

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

105 832

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.07.76 (P. 191192)

Pierwszeństwo: 16.07.75 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 09.05.77

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.³ B01J 37/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Deutsche Gold-
und Silber Scheideanstalt vormals Roessler,
Frankfurt (Republika Federalna Niemiec)

Sposób nanoszenia katalitycznie aktywnej powłoki na nośnik katalizatora

Przedmiotem wynalazku jest sposób nanoszenia aktywnej powłoki na nośnik katalizatora za pomocą roztworów katalitycznie aktywnych pierwiastków na zewnętrzną powierzchnię porowatych, to znaczy posiadających dużą powierzchnię nośników katalizatorów.

Nośniki katalizatorów, zwane również strukturalnymi wzmacniaczami, są to substancje o dużej powierzchni, na której się wytrąca aktywne substancje w postaci cienkiej warstwy. Ponieważ reakcje katalityczne odbywają się na powierzchni, zwiększa się w ten sposób działanie i zaoszczędza cenna, katalitycznie aktywna substancja.

W celu powierzchniowego nasycenia porowatych nośników katalizatorów w postaci grudek skrapia się je, ewentualnie na gorąco, stężonym wodnym roztworem soli aktywnych, w których woda znajduje się w znacznym niedomiarze w stosunku do możliwości wchłonięcia jej przez nośnik, a następnie praży. W razie potrzeby ułatwia się nasycenie przez usuwanie powietrza z nośnika katalizatora.

Innym znanym, podobnym do nasycenia powierzchniowego, sposobem nanoszenia katalitycznie aktywnych substancji jest nasycanie w parze, polegające na tym, że strumień gorącego butanu zawierającego $ALCL_3$ przepuszcza się przez nośnik katalizatora, na którym wytrąca się $ALCL_3$.

Według opisu patentowego W. Bryt. nr 496579 nośnik katalizatora nasycy się roztworem soli platyny w metanolu, acetonie, octanie metylu lub w podobnych rozpuszczalnikach, a następnie wypala, przy czym następuje redukcja platyny. Opis patentowy W. Brytanii nr 594463 podaje inny sposób polegający na tym, że sole platyny rozpuszcza się w wysokowrzących olejach organicznych, na przykład w oleju rybim o temperaturze wrzenia powyżej $250^{\circ}C$ i roztwór ten nanosi się na nośnik katalizatora, z tym że głębokość wnikania wynosi najwyżej 1 mm. Następnie olej usuwa się przez ogrzewanie, przy którym on się spala.

Sposoby te wykazują pewne niedogodności polegające na tym, że przede wszystkim proces nasycenia należy prowadzić w zamkniętych pojemnikach. Poza tym nie można zapewnić równomiernego rozprowadzenia substancji czynnej na nośniku katalizatora, przez co otrzymuje się katalizatory o różnej jakości. Dalszą niedogodnością są duże straty składników czynnych.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu powierzchniowego rozprowadzania substancji czynnej na nośnikach katalizatorów który pozwoli na uniknięcie wymienionych niedogodności. Przedmiotem wynalazku jest sposób nanoszenia katalitycznie aktywnych pierwiastków za pomocą roztworów na zewnętrzne powierzchnie porowatych nośników katalizatorów, polegający na tym, że nośniki katalizatorów nasycą się cieczą organiczną, ewentualnie dodaje się roztwór różnych środków kompleksotwórczych, strącających i/albo redukujących, w ilości nie przekraczającej stanu nasycenia nośnika, po czym dodaje się roztwór katalitycznie aktywnych składników, ciecz usuwa się przez ogrzewanie i tak potraktowane nośniki katalizatorów ewentualnie poddaje się obróbce końcowej.

