubku

vniku katalyticky účinné látky do nosiče a sílu potřebnou k rozdrčení zrna katalyzátoru. Příklady 18, 20, 26, 28 jsou srovnávací.

Tabulka 2

Pokus	Nosič	Organ. rozpouštědlo Množ. [ml]	Komplexotvor. Redukční srážecí činidlo Činidlo	Katalyt. složka druh rozp.	množ.	hloubka vniku	Síla v N k rozdr- cení zrna
13	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	28	—	Fe ¹⁾	12 ml	0,2 mm	132
14	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	32	—	Fe ¹⁾	12 ml	0,4 mm	129
15	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	32	—	Fe ²⁾	12 ml	0,2 mm	127
16	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	32	—	Fe ¹⁾	12 ml	0,1 mm	137
17	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	25	—	Fe ¹⁾	12 ml	0,4 mm	172
18 (srov.)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	32	—	Fe ³⁾	40 ml	1,6 mm	186
19	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	32	—	Cu ⁴⁾	9 ml	0,4 mm	122
20 (srov.)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	32	—	Cu ⁵⁾	40 ml	prosyceno	156
21	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	32	—	Cu ⁴⁾	9 ml	0,4 mm	120
22	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	32	H ₂ S nasyc. kys. vinná	Cu ⁴⁾	9 ml	0,1 mm	118
23	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	32	(1 mol na 1 atomekviv. Cu)	Cu ⁴⁾	9 ml	0,3 mm	162
24	SiO ₂ ^{**)}	15	—	Fe ¹⁾	9 ml	0,4 mm	46
25	SiO ₂ ^{**)}	15	—	Fe ¹⁾	9 ml	0,4 mm	31
26 (srov.)	SiO ₂	18	—	Fe ⁶⁾	24 ml	prosyceno	47
27	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^{***)}$	18	—	Fe ¹⁾	9 ml	0,2 mm	52
28 (srov.)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^{***)}$	18	—	Fe ¹⁾	9 ml	prosyceno	69

251054

*) 250 m²/g; 0,69 kg/dm³; průměr kuliček 4—6 mm; 68 g nosiče na jeden pokus
 **) 200 m²/g; 0,5 kg/dm³; průměr kuliček ca 2,5 mm; 33,4 g nosiče na jeden pokus
 ***) 9 m²/g; 0,78 kg/dm³; průměr kuliček 2—4 mm; 33,4 g nosiče na jeden pokus
 Pokusy 18, 20, 26, 28 jsou srovnávací, ostatní byly provedeny s vypálením rozpouštědla.
 1) Fe bylo ve formě acetylacetonátu železa {1,5 g acetylacetonátu železa rozpouštěno ve 12 ml acetylacetonu)
 2) 1,2 g acetylacetonátu železa rozpouštěno v 12 ml acetonu
 3) 1,5 g acetylacetonátu železa rozpouštěno ve 40 ml acetylacetonu
 4) Cu byla ve formě Cu(NO₃)₂ · 2 H₂O {10 g dihydrátu dusičnanu měďnatého rozpouštěno v 25 ml vody)
 5) 2 g dihydrátu dusičnanu měďnatého rozpouštěno ve 40 ml vody
 6) Fe bylo ve formě Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O {10 g nonahydrátu dusičnanu železitého rozpouštěno ve 25 ml vody

Tabulka 3 dokládá účinnost katalyzátorů připravených způsobem podle vynálezu.

Tabulka 3

Oxidační konverze kyslíčnicku uhelnatého a uhlovodíku

Složení zkušebního vzorku plynu:

N₂ zbytek
H₂O 10 % obj.
CO 2,25 % obj.
C₃H₈ 0,04 % obj.
O₂ 4,4 % obj.
H₂ 0,75 % obj.
NO 0,028 % obj.
CO₂ 10 % obj.

Prostorová rychlost: 42 000 h⁻¹

Katalyzátor podle příkladu	Konverze CO (%) při 350 °C	Konverze C ₃ H ₈ (%) při 350 °C
1	97	84
2	98	87
3	97	87
4	99	91
5	99	89

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob nanášení povlaku nebo filmu z katalyticky aktivních prvků pomocí roztoku na vnější plochu pórovitých velkoplochých nosičů katalyzátoru, vyznačený tím, že se nosič katalyzátoru nasytí organickým rozpouštědlem a případně i roztokem komplexotvorných, srážecích a/nebo redukčních činidel v organickém rozpouštědle, účinných vůči sloučenině aktivního prvku, přičemž se nepřekročí nasycení nosiče, přidá se roztok katalyticky aktivních prvků, organické rozpouštědlo se zahřátím odstraní a nosič katalyzátoru opatřený katalyticky aktivním povlakem, jehož hloubka vniku do nosiče je nejvýše 0,4 mm, se případně podrobí dalšímu zpracování redukčními činidly nebo temperování při teplotách do 600 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se nosič katalyzátoru nasytí nehořlavým organickým rozpouštědlem.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se nosič katalyzátoru nasytí hořlavým organickým rozpouštědlem, případně se přidají komplexotvorná, srážecí a/nebo redukční činidla účinná vůči sloučenině aktivního prvku a rozpuštěná v organickém rozpouštědle, přičemž se nepřekročí nasycení nosiče, přidají se katalyticky aktivní prvky rozpuštěné v množství rozpouštědla neovlivňujícím nepříznivě hořlavost hořlavého organického rozpouštědla, hořlavé organické rozpouštědlo se nechá shořet a nosič katalyzátoru opatřený katalyticky aktivním povlakem, jehož hloubka vniku do nosiče je nejvýše 0,4 mm, se případně podrobí dalšímu zpracování redukčními činidly nebo temperování při teplotách do 600 °C.