



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0661/92

(51) Int.Cl.5

B 01 J 31/08

(22) Indleveringsdag: 20 maj 1992

(24) Løbedag: 22 maj 1987

(41) Alm. tilgængelig: 20 maj 1992

(44) Fremlagt: 05 apr 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 2615/87

(30) Prioritet: 23 maj 1986 DE 3617273

(71) Ansøger: *Bayer Aktiengesellschaft; D-W-5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Siegfried *Oeck; DE, Friedrich *Martinola; DE, Paul *Thomas; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorharpikser på basis af makroporøse, svagt basiske anionbyttere ladet med palladium eller platin

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

661-92

Katalysatorharpikser på basis af makroporøse, svagt basiske anionbyttere ladet med palladium eller platin fremstilles ved forbehandling af de som bærer for palladium eller platin anvendte makroporøse, svagt basiske anionbyttere med fortyndet vandig mineralsyre, gennemvædning med en vandig opløsning af et kompleksalt af palladium eller platin indeholdende metallet i form af et anionisk kompleks og efterfølgende reduktionsbehandling.

Katalysatorerne har en udmærket termisk, mekanisk og osmotisk stabilitet.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorharpikser af makroporøse, svagt basiske anionbyttere på basis af tværbundet polystyren ladet med palladium eller platin til den katalytiske reduktion af oxygen i vandige medier.

Fremgangsmåder til fjernelse af oxygen fra vandige medier ved katalytisk reduktion af oxygenet med hydrogen, hydrazin eller hypophosphit i nærværelse af katalysatorharpikser er kendt (se f.eks. EP-B-0.065.687 og EP-A-0.140.587 og de i disse patentskrifter nævnte trykskrifter). Hidtil har man anvendt med palladium eller platin ladede stærkt sure kationbyttere og med palladium eller platin ladede stærkt basiske anionbyttere som katalysatorharpikser ved denne fremgangsmåde. I praksis har det dog vist sig, at de med palladium eller platin ladede kationbyttere er de med palladium eller platin ladede stærkt basiske anionbyttere underlegne, da de lettere afgiver ædelmetallet under betingelserne for fjernelse af oxygen fra vandige opløsninger, og derfor hurtigere taber den katalytiske aktivitet. Derfor anvendes der fortrinsvis stærkt basiske anionbyttere ladede med palladium eller platin til fjernelsen af oxygen fra vandige medier. Disse katalysatorharpikser er imidlertid endnu ikke tilfredsstillende med hensyn til deres termiske, mekaniske og osmotiske stabilitet.

Der har således været et behov for at tilvejebringe katalysatorharpikser, hvori de katalytisk virksomme metaller er bundet tilstrækkelig fast under de betingelser, under hvilke oxygen fjernes fra vandige medier ved katalytisk reduktion med hydrogen, hydrazin eller hypophosphit, og som derved bevarer den katalytiske aktivitet også ved høj belastning over lang tid samtidig med, at de udviser den til anvendelsen nødvendige, høje termiske, mekaniske og osmotiske stabilitet.

Det har vist sig, at katalysatorharpikser, der indeholder de katalytisk virksomme metaller palladium eller platin bundet til makroporøse, svagt basiske anionbyttere

på basis af tværbundet polystyren, udviser de krævede egenskaber for vellykket anvendelse ved fjernelse af oxygen fra et vandigt medium, nemlig god evne til at binde det katalytisk aktive metal samtidig med stor termisk, mekanisk og osmotisk bestandighed.

Katalysatorharpikser, der indeholder katalytisk virksomme metaller såsom palladium og platin bundet til makroporøse, svagt basiske anionbyttere på basis af tværbundet polystyren, er kendt (se US-patentskrift nr. 4 111 856). De anvendes dog kun til katalytiske reaktioner (carbonyleringsreaktioner, olefinisomeriseringer, hydroformyleringer, fremstilling af vinylestere), der i bund og grund er forskellige fra den ifølge opfindelsen forudsete anvendelse, og ved hvilke de krævede egenskaber til den katalytiske reduktion af oxygen i vandige medier, specielt den mekaniske og osmotiske stabilitet, hverken har været efterspurgt eller påvist.