W sposobie według wynalazku można nasycić nośniki katalizatorów niepalną cieczą organiczną, na przykład czterochlorkiem węgla. Korzystna odmiana sposobu polega na tym, że nośniki katalizatorów nasycą się palną cieczą organiczną, ewentualnie dodaje się środki kompleksotwórcze, strącające i/albo redukujące rozpuszczone w palnej cieczy organicznej, dodaje katalityczne aktywne składniki rozpuszczone w takiej ilości rozpuszczalnika, które nie ogranicza palności organicznej cieczy, następnie ciecz organiczną spala się i tak potraktowane nośniki katalizatorów ewentualnie poddaje się dalszej obróbce.

Proces sposobem według wynalazku prowadzi się na talerzu do granulowania albo przy użyciu urządzenia do drażetkowania, które ewentualnie można ogrzać. Czas wypalania cieczy organicznej, można regulować za pomocą szybkości obrotowej pojemnika. Po wypaleniu cieczy organicznej można nośniki katalizatorów poddać obróbce końcowej polegającej na potraktowaniu środkiem redukującym. Można to przeprowadzać na przykład w ten sposób że na nośniki katalizatorów działa się strumieniem wodoru przez dłuższy okres czasu, na przykład 1/2–3 godzin, w podwyższonej temperaturze, która może wynosić do 600°C. Jako środki redukujące można poza tym stosować gaz ochronny w piecach żarowych, formaldehyd tlenek węgla, hydrazynę, hydroksyloaminę, glioksal, dwutlenek siarki i inne. Zakończenie etapu redukcji ustala się za pomocą oddzielnej próby aktywności.

Odmiana obróbki końcowej polega na tym, że nośniki katalizatorów wygrzewa się w podwyższonej temperaturze która może wynosić do 600°C.

W sposobie według wynalazku jako nośniki katalizatorów stosuje się substancje, które posiadają porowatą powierzchnię oraz są wytrzymałe pod względem chemicznym i fizycznym, to znaczy są na przykład trudno topliwe.

Substancje spełniające te wymagania mogą być pochodzenia naturalnego i/albo syntetycznego. Można więc tu stosować pojedyncze albo w mieszaninie tlenki glinu, jak γ -tlenek glinu albo korund, żel krzemionkowy, ziemię okrzemkową wapno, siarczan baru, magnez, sadzę, dwutlenek tytanu, tlenek, żelaza tlenek cynku węgiel krzemu tlenek glinu, krzemiany, pumeks, kaolin, azbest zeolity i/albo tlenek magnezu.

Zależnie od celu stosowania można wytwarzać nośniki w postaci kulek, pierścieni, cylindrów, kostek, kruszywa, w postaci perełek, oraz w postaci sypkiej jak również monolitycznej.

Odpowiednio do katalizowanej reakcji można używać nośniki katalizatorów o dużej powierzchni, a mianowicie, około 50 m²/g, o powierzchni małej, wynoszącej około 5 m²/g, czyli o odpowiednio większych promieniach porów, albo nośniki gruboziarniste.

W przypadku wszystkich wzmacniaczy strukturalnych można liczyć się z synergetycznym oddziaływaniem wzajemnym między wzmacniaczem czyli nośnikiem katalizatora i substancją aktywną w postaci powłoki albo filmu. Oddziaływanie tu jest tym większe im dokładniejsze jest wzajemne ich wymieszanie. Granica między strukturalnym i synergetycznym wzmacniaczem może więc być płynna. Synergetyczne wzmacniacze albo aktywatory katalizatorów nadają substancji czynnej czyli głównemu składnikowi katalizatora podwyższoną aktywność albo wyraźną selektywność w kierunku tylko jednej z kilku możliwych termodynamicznie reakcji. Pod względem składu materiałowego oraz pod względem swej skuteczności wykazują one nadzwyczaj wieloraki obraz.

Jako główne składniki katalizatorów stosuje się pierwiastki wszystkich grup układu okresowego z wyjątkiem gazów szlachetnych. Dana substancja może być czynna dla kilku, również bardzo różnych procesów i dlatego niemożliwe jest generalne zaszeregowanie określonych substancji do określonych reakcji.

