

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

Klasa 12 (7).

Izdan 1 avgusta 1935.

PATENTNI SPIS BR. 11808

Intermetal Corporation New-York, U. S. A.

Postupak za izradu katalizatora

Prijava od 25 septembra 1933.

Važi od 1 decembra 1934.

Traženo pravo prvenstva od 25 aprila 1933 (U. S. A.)

Ovaj se pronalazak odnosi na katalizatore i katalitične materijale i postupke za proizvodjenje istih a naročito obuhvata nov način spremanja takvih materijala u jednom obliku, sposobnom da razvije vrlo visoki stupanj aktivnosti. Postupak po pronalasku je primenljiv na spremanje metala i metalnih jedinjenja za katalitične svrhe. Produkt koji se dobija postupkom po ovom pronalasku, bilo da je metal ili jedinjenje, može biti po hemijskom sastavu identičan sa katalizatorima, koji su sada u upotrebi, ali fizički, on ima sastav koji nije sličan sastavu nijednog katalizatora do sada poznatog. Na pr. mangan dioksid spremljen po ovom poslupku može biti identičan sa onim koga predstavlja formula MnO_2 ; nikleni ili bakarni katalizator po pronalasku, može po hemijskom sastavu da se ne razlikuje od običnog nikla ili bakra; ali u svakom slučaju postoji znatna razlika u fizičkim karakteristikama i srovnjenju sa poznatim materijama. Smatra se da je neobično visok stepen aktivnosti i svojstven naročitim fizičkim karakteristikama produkta.

Postupak po pronalasku može se kratko opisati kao obrada jednog agregata (celine) ili kombinacije, koja sadrži željeni materijal ili materijal iz kojih će se naposlešku napraviti katalizator, kao i jedan ili više neželjenih materijala, sa jednim neaktivnim agensom s obzirom na željeni materijal ili koji je podešen da prihvati

neželjene sastojke a potom ih ukloni. Obrada se može izvoditi sa kojim bilo agensom podešenim za uklanjanje neželjenog materijala ali će se najbolje razumeti, ako se upotrebni tečni rastvarač kao lužina. Takva lužina daje proizvod, koji ima čestice u labavom mrežastom šupljikastom obliku, koji se sastoje poglavito iz željenog sastojka. Ovo stanje dolazi bez sumnje od dejstva rastvarača na rastvorljive delove čestica i to ne samo na površinama, već i unutrašnjosti, dokle rastvarač može da im pridje. Moguće je, čak i verovatno, da neki materijal, neželjen za specijalnu svrhu naročitog katalizatora može da se sadrži u krajnjem proizvodu. Ali u takvom slučaju on se namešta u masi čestica, koje ga tako opkoljavaju ili zavaruju željenim materijalom, da rastvarač stvarno nije u mogućnosti da deluje na njega za vreme obrade.

Isto tako, jasno je da dati sastojak u agregatu, sa koga počinje postupak, mada je neželjen u katalizatoru za jednu svrhu, može biti željeni sastojak za zadržavanje u krajnjem proizvodu, iz koga se sastoji katalizator, za drugu svrhu. Na taj način, ako se spremi katalizator za drugu svrhu, isii agregat se može obraditi sa različitim rastvračem ili drugom vrstom agensa, podesnog da ukloni nepodesne sastojke za naročitu svrhu željenog katalizatora, i tako ih uklanja iz krajnjeg proizvoda, mada ovi isti sastojci mogu biti

oni, koji se žele i zadržavaju u katalizatoru, napravljenom iz istog agregata, samo za drugu svrhu.

Prema tome, po našem pronašlaku, početni materijal može biti agregat, koji se sastoji iz jednog, ili više elemenata i jedinjenja, kao što su mangan dioksid, oksid gvožđa, oksid nikla, oksid aluminiuma, ili koja druga metalna jedinjenja ili metali koji se sastoje iz agregata takvog materijala. Ovaj agregat se tada obraduje sa agensom, podesnim da uklanja sastojke, koji su neželjeni za naročitu svrhu, za koju se katalizator i pravi. Posle takve obrade krajnji katalitički materijal sastoji se iz željenog sastojka u korodiranom šupljikavom stanju, a to može biti mangan dioksid, oksid gvožđa, oksid nikla oksid aluminiuma ili druga metalna jedinjenja. Sledećom obradom takođe po pronašlaku, može se metal oksida ili drugo metalno jedinjenje da pretvoriti u metal ako je to korisno, a da se ne razori korodirano šupljikavi oblik. Otuda je očvidno, da katalitička aktivnost katalizatora, po ovom pronašlaku, zavisi u velikoj meri od fizičkog sastava čestica, koje čine katalizator bez obzira na materijal, od koga je sastavljen.