Foruden den allerede nævnte væsentligt forbedrede termiske, mekaniske og osmotiske stabilitet udviser katalysatorharpikser fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen yderligere følgende betydningsfulde egenskaber for den katalytiske reduktion af oxygen i vandige medier under tekniske betingelser:

1. De er lettere regenererbare end de stærkt basiske anionbyttere ladet med palladium eller platin. Der kræves intet overskud af base. Kun den støkiometriske mængde base til omdannelse af den i ladet tilstand samt saltformen foreliggende katalysatorharpiks til den i den regenererede tilstand foreliggende aminoform. På aminoformen er katalysatorharpiksen, da den ikke kan binde nogen ioner, praktisk taget ionfri, og den kan som følge heraf heller ikke afgive nogen ioner til det vandige medium, der skal behandles. Denne ionfrihed af de katalysatorharpikser, der skal anvendes til at fjerne oxygen, er af speciel betydning for fjernelsen af oxygen fra kondensater og lignende højrene vandige væsker, hvor der ved deres behandling lægges den største vægt på,

at der ved fjernelsen af oxygen ikke kommer nogen ioner i det behandlede medium.

2. I modsætning til de katalysatorharpikser, der indeholder palladium eller platin bundet på stærkt basiske anionbyttere, ændrer katalysatorharpikserne, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ikke ion-sammensætningen af de vandige saltopløsninger, der skal behandles. Ved hjælp af katalysatorharpikserne, der er fremstillet ifølge opfindelsen, kan oxygen fjernes fra vandige saltopløsninger, eksempelvis varmekredsløbsvæsker, uden at der indtræder en ændring i ion-sammensætningen af den vandige væske.

3. Da den katalytiske aktivitet for de katalysatorharpikser, der skal anvendes til at fjerne oxygen, er højere end for de katalysatorharpikser, der indeholder palladium eller platin bundet til stærkt basiske anionbyttere, opnås der med katalysatorharpikserne, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ved en given specifik belastning et væsentligt lavere oxygen-restindhold i den behandlede vandige væske, eller også opnås der ved et forud givet oxygen-restindhold en højere specifik belastning, hvilket betyder et større gennemløb af det vandige medium, der skal behandles.

Katalysatorharpikserne fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes på samme måde som de hidtil anvendte katalysatorharpikser. Den katalytiske virkning af katalysatorharpikserne er uafhængig af, om den svagt basiske anionbytters aminogrupper foreligger i fri form eller på saltformen. Om man anvender katalysatorharpikserne i form af de frie baser eller på saltformen, afhænger af det vandige medium, fra hvilket oxygenet skal fjernes. Når oxygen skal fjernes fra kondensator og kedelfødevand, eller alment vandige medier, hvor det gælder om, at der ikke kommer nogen ioner i det behandlede medium under fjernelsen af oxygen, anvendes katalysatorharpikserne i form af deres frie baser. Ved fjernelsen af oxygen fra drikke-, salt- og brakvand kan harpikserne også anvendes i form af deres salte.

Det har overraskende vist sig, at der til den katalytiske reduktion af oxygen i vandige medier fås særligt egnede makroporøse, svagt basiske anionbyttere på basis af tværbundet polystyren ladede med palladium eller platin, når de svagt basiske anionbyttere til at begynde med forbehandles med fortyndet vandig mineralsyre, fortrinsvis fortyndet vandig saltsyre, og først efter denne syrebehandling vædes med en vandig opløsning af et katalytisk virksomt metals komplekssalt, der indeholder metallet i form af et anionisk kompleks, og derefter udsættes anionbytterne for reduktionsbehandlingen.