Z grupy I, VI i VIII układu okresowego pierwiastków można na przykład stosować pierwiastki takie jak miedź, srebro, złoto, chrom, wolfram, molibden, żelazo, kobalt, mangan, nikiel, rod, platynę, pallad, ren, ruten i iryd. Można również stosować inne metale pochodzące z II, III, IV, V i VII grupy układu okresowego pierwiastków na przykład cynk, glin, cynę, cyrkon, tytan, wanad, tantal i magnez. Można również stosować pierwiastki ziem rzadkich, na przykład lantan.

Zależnie od celu stosowania te katalitycznie aktywne pierwiastki można stosować na nośniku katalizatora w postaci metalicznej, tlenkowej albo siarczkowej jak również w postaci soli. Katalizatory wytworzone sposobem według wynalazku można używać do reakcji chemicznych w fazie ciekłej albo gazowej, jak na przykład uwodorniania, odwodorniania, utleniania, odwadniania, alkilowania albo cyklizacji.

Zależnie od rodzaju i specjalnego charakteru katalizowanej reakcji można wzmacniacz strukturalny powlec głównym składnikiem i wówczas uzyskuje się minimalny efekt synergetyczny nośnika katalizatora, to znaczy na katalityczne działanie przy wyżej podanych metalach może mieć wpływ jeszcze rodzaj nośnika. Tego rodzaju katalizator można stosować przy wytwarzaniu monolitycznych katalizatorów oczyszczania gazów odlotowych z silników spalinowych. Poza tym można stosować inne kombinacje, a mianowicie składniki główne nakłada się na synergetyczny wzmacniacz na przykład $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, albo na wzmacniacz strukturalny nakłada się wzmacniacz synergetyczny i jako warstwę trzecią, na przykład przy katalizatorach w postaci kulek, nanosi się składniki główne w postaci filmu albo powłoki. Możliwe jest to na przykład przy kombinacji $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako wzmacniacza strukturalnego z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako wzmacniaczem synergetycznym.

Przy wytwarzaniu katalitycznie aktywnych powłok albo filmów według wynalazku można nasycać nośniki katalizatorów palnymi cieczami organicznymi. W tym celu można stosować pojedynczo albo w mieszaninie alkohole, ketony, etery i węglowodory aromatyczne. Przykładowo mogą to być eter n-butenylowy, aceton, oleje acetonowe, etanol, octan etylu etyloizomylloketon, maślan etylu monooctan glikolu etylenowego (monooctan glikolu), eter monoetylowy glikolu etylenowego (etyloglikol), octan etylu monoetylowego glikolu etylenowego (octan etyloglikolu), eter monobutyłowy glikolu etylenowego (butyloglikol), octan eteru monobutyłowego glikolu etylenowego (octan butyloglikolu), eter monoizopropylowy glikolu etylenowego (izopropylloglikol) eter monometylowy glikolu etylenowego (metyloglikol), octan eteru monometylowego glikolu etylenowego (octan metyloglikolu) eter monopropylowy glikolu etylenowego (propylloglikol), mrówczan, etylu, etyloheksanol, propionian etylu, octan amylu, alkohol amylowy, maślan amylu, mrówczan amylu, benzen, octan benzylu, alkohol benzylowy, n-butanol, octan n-butyłu, maślan n-butyłu, eter 3-monometylowy 1,3-glikolu butylenowego (metoksybutanol), 1-octan eteru 3-monometylowego glikolu butylenowego (nazwa handlowa Butoksyl), mrówczan n-butyłu, propionian n-butyłu, cykloheksan, cykloheksanol, octan cykloheksanolu, cykloheksanon(anon), cykloheptanon, cymen, dziesięciowodoronaftalen (nazwa handlowa Dekalina), alkohol dwuacetonowy, eter dwuetylowy, dwuizobutyloketon, dwuchloroetan, dwumetylocykloheksanon, dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, dioksan (dwutlenek dwuetylenu), furfural, węglan glikolu, eter butylowy kwasu glikolowego (Ester-GB), heksanol, rozpuszczalnik, o nazwie handlowej Isanol, izobutanol, octan izobutyłu, maślan izobutyłu, octan izoheptylu, izoheptanol, octan izoheksylu, izoheksanol, izoforon, izoropanol, octan izopropylu, olej terpentynowy drzewny, solwentnafta, tlenek mezytylu, metanol, octan metylu, metyloetyloketon, metyloizobutylokarbinol (2-metylo-4-pentanol), metyloizobutyloketon, metylocykloheksanol, octan metylocykloheksanolu, metylocykloheksanon (metylanon), metylocykloheksanon, chlorek metylenu, mrówczan metylu, mleczan etylu, mleczan butylu, monochlorobenzen, nonanol, monoetery poliglikolu etylenowego, n-propanol, octan n-propylu, maślan propylu etery glikolu propylenowego, węglan glikolu propylenowego, propionian n-propylu, dwusiarczek węgla, benzyna o danym zakresie temperatury wrzenia, rozpuszczalnik o nazwie handlowej Solvenon M (techniczny dwumetyloacetal), olej terpentynowy, pochodne terpentyny, benzyna lakowa, czterochloroetan, czterowodorofuran (tlenek czterometylenu), czterowodoronaftalen (nazwa handlowa Tetralina), czterometylenosulfon, toluen, trójchloroetylen (tri), nafta—VMP, terpentyna z karpiny sosnowej i chloroform.