Gore opisana rastresito upletena struktura u čestici ne može se tačno nazvati poroznom u smislu, u kojem se taj izraz upotrebljava za opšte izvestan oblik katalitičnog materijala, koji se dobija taložnjem vrlo fino podeljenih čestica sve iste prirode, koje u izvesnoj meri aglomeriraju, ostavljajući prostore izmedju aglomerisanih čestica. Ali šupljikava struktura, po ovom pronašlaku, je u stvari kontura čestice, koja se dobija korozijom ili izjedanjem pomoću agensa, koji se upotrebljava u takvoj obradi, a koji može biti rastvarač.

Povećana katalitička aktivnost, prouzrokovana korodiranim ili šupljikavim sastavom, može se objasniti verovatno teorijom hemiske adsorpcije na atome jedne čestice mereno nepodmirenim valencijama ovih atoma. Po ovoj teoriji, atom u unutrašnjosti mase čestice, nema adsorpcionu aktivnost sve do tle, dok se sve njegove valencije ne podmire. Ipak, u koliko atomi postaju nezavisniji od mase u toliko su sve aktivniji. Na taj način, atom na površini ima jednu nepodmirenu valenciju i prema tome ima malu aktivnost hemiske adsorpcije. Isto tako, atomi na ivicama imaju dve nepodmirene valencije, a one u uglovima imaju tri nepodmirene valencije; njihova aktivnost se proporcionalno povećava. Atoni, koji dolaze sa površine mogu imati i pet nepodmirenih valencija i prema tome su od svih najaktivniji. Jasno je, da će korodiran šupljikav sastav, kao što je kod po-

sebnih čestica katalizatora, po ovom pronašlaku, dati maksimum odlazećih atoma, dok mnogi atomi, koji leže u masi početnog materijala, više ili manje se odvajaju od nje korozijom, koja se dobija obradom uklanjanja. Ako je taj slučaj, onda je objašnjenje vrlo velike katalitičke aktivnosti ovih katalizatora očevidno, jer se katalitičko dejstvo može smatrati kao jedna faza hemiske adsorpcije, u kojoj se reagujuće supstance adsorbiju na katalitičkim atomima, bilo u molekularnom ili pak atomskom stanju i tako se osposobljavaju vrlo lako, da se dodiruju i reaguju jedan na drugi. Dakle, ovo može biti (a izgleda da je razumljivo objašnjenje fenomena, koji se primećuje u ovome primeru) ali se ne tvrdi da jeste današnje objašnjenje, jer se naučnici ne slažu niti što se tiče prirode katalizatora niti reakcije, koje nastaju pri hemiskoj adsorpciji. Međutim, činjenica je, da je korodirani šupljikav katalizator, po ovome pronašlaku, daleko aktivniji i od ravnih i od poroznih katalizatora, do sada poznatih.

Današnja tehnika uči, da čestice katalizatora treba da su u vrlo fino podeljenom stanju. Neki su pronašlači čak pokušavali da proizvode koloidalne ili polu koloidalne katalizatore, a drugi veruju da poroznost materijala pomaže njihovu aktivnost. Ali ni takva fina raspodela pa čak ni poroznost kao takva nisu karakteristika katalizatora, po ovome pronašlaku. Jer čestice su relativno mnogo veće od čestica katalizatora, do sada poznatih i one nemaju takvu vrstu poroznosti, za kojom su težli raniji naučnici.

Dok se korodirane čestice, po ovom pronašlaku perforirane, kakve su stvarno usled obrada, mogu u fizičkom smislu nazvati poroznima, poroznost, kao takva, po ovom pronašlaku nema katalitičnu vrednost. Ovo je samo jedan deo postupka, kome se oni podvrgavaju. Viša katalitička aktivnost dolazi otuda, što agens, koji uklanja neželjeni materijal, ulazeći u masu čestica, delimično oslobadjanja iz mase veliki broj aktivnih molekula ili atoma, čak i na zidovima perforacija, i ovi atomi su verovatno stekli usled uklanjanja veći broj nepodmirenih valencija nego što su imali dote.