Det er konstateret, at med denne forbehandling med mineralsyre fås der katalysatorharpikser, i hvilke det katalytisk virksomme metal, især palladium, er bundet specielt fast. Ved forsøg, ved hvilke betingelser i praksis simuleres (belastning med aktivt chlor og belastning med 10%'s vandig saltsyre, som det kan være nødvendigt ved utilsigtede forureninger eller ved rensnings- og desinfektionsbehandlinger af katalysatorharpikserne) blev det konstateret, at ved behandlingen af katalysatorharpikserne med chlorblegelud, med et chlorindhold på 3 mg/1 lud, ved en specifik belastning på 10 lagrumfang lud/time udgjorde harpiksens palladium-tab efter et gennemløb af 50 lagrumfang chlorlud kun 4 vægtprocent af den oprindelige palladiummængde på harpiksen, og efter et gennemløb af 500 lagrumfang chlorlud udgjorde tabet kun 10 vægtprocent af den oprindelige palladiummængde på harpiksen. Efter 24 timers opbevaring af de ved fremstillingen med syre forbehandlede katalysatorer i 2 lagrumfang 10%'s vandig saltsyre, udgjorde palladiumtabet kun 11 vægtprocent af den oprindelige palladiummængde på katalysatorharpiksen.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorharpikserne, der er ejendommelig ved, at man forbehandler de som bærer for palladium eller platin anvendte makroporøse, svagt basiske anionbyttere på basis af tværbundet polystyren med fortyndet vandig mineral-

syre og derefter væder dem med en vandig opløsning af et kompleks salt af palladium eller platin indeholdende metallet i form af et anionisk kompleks, hvorefter man underkaster anionbytterne en reduktionsbehandling.

5 Forbehandlingen ifølge opfindelsen af de svagt basiske anionbyttere med vandige mineralsyrer foretages på den måde, at den svagt basiske anionbytter suspenderes i den vandige 0,1 vægtprocents - 30 vægtprocents saltsyre, og suspensionen omrøres ved stuetemperatur, indtil den
10 vandige opløsnings pH-værdi ikke mere ændrer sig. I almindelighed kræves i disse tilfælde 10 minutter - 3 timer, alt efter blandingens størrelse.

Mængden af vandig saltsyre til forbehandlingen af- måles således, at der til 1 mol aminogrupeer i anionbytteren
15 anvendes 0,1-3 mol HCl, fortrinsvis 0,2-1,0 mol HCl.

Det har endvidere vist sig, at fordelingen af metallet i anionbytteren kan indstilles gennem valget af syremængden under forbehandlingen. Medens der ved anvendelsen af 0,1-0,3 mol HCl pr. mol aminogrupeer i den
20 svagt basiske anionbytter finder en koncentreret af metal sted i den ydre skal af harpikskornet, fører anvendelsen af 1,0-2,0 mol HCl pr. mol aminogrupeer til en tilnærmelsesvis ensartet fordeling af metallet over det samlede tværsnit af harpikskornet. Anvendelsen af
25 0,4-0,9 mol HCl pr. mol aminogrupeer leder til en fordeling af metallet i harpikskornet, der ligger mellem begge de førnævnte ekstreme tilfælde.

De for katalysatorharpikserne til grund liggende svagt basiske anionbyttere på basis af tværbundet polystyren
30 er tværbundne polystyrener, der indeholder primære, sekundære eller tertiære aminogrupeer som funktionelle grupper. Til fremstillingen af katalysatorharpikserne anvendes fortrinsvis sådanne svagt basiske anionbyttere, i hvilke polystyren tværbindes med 4-12 vægtprocents divinylbenzen, og hvor
35 katalysatorharpikserne har et indhold af primære, sekundære og/eller tertiære aminogrupeer på 1,0-2,0 mol/1 harpiks,

0 deres gennemsnitlige porediameter er 50-1000 Å, og deres
inder overflader 5-200 m²/g harpiks.