Jako rozpuszczalniki katalitycznie aktywnych składników stosuje się pojedynczo albo w mieszaninie wodę, alkohole, ketony, etery, aldehydy i węglowodory aromatyczne. Poza tym można stosować już wymienione wyżej ciecze organiczne. Stosunki mieszanin mogą zmieniać się zależnie od materiału z jakiego jest nośnik katalizatora, oraz od katalitycznie aktywnego składnika i należy je ustalać doświadczalnie.

Aby nie ograniczyć palności cieczy organicznej można na przykład dodać na przykład do metanolu, aby metanol był jeszcze palny.

Katalitycznie aktywne pierwiastki mogą występować w rozpuszczalniku w postaci wolnych i kompleksowych jonów. Związki kompleksowe mogą tworzyć się przez środki chelatujące, jak na przykład acetyloaceton albo przez przyłączenie, jak na przykład amoniaku. Szczególnie korzystne jest stosowanie kompleksowych halogenków, jak na przykład H_2PtCl_6 .

W cieczach organicznych można stosować środki kompleksotwórcze, strącające i/albo redukujące.

Do cieczy organicznej można dodawać na przykład siarkowodor, urotropinę, amoniak, wielosiarczek amonowy albo chlorek amonowy. Siarkowodor i polisiarczek amonowy powodują utwardzenie metali na powierzchni nośników katalizatorów, podczas gdy amoniak i chlorek amonowy powodują wolniejsze wnikanie soli metali wskutek tworzenia związków kompleksowych. Do cieczy organicznej dodaje się więc takie substancje rozpuszczalne, które przekształcają katalitycznie aktywne pierwiastki w związki o mniejszej rozpuszczalności, czyli utrwala je, albo w związki o mniejszej szybkości wnikania, czyli w związki kompleksowe. Dalszymi środkami tworzącymi związki kompleksowe mogą być fosforany, zwłaszcza pirofosforany i fosforany metali, cytryniany, octany, szczawiany, winiany, o-fenantrolina, triocyjaniany, tiosiarczany, tiomoczniki, pirydyna, chinolina i grupy cyjanowe. Do związków kompleksowych można również zaliczyć związki chlorowco- na przykład chloro-, hydrokso-, akwo- i aminokompleksowe.

Do tworzenia związków kompleksowych można również stosować olefiny i związki podobne do olefin, jak na przykład etylen, propylen, butadien, cykloheksen albo styren. Te związki kompleksowe można stosować w układach nie zawierających wody, jak na przykład w benzenie, toluenie, pirydynie, acetonie albo eterze dwuetylowym.