Ovo će biti očvidno iz sledećih tipičnih primera, koji pokazuju način spemanja tipičnih katalizatora, prema ovom pronašlaku.

Primer 1.

Da bi se dobio nikleni katalizator za hidrogenaciju ulja, nikal aluminat ($3\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) se luži sa rastvorom natrium hidroksida (Na OH). Aluminat nikla se može mleti do

veličine od 200 rupica, čije su dužine i širine 75 mikrona, i luži sa dovoljno koncentrisanim rastvorom natrium hidroksida, da bi se uklonila glavna količina oksida aluminiuma. Ovaj rastvor može biti razne jačine ali, vreme obrade će biti u toliko duže ili kraće, u koliko je rastvor slabiji ili jači. Ipak, vrlo jako koncentrisani rastvor nije poželjan, jer ima tendenciju da sitni i kruni čestice katalizatora u fini prah i tako umanjuje efikasnost, koja se dobija iz šupljikavog oblika. U slučaju aluminata nikla dobiveni su odlični rezultati luženjem sa 30% rastvara NaOH za vreme od jednog sata ili sata i po. Natrium hidroksid ove jačine rastvora najviše Al_2O_3 i ostavlja kao talog u glavnom oksid nikla NiO . Takav oksid aluminiuma zadržan u masi čestica zatvoren je u okolnom oksidu nikla, tako da rastvor za luženje ne može da pridje do njega. NiO se tada filtrira, suši, gnujeći i redukuje, u vodoničnoj atmosferi na temperaturi od 450° do 500° u metalni nikal u šupljikastom obliku, koji je bio opisan. To je katalizator.

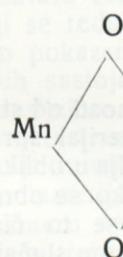
Primer 1 a.

Druge objašnjenje spremanja niklenog katalizatora za hidrogenizaciju ulja je sledeće: hormat nikla (NiCrO_4) koji sadrži čestice, koje se mogu do veličine poznate kao 200 rupica, naime, do veličine koja će proći kroz rešetku koja ima četvrtaste

otvore približno 75 mikrona dugačke sa 75 mikrona široke, luži se sa natrium hidroksidom. Rastvor NaOH, u ovom slučaju, treba da je nešto više razredjen, nego li u slučaju aluminat nikla. Dobijaju se dobri rezultati sa 15% rastvora NaOH za nekoliko časova pri polako povišenoj temperaturi, na pr. 90° C. Jedinjenje hroma se na taj način rastvara u većoj ili manjoj meri, a nikleni talog se filtriра, suši a zatim redukuje u vodoniku pri temperaturi od oko 300 do 500° C.

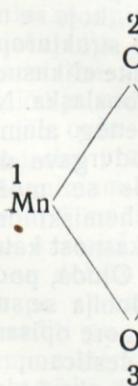
Primer 2.

Za manganski katalizator (na pr. mangan dioksid za oksidaciju ugljenmonoksida) mangan oksid (Mn_2O_3) se luži u uzastopno rastvaranim rastvorima sumporne kiseline, u prvom redu, postepeno povećavanim koncentracijama, a na temperaturama približnim sobnim temperaturama, za izvesno vreme, koje je dovoljno da se izazove uklanjanje glavnog dela rastvorljivog dela ovog jedinjenja. U vezi sa tim treba napomenuti, da mangani oksid — obuhvata dvovalentan i trovalentan mangan. Mangani oksid, koji se obično označava empiričkom formulom Mn_2O_3 , može se smatrati da ima mangansku so manganske kiseline H_2MnO_3 koja se može pisati i $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$. MnO_2 ili $\text{Mn} \cdot \text{MnO}_3$ i može se nazvati manganskim manganitom koja odgovara strukturnoj formuli



$\text{Mn} = \text{O}$. Iz ovog jedinjenja može se MnO ukloniti na pr. obrađujući ga

sa sumpornom kiselinom i preobraćajući dvovalentan mangan u sulfat.



oni, koji se zele i uklanjati u katalizatoru, u sebičnih čestica katalizatora, po pravilu, u nepravilnom i teško razbijajućem stanju.