Fordelingen af metal inden i katalysatorharpikserne
er af stor betydning for den katalytiske virkning af kataly-
satorharpikserne, fordi fordelingen af det katalytisk virk-
5 somme metal i harpikskornet påvirker aktiviteten af katalysa-
torharpiksen på den måde, at når metallet koncentrerer i
harpikskornenes ydre skal, er den katalytiske aktivitet
af harpiksen ved et givet metalindhold højest, mens der
10 ved en ensartet fordeling af metallet over det samlede
tværsnit af harpikskornet fås en ringere katalytisk ak-
tivitet ved det samme metalindhold, men en længere leve-
tid af katalysatorharpiksen ved samme specifikke belast-
ning. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen muliggør hermed
15 en tilpasning af katalysatorharpiksens aktivitet til det
øjeblikkelige anvendelsesformål. Dette er af stor teknisk
betydning, da det ved de vandige medier, der skal befries
for oxygen, drejer sig om meget forskelligartede sammen-
satte vandige opløsninger. Der er for det første de næ-
20 sten ionfrie kondensater og kedelfødevande, som optræder
i store mængder og derfor kræver kinetisk og mekanisk
højt belastbare, højaktive katalysatorharpikser, der des-
uden ikke afgiver nogen stoffer til det behandlede me-
dium. For det andet hæves de i varmekredsløb anvendte
25 vandige væsker, der kan have høje temperaturer samt inde-
holde salte og tilsætningsstoffer. De kræver i første
række termisk og kemisk belastbare katalysatorharpikser.

Fra US-patentskrift nr. 4 111 896 er det ganske
vist kendt, at man ved tilsætning af kaliumchlorid til en
30 vandig opløsning af metalkomplekssalt kan styre indtræng-
ningen af palladium i harpikskornet. Denne styring af päl-
ladiumsaltoptagelsen ved hjælp af kaliumchlorid har dog
den ulempe, at den påvirkes af mange faktorer, såsom
koncentration, strømning og temperatur, og den er derfor
35 let at ødelægge og vanskelig at reproducere. Forbehand-
lingen ifølge opfindelsen af de svagt basiske anionbytter

0 med vandige mineralsyrer er langt mindre afhængig af de
ydre faktorer og giver på enkel måde en reproducerbar
fordeling af metallet i harpikskornet.

Blandt katalysatorharpikserne er kun beskrevet de
makroporøse, svagt basiske anionbyttere ladede med palladium
5 eller platin, der som aminogruppe har en tertiær aminogruppe.
Det har nu overraskende vist sig, at med platin eller -
fortrinsvis - palladium ladede makroporøse, svagt basiske
anionbyttere, der som aminogruppe indeholder en sekundær
10 eller - fortrinsvis - en primær aminogruppe, udviser en
væsentligt større katalytisk virkning ved den katalytiske
reduktion af oxygen i vandige medier end katalyseharpikser
med en tertiær aminogruppe.

De fremstillede katalysatorharpikser er fortrinsvis
15 med 0,01 - 10 g palladium/1 harpiks ladede makroporøse,
svagt basiske anionbyttere på basis af med 4-12 vægtprocent
divinylbenzen tværbundet polystyren, hvis indhold af primære

inogruupper udgør 1,0-2 mol pr. 1 harpiks, og de har en
gennemsnitlig porediameter på 50-1000 Å og en indre overflade
20 på 5-2000 m²/g harpiks.

Bærematerialet, de makroporøse, svagt basiske
anionbyttere på basis af tværbundet polystyren med primære
aminogruupper og deres fremstilling ud fra perlepolymeri-
sater af tværbundet polystyren ved chlormethylering og ef-
25 terfølgende omsætning med ammoniak eller ved umiddelbar
aminomethylering er kendt (se Ullmann, Enzyklopädie der
technischen Chemie, 4. udgave, bind 13, side 301-302).

Eksempel 1.

30 100 ml makroporøs, svagt basisk anionbytter på
basis af med 8 vægtprocent divinylbenzen tværbundet poly-
styren (gennemsnitlig porediameter: 400 Å, indre overflade:
30 m²/g harpiks, samlet kapacitet af dimethylaminogrup-
perne: 1,8 mol/l harpiks) suspenderes i 130 ml 1,15%'s
35 vandig HCl (0,23 mol HCl/mol aminogruupper). Suspensionen
omrøres ved stuetemperatur, indtil en konstant pH-værdi
opnås i den vandige fase (pH-værdi på 4,0 efter 30 minutter).

0 Derefter sættes der til suspensionen under omrø-
ring og portionsvis en opløsning af 0,27 g $\text{Na}_2 [\text{PdCl}_4]$
(= 0,1 g Pd) i 10 ml 0,01%'s HCl.