Jeżeli jako katalitycznie aktywne pierwiastki stosuje się metale szlachetne z grupy platynowców, można dodawać do cieczy organicznej dodatkowo środek redukujący taki jak na przykład hydrazyna, hydroksyloamina, gliksal formaldehyd, tlenek węgla i dwutlenek siarki. Zbyteczny jest wówczas etap redukcji w obróbce końcowej.

Jeżeli stosuje się monolityczny, to znaczy stanowiący jedną całość, nośnik katalizatora, wówczas sposobem według wynalazku korzystnie zadaje się go taką ilością cieczy organicznej, aby wypełniła ona około 80% jego porów. Pozostałe 20% porów zostanie wypełnionych rozpuszczalnikiem zawierającym sól.

Sposób według wynalazku wykazuje tę korzyść że katalitycznie aktywna powłoka pokrywa równomierne powierzchnię nośnika katalizatora. Utworzona warstwa jest bardzo cienka niezależnie od wielkości stosowanego nośnika, ponieważ przez dyfuzję cieczy z wnętrza nośnika katalitycznie aktywne składniki są zatrzymywane na jego powierzchni. Dalszą korzyścią jest uniknięcie strat soli metali.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 110 g kulek o średnicy 2,8–4 mm z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ typu Pechiney SCS 79 miesza się w obrotowym emaliowanym reaktorze. W czasie tego mieszania na kulki wlewa się 60 ml roztworu zawierającego w 1 litrze wody 22 g H_2PtCl_6 i RhCl_3 . Po wysuszeniu strumieniem gorącego powietrza kulki traktuje się wodorem w temperaturze 500°C w ciągu 1 godziny.

Przykład II. 110 g kulek o średnicy 2,8–4 mm z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ typu Pechiney SCS 79 nasycy się metanolem podczas mieszania w emaliowanym talerzu obrotowym. Potem dodaje się 15 ml roztworu zawierającego w 1 litrze wody 22 g H_2PtCl_6 i RhCl_3 i miesza całość intensywnie. Następnie zapala się metanol i spala całkowicie, po czym kulki traktuje w ciągu 1 godziny wodorem w temperaturze 500°C .

Przykład III. 110 g kulek o średnicy 2,8–4 mm z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ typu Pechiney SCS 79 nasycy się cykloheksanem podczas mieszania w emaliowanym talerzu obrotowym. Następnie dodaje się 15 ml roztworu zawierającego w 1 litrze wody 22 g N_2PtCl_6 i RhCl_3 i miesza całość intensywnie. Potem cykloheksan zapala się i spala całkowicie, a następnie kulki traktuje się wodorem w ciągu 1 godziny w temperaturze 500°C .

Przykład IV. 110 g kulek o średnicy 2,8–4 mm z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ typu Pechiney SCS 79 nasycy się podczas mieszania w emaliowanym talerzu obrotowym nasyconym na zimno roztworem urotropiny (sześciometylenoczteroaminy) w metanolu. Dalej podczas mieszania dodaje się 15 ml roztworu zawierającego w 1 litrze wody 22 g H_2PtCl_6 i RhCl_3 i całość miesza się intensywnie. Mieszaninę zapala się i spala całkowicie, po czym kulki traktuje przez 1 godzinę wodorem w temperaturze 500°C .

Przykład V. 110 g kulek o średnicy 2,8–4 mm z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ typu Pechiney SCS 79 podczas mieszania w emaliowanym talerzu obrotowym nasycy się metanolem, a następnie nawilża 15 ml nasyconego na zimno roztworu urotropiny (sześciometylenoczteroaminy) w metanolu. Potem dodaje się 15 ml roztworu zawierającego w 1 litrze wody 22 g H_2PtCl_6 i RhCl_3 i miesza energicznie z nasconymi kulkami. Mieszaninę zapala się i spala całkowicie, po czym kulki traktuje wodorem w ciągu 1 godziny w temperaturze 500°C .