Iz gornjeg se može lako primetiti da se atom (1) mangana i atom (2) oksida uklanjaju iz jedinjena dok se zaostali kiseonični atom (3) sam hvata duplom vezom za atom (4) mangana, tako da dobiveno jedinjenje mangana je $O = Mn = O$ ili MnO_2 . Atom mangana (1) prima sulfat kao što je pokazano, a atom kiseonika (2) se vezuje sa vodonikom, kao voda. Uklanjanjem MnO , celokupna zapremina nije ništa manja od zapremine početnog materijala, ali težina izražena u automatskim težinama smanjuje se sa 71/158 — ili oko 45%, ostavljajući MnO_2 u jako korodiranom stanju.

Posle gore opisanog luženja, nerastvorljiv proizvod filtrira se, pere, presuje gnječi, kalibrira i suši polako, na pr. na $100^{\circ}C$ za vreme od 12 do 18 časova, praćeno intenzivnjim sušenjem od dva do tri časa na povišenim temperaturama, na pr. $200^{\circ}C$. Dobiveni proizvod ima korodirani šupljikav oblik i visoku aktivnost katalizatora, koja je sposobna da oksidira ugljen monoksid na sobnim temperaturama i na $0^{\circ}C$.

Uopštenje.

Podvlačimo da postoje razne činjenice o kojima se mora strogo voditi računa i regulisati pri izvodjenju moga od gornjih specifičnih primera, koji su dati samo kao primeri pronalaska. Ove činjenice mogu se nazvati promenljivima, koje utiču na aktivitet dobivenog katalizatora i one će biti u kratko opisane, da bi se principi pronalaska lakše razumeli.

1. Koncentracija rastvora za luženje.

Ovo, treba smatrati jednom važnom činjenicom za dobijanje katalizatora sa velikom aktivnošću. Fizički sastav proizvoda, kao što je ranije pokazano, jeste sastav u kome se pojedine čestice korodiraju, tako što se znatna količina rastvorenog materijala eliminiра iz njih bez velikog smanjivanja veličine čestice. Ova šupljikava struktura mora se čuvati a nadjeno, je uopšte, da jake i intenzivne hemijske obrade teže da je razore, Otuda, važno je, da se postupak luženja izvodi sa vrlo velikom pažnjom i uopšte preporučuje se postupna hemijska reakcija nasuprot žestokoj i jakoj. Shodno primeru 2, gore napomenutog, jedinjenje mangana se u prvom redu, obradjuje sa jako razredjenim rastvorom kiseline, na pr. 2% sumporne kiseline, pri čemu za ovim dolazi intenzivnija obrada na pr. sa 5% rastvora sumporne kiseline.

2. Temperatura luženja.

Ova činjenica treba da se reguliše s obzirom na to da se spriči suviše jaka

obrada jedinjenja, koja se luži i razbijanje fizičke strukture dobivenog jedinjenja. Prema tome, relativno niske temperature treba u glavnom da se iskorišćuju.

3. Vreme.

Ova činjenica mora da bude u odnosu sa činjenicama 1 i 2, iz istih razloga, koji su napred navedeni.

4. Odnos rastvorljivih sastojaka prema nerastvorljivim.

Očigledno je, da fizička struktura elementa ili jedinjenja, koje je načinjeno katalitično, po ovome pronalasku mora bezuslovno da zavisi od odnosa rastvorljivih sastojaka prema nerastvorljivim i materijalu, koji se podvrgava rastvaranju. Na taj način, u slučaju, koji je pokazan u primeru 2, sastav Mn_2O_8 ili $MnOMnO_2$ sadrži rastvorljiv dvovalentni i nerastvorljiv četvorovalentni mangan u molekularnoj razmeri 1:1, a luženje treba da ide za tim, da se ukloni u glavnom polovina materijala, obradjenog bez velikog umanjenja dimenzije pri proizvodjenju korodiranog katalitičkog taloga. U primeru 1, pak, molekularna razmera između rastvorljivog aluminium oksida i nerastvorljivog oksida nikla je 1:3; početni materijal, stoga ima malu srazmeru nerastvorljivog materijala a prema tome i intenzitet lužine može se smanjiti.