Efter hver tilsætning affarves den i starten
5 gulbrune suspension indenfor få sekunder, og den til at
begynde med lysbeigefarvede harpiks antager efterhånden
en gullig-lysebrun farvetone. I en prøve fra den oven-
stående farveløse opløsning kan palladium ikke mere påvi-
ses.

10 Til reduktionen af det divalente palladium til
metallisk palladium sættes der til suspensionen under om-
røring en blanding af 25 ml 20%'s NaOH og 2,5 ml 20%'s
hydrazinhydratopløsning. Derved antager harpiksen meget
hurtigt en mørk farve, og pH-værdien af den vandige opløs-
ning stiger til 13,4.

15 Herefter fraskilles den med palladium ladede
anionbytter, til at begynde med ved hjælp af en fortyndet
NaOH/hydrazin-opløsning (til nedsættelse af chloridind-
holdet i harpiksen), og derefter vaskes med demineralise-
ret vand.

Den på denne måde fremkomne katalysatorharpiks
er gråbrun. En elektronmikroskopisk undersøgelse (rønt-
genmikroanalyse) af et tyndt snit af harpikskorn viser,
at over 80% af det anbragte palladium befinder sig inden
25 for et 10 μm tykt snit på overfladen af harpikskornet.

Afstand fra overfladen
af harpiksen

Relativ palladium-
koncentration

30	0 μm	110
	2,5 μm	80
	5,0 μm	48
	10,0 μm	6

0

Eksempel 2.

Der gås frem som beskrevet i eksempel 1, med den eneste forskel, at forbehandlingen af anionbytteren foretages med 150 ml 5%'s HCl (1,15 mol HCl/mol amino-

5 grupper). Efter endt forbehandling indstiller der sig i den vandige fase en pH-værdi på 0,7.

Det med Pd^{2+} ladede harpiks har en rødlig-lysebrun farve. Til reduktionen anvendes en blanding af 120 ml 20%'s NaOH og 2,5 ml 20%'s hydrazinhydratopløsning.

10 pH-værdien af reduktionsopløsningen er 13,5.

Den på denne måde fremkomne katalysatorharpiks har en mørkegrå farve.

Den elektronmikroskopiske undersøgelse af et tyndt snit af et harpikskorn viste, at palladiumen i

15 stor udstrækning er ensartet fordelt over harpiksens tværsnit (med aftagende koncentration mod midten af harpikskornet).

20 Eksempel 3.

Der gås frem som beskrevet i eksempel 1, dog foretages forbehandlingen af anionbytteren med 130 ml 2,3%'s HCl (0,46 mol HCl/mol aminogru-

25 Til reduktionen anvendes en blanding af 50 ml 20%'s NaOH og 2,5 ml 20%'s hydrazinhydratopløsning.

Farvetonen af den på denne måde fremkomne katalysatorharpiks ligger mellem farvetonerne af de i eksempel 1 og 2 fremkomne katalysatorharpikser. Røntgenmikroanalysen af et tyndt snit af harpikskornet viser en palladium-

30 fordeling inden i harpikskornet, der ligger mellem fordelingen af de ifølge eksempel 1 og 2 fremkomne katalysatorharpikser.

0

Afstand fra overfladen
af harpiksen

Relativ palladium-
koncentration

	1 μm	38
5	10 μm	36
	20 μm	32
	30 μm	25
	40 μm	16
	50 μm	3

10

Eksempel 4.

50 ml makroporøs svagt basisk anionbytter på basis af med 8 vægtprocent divinylbenzen tværbundet polystyren (gennemsnits-porediameter: 400 Å, indre overflade: 30 m²/g, samlet kapacitet af aminomethylgrupper: 2,5 mol/l harpiks) suspenderes i 65 ml 1,15% 's HCl (0,16 mol HCl/mol aminogru-
pper). Efter 30 minutters omrøring har suspensionens vandige fase indstillet sig på en pH-værdi på 7,3.

Til suspensionen sættes der portionsvis og under omrøring en opløsning af 0,13 g Na₂[PdCl₄] (=0,05 g Pd) i 5 ml ca. 0,1% 's HCl.