Przykład VI. Kulki wykonane z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wygrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 800°C , po czym powierzchnia właściwa ich wynosi $43\text{ m}^2/\text{g}$. 10 kg tak obrobionych kulek z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nasycy się w emaliowanym reaktorze 9 litrami metanolu i obraca przez 5 minut w celu shomogenizowania. Podczas dalszego obracania dodaje się 500 ml roztworu wodnego zawierającego 13,1 g H_2PtCl_6 , 4,6 g RhCl_3 i 26,0 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. W celu shomogenizowania obraca się całość przez dalsze 5 minut. Alkohol zapala się i spala całkowicie podczas obracania kulek. Po zgaśnięciu płomienia kulki obraca się jeszcze przez 15 minut, a potem traktuje je strumieniem wodoru w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 500°C .

Użyte kulki z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ typu Rhone-Progil SCS 279 posiadają średnicę 2,38–4 mm, a ciężar nasycony wynosi 0,7–0,72 kg/litr.

Przykład VII. Monolityczny nośnik typu EX 20 firmy Corning Glass w postaci cylindra o średnicy 100 mm i długości 150 mm powleka się aktywnym tlenkiem glinu według opisu patentowego RFN nr 23063958. Tak przygotowany nośnik posiada powierzchnię właściwą $13\text{ m}^2/\text{g}$.

Zaktywowany nośnik zanurza się w metanolu, nadmiar metanolu wydmuchuje się z kanałów sprężonym powietrzem i waży. Nośnik przyjął 113 g metanolu według ważenia na mokro. Następnie suszy się nośnik do uzyskania 70% swego ciężaru według ważenia na mokro.

Potem nośnik zanurza się w 92% wodnym roztworze metanolu zawierającym w 1 litrze 23,8 g palladu jako PdCl_2 , 57,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 47,6 g CrO_3 i 61,9 g acetyloacetonianu glinu $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Następnie spala się metanol, a nośnik praży w powietrzu w temperaturze 400°C w ciągu 1/2 godziny i potem traktuje go strumieniem wodoru w temperaturze 200°C w ciągu 15 minut.

Przykład VIII. 11 kg kulek z γ - Al_2O_3 typu SCS 79 firmy Pechiney o średnicy 2,8–4 mm nasycy się na talerzu obrotowym w sposób opisany w przykładzie I 6 litrami czterochloru węgla. Potem dodaje się 1000 litrów 40% wagowo wodnego roztworu metanolu zawierającego 22 g palladu w postaci PdCl_2 i suszy strumieniem gorącego powietrza o temperaturze 200°C a następnie traktuje przez 1 godzinę w temperaturze 500°C strumieniem wodoru w ilości 40 litrów na godzinę.

Przykład IX. Monolityczny nośnik katalizatora typu AlSiMag 7,95 firmy Am. Lava w postaci cylindra o średnicy 100 mm i długości 75 mm powleka się aktywnym tlenkiem glinu w sposób opisany w przykładzie VII. Nośnik posiada teraz powierzchnię właściwą $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tak wstępnie obrobiony nośnik zanurza się w acetonie, po czym kanały przedmuchuje się sprężonym powietrzem. Potem suszy się nośnik do zawartości acetonu wynoszącej 65% ciężaru uzyskanego po pierwotnym wchłonięciu acetonu według ważenia na mokro i zanurza w octanie etylu zawierającego w 1 litrze 21,8 g platyny w postaci PtCl_4 i 143,5 g CrO_3 . Następnie praży się nośnik w ciągu 1 godziny w temperaturze 600°C i poddaje dalszej obróbce. Katalizator tak otrzymany zawiera 0,5 g platyny i 2,5 g Cr_2O_3 .