5. Obrada sušenja.

Ova činjenica zavisi, po važnosti od stanja, pod kojima se početni materijal spravlja. Početni materijal se spravlja u obliku, koji se potpuno suv i zrnast. Ako se obraduje metodom taloženja, onda se to čini uopšte u vlažnom stanju. U takvom slučaju agregat, koji obrazuje početni materijal, brzo će popustiti sledećem luženju a sa tim rezultatom, što će materijal, koji izlazi iz obrade za luženje, biti u stanju, koje se ne slaže sa korodirano šupljikavom strukturu, koja se traži za katalizator velike efikasnosti, koji je proizvod ovoga pronalaska. Na pr. u slučaju nataloženog niklenog aluminate, ako se ovaj materijal podvrgava direktno luženju, verovatno je, da se može dobiti materijal, koji mada je hemijski identičan, neće imati visoku efikasnost katalizatora, po ovom pronalasku. Otuda, podvrgavajući ovaj talog sušenju, dobija se suv zrnasti materijal, koji, kada se gore opisani način luži, izlazi u korodiranim česticam, iz kojih se rastvara, u velikoj meri, oksid aluminate. U ovom slučaju sušenje se može izvoditi sa odličnim rezultatima na temperaturi,

od 100°C ili malo višoj. U slučaju niklenog hromata mora da se upotrebi nešto viša temperatura.

6. Veličina čestice katalizatora.

Nerastvorljiv proizvod, koji ostaje posle uklanjanja rastvorljivog stranog materijala, ne mora da ima specijalno malu dimenziju čestice, već je nađeno, da su u slučaju niklenog katalizatora, čestice finoće od oko 200 rupica ili manje, bolje, kada se upotrebe za hidrogenaciju u tečnoj fazi. Ali postoji minimalna granica za dimenziju čestica, koje se mogu upotrebiti po ovom pronalasku. Ova dimenzija je ona, iza koje gubitak odlažećih atoma (prema teoriji nepodmirenih valencija) neće biti neutralisan povećanom površinom, koju daju manje čestice. Tačka, na kojoj se može dobiti najbolja aktivnost proizvoda nesumljivo se može utvrditi ispitivanjem, jer za praktične svrhe je ustavljeno, da su čestice od 200 rupica neobično zadovoljavajuće za mnoge katalize.

7. Uslovi redukovanja.

Ova činjenica dolazi samo u slučajevima kada se želi metalni katalizator. Uslovi redukovanja, kao i u slučaju kada se uzima u obzir koncentracija rastvora za luženje, najbolje se regulišu tako, što se struktura čestice tako pažljivo konstruiše, da ne može da se raspade. Temperaturna granica redukovanja, nesumljivo zavisi od površinske strukture čestica, koje sačinjavaju materijal, koji se redukuje, a ovo, kao što je prethodno pokazano, zavisi od razmere rastvorljivih sastojaka. Na taj način se početnim materijalom, koji ima relativno veliku srazmeru rastvorljivog materijala, dovoljna je manje intenzivna redukcija, dok se početnim materijalom, koji ima relativno malu srazmeru nerastvorljivih sastojaka, mora da se upotrebi jača obrada. Prava ravnoteža između ovih činjenica biće jasna stručnjacima.

Dok su gornji primeri pronalaska dati, da bi se opisali prosti primeri, radi lakoće objašnjenja, napominjemo, da se principi pronalaska mogu izvoditi i na druge, možda, različitije načine, nego li što su oni, pokazani u ovim primerima. U mesto da se upotrebe prosta jedinjenja, kao što je nikel i aluminium, ili nikel i brom, može se upotrebiti i smeša jedinjenja, čiji se nerastvorljivi sastojci mogu dovoljno redukovati, da bi se dobila smeša katalitičnih materijala. Na pr. smeša nikla i aluminata može se obraditi po principima pronalaska a dobiteni nikleno-bakarni katalizator može se upotrebiti u većem broju kataliza. S druge strane, katalizator gvozdenog oksida, na pr.

za oksidaciju gasa cianovodonične kiseline ili svuda gde se može upotrebiti katalizator gvozdenog oksida, može se spravljati sušenjem taloga aluminata gvožđa ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) na slabo povišenoj temperaturi, na pr. 110°C, izlužujući aluminium oksid ili znatan deo istog, razblaženim rastvorom natrium hidroksida, (10%ni rastvor) na približno sobnoj temperaturi. Talog se može filtrirati, prati, presovati i na drugi način obradivati (kao u slučaju specijalnih ranijih primera) da bi se dobio aktivni oksid gvožđa.

Pronalazak nije ograničen samo na obradu oksi-jedinjenja, već je primenljiv i na obradu sulfida ili drugih jedinjenja, koja sadrže željeni elemenat ili kombinaciju, podesnu, da se obrade — u šupljikavo kordirano katalično stanje.