Til reduktion af Pd²⁺ til metallisk Pd sættes der til suspensionen under omrøring en blanding af 2,5 ml 20% 's NaOH og 1,25 ml 20% 's hydrazinhydratopløsning. Ved denne reduktion antager den til at begynde med beige-farvede harpiks en brunlig farve. Røntgenmikroanalysen af et tyndt snit af harpiskskornet viser, at det samlede palladium befinder sig indenfor et 6 μm tykt lag af overfladen af harpiskskornet.

30

Afstand fra overfladen
af harpiksen

Relativ palladium-
koncentration

	1 μm	174
35	5 μm	0

0

Eksempel 5.

Der gås frem som beskrevet i eksempel 4, dog med den forskel, at forbehandlingen af anionbytteren foretages med 75 ml 5%'s HCl (0,8 mol HCl/mol aminogrupper). Ved
 5 syrebehandlingen indstiller pH i den vandige fase sig på en konstant pH-værdi på 4,5.

Reduktionen foretages med en blanding af 60 ml 20%'s NaOH og 1,25 ml 20%'s hydrazinhydratopløsning. I modsætning til eksempel 4 indtræder der ved reduktionen
 10 kun en svag farveændring af harpiksen. Røntgenmikroanalysen af et tyndt snit af et harpikskorn viser en bredere fordeling af palladium over harpikstværsnittet i forhold til eksempel 4.

15	Afstand fra overfladen af harpiksen	Relativ palladium-koncentration
	1 μm	59
	5 μm	24
	10 μm	10
20	25 μm	0

Ved den i de følgende eksempler 6, 7, 8 og 10 som "katalysatorharpiks ifølge kendt teknik" betegnede harpiks drejer det sig om den hidtil anvendte katalysator-
 25 harpiks Lewatit OC 1045 til reduktion af oxygen i vandige medier. Denne katalysatorharpiks beskrives i EP-B-0.065.687, eksempel 2 og 3, og nævnes i EP-A-0.140.587 som prototype for de til den katalytiske reduktion af oxygen anvendte
 30 katalysatorharpikser.

Eksempel 6.

Stabilitetstest (mekanisk og osmotisk stabilitet).

Beskrivelse af testen:

35 Den katalysatorharpiks, der skal undersøges, fyldes på et filterrør (længde: 700 mm, diameter: 15 mm) op

0

til en laghøjde på 50 cm. Derefter udsættes harpiksen under et konstant tryk på 2,5 bar gentagne gange for en beladningscyklus, der består af følgende deltrin: ladning med 0,5 N saltsyre, vaskning med demineraliseret vand, 5 ladning med 0,5 N NaOH og vaskning med demineraliseret vand. HCl og NaOH ledes gennem katalysatorharpikslaget fra neden og opefter, og det demineraliserede vand ledes igennem fra oven og nedefter. På grund af de pludseligt vekslende strømningsretninger afspændes harpikslaget hver 10 gang pludseligt, og som et stempel skubbes det opad eller nedad og presses ved den høje strømningshastighed på 100-200 m/time mod den til enhver tid værende filterbund. Derved belastes harpiksen mekanisk. Samtidig indtræder ved hver retnings-(væske)-skift et kvædnings-(osmotisk)- 15 -chock ved den meget hurtige ombytning af syre eller base med demineraliseret vand og omvendt.

Med fremadskridende ødelæggelse af katalysatorharpiksen ved den mekaniske og osmotiske belastning stiger andelen af brudstykker og dermed trykket i filtersøjlen. 20 Som følge heraf falder gennemløbsmængden, når fortrykket forbliver det samme på 2,5 bar. Gennemløbsmængden tjener som mål for harpiksens holdbarhed.

I den følgende tabel sammenlignes de ved undersø- gelsen af katalysatorharpiksen ifølge eksempel 1 og kata- 25 lysatorharpiksen ifølge kendt teknik opnåede resultater (gennemløbsmængder afhængigt af antallet af ladningscyk- ler).