Przykład X. 1 kg kształtek o średnicy 3 mm i długości 3–9 mm wytłoczonych z aktywnego tlenku glinu typu VHA 300 T homogenizuje się w ciągu 10 minut i pod ciśnieniem 20 mm Hg nasycy 0,75 litra czterochloru węgla. Potem dalej podczas obracania dodaje się 100 ml 95% wodnego roztworu metanolu, zawierającego 13,15 g CrO_3 i całość przenosi się do próżniowej wyparki obrotowej i odparowuje podczas mieszania przy temperaturze łaźni olejowej 80°C . Tak przygotowane kształtki praży się w powietrzu o temperaturze 400°C w czasie 1/2 godziny.

Przykład XI. 11 kg nośnika katalizatora typu Pechiney SCS 250 w postaci kulek o średnicy 2,8–4 mm nasycy się w emaliowanym reaktorze 8 litrami uwodnionego roztworu metanolu zawierającego 6,3% NH_3 . Następnie dodaje się 1000 ml metanolu zawierającego 22 g platyny w postaci H_2PtCl_6 i nośnik obrabia dalej w sposób opisany w przykładzie VIII.

Przykład XII. 10 kg aktywnego tlenku glinu typu HA 300 T w postaci tabletek o wielkości $3 \times 3 \text{ mm}$ nasycy się podczas obracania w emaliowanym reaktorze 8 litrami metanolu zawierającego 8,75% formaldehydu. Następnie dodaje się 1000 ml 95% wodnego roztworu metanolu zawierającego 40 g palladu w postaci chlorku palladowego i poddaje dalszej obróbce w sposób opisany w przykładzie I.

Dla oceny głębokości wnikania aktywnej powłoki i związanego z tym zapotrzebowania na sole metali szlachetnych wykonano fotograficzne 100-krotne powiększenie przekroju poprzecznego traktowanej kulki i zmierzono szerokość obrzeża o ciemnym zabarwieniu.

Wyniki doświadczeń przedstawione są w tablicy

Tablica

Przykład	Szerokość obrzeża na zdjęciu	Szerokość obrzeża rzeczywista	
Przykład I	3,5–4 cm	0,35–0,4 mm	Obrzeże nie posiada na wewnętrznej stronie ostrego odgraniczenia
Przykład II	2–2,5 cm	0,2–0,25 mm	
Przykład III	3 cm	0,3 mm	
Przykład IV	0,05–0,1 mm	0,5–1 cm	Obrzeże posiada na wewnętrznej stronie ostre odgraniczenia
Przykład V	0,5–1 cm	0,05–0,1 mm	
Przykład VI	2–2,5 cm		
			0,2–0,25 mm

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nanoszenia aktywnej powłoki na nośnik katalizatora za pomocą roztworu katalitycznie aktywnych pierwiastków na zewnętrzną powierzchnię porowatych, nośników katalizatorów, z n a m i e n n y t y m, że nośniki katalizatorów nasycy się cieczą organiczną, ewentualnie dodaje roztwór różnych środków kompleksotwórczych, strącających i/albo rdukujących, w ilości nie przekraczającej stanu nasycenia nośników katalizatorów, dodaje się roztwór katalitycznie aktywnych składników, ciecz usuwa przez ogrzewanie i tak potraktowane nośniki ewentualnie poddaje się obróbce końcowej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że nośniki katalizatorów nasycy się niepalną cieczą organiczną.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że nośniki katalizatorów nasycy się palną cieczą organiczną, ewentualnie dodaje rozpuszczone w cieczy organicznej środki kompleksotwórcze, strącające i/albo rdukujące, w ilości nie przekraczającej stanu nasycenia nośników katalizatorów podaje katalitycznie aktywne składniki rozpuszczone w takiej ilości rozpuszczalnika, która nie powoduje zmniejszenia palności cieczy organicznej, organiczną ciecz spala się i tak potraktowane nośniki katalizatorów ewentualnie poddaje się obróbce końcowej.

4. Sposób według zastrz. 1, albo 2, albo 3, z n a m i e n n y t y m, że w obróbce końcowej nośniki katalizatorów traktuje się środkiem redukującym.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 3, z n a m i e n n y t y m, że w obróbce końcowej nośniki katalizatorów wygrzewa się w podwyższonej temperaturze.