Da bi se dobilo jedinjenje, u kome su rastvorljive i nerastvorljive materije zastupljene u pravilnoj srazmeri, a koje mogu elemintirati — znatne količine nekatalitičnih sastojaka, da bi se mogao sprečiti katalitični talog, moguće je, u izvesnim slučajevima, podvrći nepravedne rude prostom redukovajući, namenjenom da proizvede potrebnu srazmeru sastojaka materijala. Na taj način, manganska ruda, kao piroluzit, (koji se sastoji u glavnom iz mangana dioksida- MnO_3) može se vrlo lako preobratiti u mangani oksid (Mn_2O_3) reduksijem sa metanolom, ugljovodničnim gasom itd. Čak i niži oksidi mogu se dobiti na ovaj način ali treba imati na umu, da će stepen redukovanja uticati na sastav dobitvenog materijala i o ovome, koji zavisi od odnosa rastvorljivih sastojaka prema nerastvorljivim, mora se voditi računa pri određivanju specijalnih uslova u sledećoj obradi. U obliku mangani oksida, mangan se nalazi u dvovalentnom kao i u četverovalentno obliku u kome je podesan za upotrebu kao početni materijal, koji ima da se luži. Naravno, ima i drugih manganskih materijala, koji se mogu redukovati u obliku mangani oksida kao uvod za luženje a ovi materijali se mogu spravljati i na drugi način a ne direktno iz ruda. U vezi sa tim, jasno je, da se pronalazak može primeniti na obradu Mn_2O_3 ili Mn_2O_4 , bilo da se spravlja veštački ili prirodan, na pr. kao što je braunit ili hausmanit, pri čemu su ova jedinjenja korisna za obradu sa materijalom za luženje, oni su već u obliku oksida nižeg od MnO_2 i sadrže znatne količine mangana u dvovalentnom obliku. Kao što je gore pokazano odnos rastvorljivih sastojaka prema nerastvorljivim je glavna činjenica, koja treba da se ispitati pri ocenjivanju probitačnosti za upotrebu ovih jedinjenja, u ovome postupku.

Dalje za gore pokazane primere upotrebljena je tečna lužina ali dobiti rezultati se mogu dobiti sa drugim rastvaračima kao što su organski rastvarači. Gasni reagenski mogu se isto tako upotrebiti, i u stvari, mogu se prilagoditi i drugi reagensi za korodiranje čestica početnog materijala na opisani način. U opšte kao što je gore rečeno, željeni sastojci početnog materijala treba da se uklone podesnim agensom bez znatnog smanjivanja dimenzija čestica i ostavljanje katalitičkog ostatka u vidu šupljikavih čestica, kao što je to opisano.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju šupljikave strukture u katalitičkim česticama, naznačen time, što se obrazuje u česticama jedna masa, koja sadrži željeni katalitički sastojak i drugi sastojak, što se čestice korodiraju postepenim rastvaranjem jednog dela ovog drugog sastojka i što se zatim ukloni rastvoren deo, pri čemu ostaje koerentan katalitički skelet u kome preovladjuje nedirnuti katalitički materijal.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time što se nerastvoreni ostatak filtrira, pere, suši i lomi, ne menjajući korodiranu šupljikavu strukturu čestica ovog ostatka.

3. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se u porvobitnoj masi nalaze sastojci koji sadrže metal, od kojih je sastojaka bar jedan rastvorljiv u korodirajućem rastvaraču i što se nerastvoren ostatak redukuju u metalno stanje, ali tako, da se održi šupljikava struktura čestica ostatka.

4. Šupljikav katalizator nasnačen time, što sadrži čestice od kojih je jedna znatna masa uklonjena korozijom, da bi se stvorili nepravilni medjuprostori, dok su nekorodirani delovi delimično oslobođeni od prvobitne mase, ali su inače ostali nepromjenjeni u položaju i stanju, koje su imali pre uklanjanja mase.

5. Katalizator po zahtevu 4 ili 5, naznačen time, što je smanjena težina katalitičkih čestica, dok je njihova veličina u glavnom ostala nepromjenjena.

6. Katalizator po zahtevu 4 ili 5, naznačen time, što prvobitna masa sadrži nikal i jedan drugi sastojak, koji je delimično uklonjen, i što je ostatak koji je šupljikavog oblika, redukovani, da proizvede nikal u šupljikavom obliku.