30

35

0

Tabel I

Antal af beladningscykler		Gennemløbsmængde [l/time]	
		Katalysator- harpiks ifølge eksempel 1	Katalysator- harpiks ifølge kendt teknik
5	1	120	132
	20	119	113
	40	118	98
	60	118	87
	80	118	81
10	100	118	78
	120	118	73
	140	118	70
	160	118	66
	180	118	63

20 Af de i tabel I angivne data fremgår den fremra-
gende mekaniske og osmotiske stabilitet af katalysator-
harpiksen ifølge eksempel 1, der skal anvendes til
fjernelse af oxygen. De ifølge eksemplerne 2, 4 og 5
fremkomne katalysatorharpikser, der skal anvendes til
25 fjernelse af oxygen, besidder en tilsvarende mekanisk
og osmotisk stabilitet.

Eksempel 7.

(Test til bestemmelse af den termiske stabilitet).

30 Beskrivelse af testen:

41-42 ml af den katalysatorharpiks, der skal undersøges,
anbringes i en 45 ml-miniautoklav beklædt med teflon.
Mellemrummene mellem harpiksperlerne fyldes med deminera-
liseret vand. Herefter lukkes autoklaven, og der opvarmes
35 til de i den nedenstående tabel II angivne reaktionstempe-
raturer i de ligeledes i tabel II angivne reaktionstider.
Rumfanget af katalysatorharpiksen bestemmes før og efter

0 opvarmningen (rumfang f.o. og rumfang e.o.), samt HCl-tal-
let (mol/l harpiks) før og efter opvarmningen (HCl-tal
f.o. og HCl-tal e.o.) og katalysatorharpiksens samlede ka-
pacitet før og efter opvarmningen (samlet kapacitet f.o.
5 og samlet kapacitet e.o.). Ud fra differencen mellem rum-
fanget før og efter opvarmningen, HCl-tallet før og efter
opvarmningen og den samlede kapacitet før og efter opvarm-
ningen fås et mål for nedbrydningen af harpiksen under
varmebehandlingen.

10

15

20

25

30

35

0

Tabel II

5	Egenskaber af den undersøgte kataly- satorharpiks	Katalysator- harpiks ifølge kendt teknik (OH-form)			Katalysator- harpiks eksempel 2 (i form af den frie base)		
	HCl-tal f.o. (Mol/l harpiks)	0,100			1,94		
10	Samlet kapacitet f.o. (Mol/l harpiks)	1,463			1,94		
	Rumfang f.o. (ml)	42,0	42,0	42,0	41,0	41,0	42,0
	Reaktions- temperatur (°C)	130	150	180	130	150	180
15	Reaktionstid (t)	145	136	102	145	136	102
	Rumfang e.o. (ml)	16,5	15,0	15,0	31,5	31,0	30,5
	Fald i rumfang (%)	60,7	64,3	64,3	23,2	24,4	27,4
	HCl-tal e.o. (Mol/l)	0,343	0,206	0,113	1,86	1,81	1,69
20	Samlet kapacitet e.o. (Mol/l)	0,681	0,382	0,193	1,86	1,81	1,69
	Fald i samlet kapacitet (%)	53,5	73,9	86,8	4,1	6,7	12,9

25

Af de i tabellen angivne værdier fremgår det, at katalysatorharpiksen ifølge eksempel 2 nedbrydes væsentligt mindre ved temperaturlastningen, end katalysatorharpiksen ifølge den kendte teknik.

30

Tilsvarende resultater fås også med de i eksemplerne 1, 4 og 5 beskrevne katalysatorharpikser.

35

0

Eksempel 8.

(Bestemmelse af katalysatorharpiksernes katalytiske virkning).

5 Beskrivelse af testen:

30 ml katalysatorharpiks med en ensartet kornfraktion på 0,5-1,0 mm fyldes på en glassøjle (diameter: 22 mm). Gennem dette harpikslag pumpes fra oven og nedad ved 19-20°C demineraliseret vand mættet med oxygen og med et indhold af hydrazin på 11,6-12,0 ppm. Restindholdet af oxygen i det vand, der er løbet igennem harpikslaget, måles ved forskellige specifikke belastninger med et handelsgængst oxygen-måleapparat. I den nedenstående tabel III sammenlignes de fundne O₂-restindhold for de undersøgte katalysatorharpikser ved de angivne specifikke belastninger.

20

Tabel III

25

30

35

Anvendte katalysatorharpikser	O ₂ -indhold i tilløbet (µg/l)	O ₂ -Restindhold (µg/l) ved følgende specifikke belastninger (lagrumfang pr. time)			
		600	500	400	300
Katalysatorharpiks ifølge eksempel 4	9 750	147,5	63,0	35,0	15,7
Katalysatorharpiks ifølge eksempel 1	"	459,0	103,5	52,5	22,8
Katalysatorharpiks ifølge eksempel 2	"	950,0	535,0	330,0	160,0
Katalysatorharpiks ifølge kendt teknik	"	3530	2900	2490	1636

Eksempel 9.

De i eksemplerne 4 og 5 beskrevne katalysatorharpikser udsættes for den i eksempel 8 beskrevne aktivitetstest. Hydrazin-indholdet af det ved 19-20°C med oxygen mættede, demineraliserede vand udgør dog kun 10,2 ppm. I den nedenstående tabel IV sammenlignes de fundne O₂-restindhold i det fra harpiksen udstrømmende vand for begge de undersøgte katalysatorharpikser ved de angivne specifikke belastninger.

Tabel IV

Anvendte katalysatorharpikser	O ₂ -indhold i tilløbet [µg/l]	O ₂ -Restindhold (µg/l) ved følgende specifikke belastninger (lagrumfang pr. time)					
		600	500	400	300	200	100
Katalysatorharpiks ifølge eksempel 4	9800	170,2	110,2	66,1	34,6	22,0	15,3
Katalysatorharpiks ifølge eksempel 5	9800	944,0	670,0	396,0	180,1	104,5	23,3

Eksempel 10.

(Bestemmelse af katalysatorharpiksernes udvaskningsforhold).

Beskrivelse af fremgangsmåden:

300 ml af den katalysatorharpiks, der skal undersøges, fyldes i et laboratoriefilter, der kan opvarmes, og den gennemstrømmes af 90-98°C varmt, fuldstændigt afsaltet vand. (Specifik belastning på 50 lagrumfang pr. time). Efter filtret afkøles vandet til stuetemperatur, og

0 det ledes gennem en ledningsevne måler. I den nedenstående tabel V sammenlignes de fundne ledningsevneværdier for begge de undersøgte katalysatorharpikser efter de forskellige gennemløb.

5

Gennemløb (lagrumfang)	<u>Tabel V</u> Ledningsevne ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
	Katalysatorharpiks ifølge eksempel 1	Katalysatorharpiks ifølge kendt teknik
10 50	1,05	17,5
100	0,95	10,9
150	0,87	10,9

15

Af tabellen fremgår det, at der kun afgives en brøkdel af de ioner til det behandlede vand fra den i eksempel 1 beskrevne katalysatorharpiks, som katalysatorharpiksen ifølge kendt teknik afgav til det behandlede vand.

20

Der fås praktisk taget de samme ledningsevneværdier for katalysatorharpikserne ifølge eksemplerne 2, 4 og 5 som med katalysatorharpiksen ifølge eksempel 1.

25

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorharpikser af makroporøse, svagt basiske anionbyttere på basis af tværbundet polystyren ladet med palladium eller platin, k e n d e t e g n e t ved, at man forbehandler de som bærer for palladium eller platin anvendte makroporøse, svagt basiske anionbyttere på basis af tværbundet polystyren med fortyndet vandig mineralsyre og derefter væder dem med en vandig opløsning af et komplekssalt af palladium eller platin indeholdende metallet i form af et anionisk kompleks, hvorefter man underkaster anionbytterne en reduktionsbehandling.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender fortyndet vandig saltsyre til forbehandlingen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der til forbehandlingen anvendes en 0,1-30 vægtprocents vandig saltsyre.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at man afpasser mængden af vandig saltsyre således, at der forekommer 0,1-3 mol HCl pr. mol aminogruupper i anionbytteren.