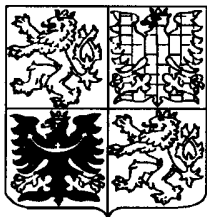


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 10.03.95
(32) 28.03.94
(31) 94/9406117
(33) GB
(40) 15.01.97

(21) 2807-96

(13) A3

6(51)

C 02 F 1/72
C 02 F 1/76
C 02 F 1/78

(71) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, London,
GB;

(72) Hancock Frederick Ernest, Stockton, GB;

(54) **Kontinuální způsob oxidace**

(57) Je popsán kontinuální rozklad oxidovaných materiálů ve vodném prostředí, například nečistot v odpadních vodách, katalytickou reakcí a oxidačním činidlem, např. chlornanem nebo peroxidem vodíku, ve vodném roztoku s použitím pevného lože tvořeného částicemi katalyzátoru obsahujícího nejméně 1 % oxidu niklu nebo mědi, popřípadě plus bazický oxid, např. oxid zinečnatý, na porézním nosiči. Nosič tvoří 80 až 99 % hmotnostních katalyzátoru.

Kontinuální způsob oxidace

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu katalytické oxidace.

Pro účely ochrany životního prostředí je často žádoucí upravovat vodné odpady, aby se rozložily nečistoty, jako v nich obsažené organické látky, před vypuštěním odpadu například do řek, do ústí řek nebo do moře. Podle vynálezu se tento rozklad provádí oxidací.

Dosavadní stav techniky

US-A-3 944 487 popisuje diskontinuální způsob úpravy odpadní vody digerováním odpadní vody chlornanem sodným a následujícím vedením takto upravené odpadní vody katalytickým filtračním ložem z částic granulovaného katalyzátoru, jako ze směsi oxidů niklu a kobaltu, na nosiči z porézního aktivovaného oxidu hlinitého. Katalytické filtrační lože se pak regeneruje spálením znečišťujících částic zachycených na filtračním loži tím, že se tímto ložem vede vzduch o vysoké teplotě.

V EP-A-O 211 530 byl navržen kontinuální způsob pro katalytický rozklad roztoku obsahujícího oxidační činidlo, jako chlornan nebo peroxid vodíku. Při tomto způsobu se roztok vede kontinuálně pevným ložem katalyzátoru obsahujícím částice neporézního inertního materiálu, jako alfa-aluminy, který nese dobře promísenou směs oxidu niklu a popřípadě oxidu kobaltu a malého množství oxidu prvku skupiny III. Oxid prvku skupiny III, například oxid hlinitý, v intimní směsi s oxidem niklu podporuje aktivitu oxidu niklu při rozkladu oxidačního činidla. Podobný způsob je popsán v EP-A-O 276 044, kde katalyzátorem jsou částice neporézního inertního materiálu nesoucí

dobře promísenou směs oxidů niklu a prvku skupiny IIA. Tyto spisy také uvádějí, že tento postup může být použit pro kontinuální rozklad oxidovatelných materiálů, jako organických nečistot, v tekutých odpadech - přidavkem oxidačního činidla do tohoto odpadu a následujícím vedením směsi přes vrstvu katalyzátoru. Oxid niklu katalyzuje rozklad oxidačního činidla, přičemž uvolňuje kyslík, který oxiduje oxidovatelný materiál.

Bylo nyní zjištěno, že použije-li se katalytického rozkladu oxidačního činidla s využitím nehybné vrstvy katalyzátoru k provedení oxidace oxidovatelných materiálů ve vodném prostředí, uvolní se ve skutečnosti z vodného odpadu značná část dostupného kyslíku získaného z rozkladu oxidačního činidla ve formě plynného kyslíku a tak nemůže být použita pro oxidaci oxidovatelného materiálu. To představuje ztrátu oxidačního činidla. Dále, ačkoliv ve shora uvedeném spisu EP-A-0211 530 je uvedeno, že z vodného prostředí byl odstraněn velký podíl oxidovatelného materiálu, bylo nyní zjištěno, že je-li oxidovatelný materiál poměrně těkavý, je pravděpodobné, že značná část oxidovatelného materiálu je z vodného prostředí pouze odehnána vyvinutým kyslíkem. Vypouštění takového uvolněného plynu obsahujícího oxidovatelné materiály je rovněž nežádoucí. Je tedy žádoucí minimalizovat množství vyvinutého plynu, a to s přihlédnutím k ekonomickému hledisku vzhledem ke ztrátám oxidačního činidla a s přihlédnutím k ochraně životního prostředí.

Vhodným měřítkem selektivity oxidace je poměr množství oxidačního činidla použitého k oxidaci oxidovatelného materiálu k celkovému množství rozloženého oxidačního činidla. V některých případech může být selektivita stanovena změřením množství rozloženého oxidačního činidla a množství kyslíku uvolněného z vodného prostředí. Analýzou uvolněného plynu je též možno zjistit, zda oxidovatelné materiály byly pouze odehnány z vodného prostředí do plynné fáze. V přípa-

dě katalyzátorů o slabé aktivitě nebo o dobré selektivitě však může být rychlost uvolňování plynu příliš malá na to, aby umožnila docílení přesného měření.

Jak shora uvedeno, katalyzátory specifikované ve shora jmenovaných spisích EP-A-O 211 530 a EP-A-O 276 044 obsahovaly dokonale promísenou směs oxidu niklu (popřípadě plus oxidu kobaltu) a malé množství oxidu kovu skupiny IIa nebo skupiny III, nesené na neporézním nosiči. Oxid kovu skupiny IIa nebo skupiny III podporoval aktivitu oxidu niklu při rozkladu oxidačního činidla.

Podstata vynálezu

Vynález je založen na zjištění, že aby se zlepšila selektivita, je žádoucí použít katalyzátory s porézními nosiči, které mají například objem pórů nejméně 0,1 ml/g, s výhodou nejméně 0,3 ml/g a které mají méně aktivity pro rozklad oxidačního činidla.

Předmětem vynálezu je tedy kontinuální způsob oxidace oxidovatelných materiálů ve vodném prostředí, který spočívá v tom, že se do vodného prostředí přidá oxidační činidlo a směs se vede za alkalických podmínek přes pevnou vrstvu částic katalyzátoru sestávajícího v podstatě z i) 80 až 99 % hmotnostních inertního porézního nosiče, ii) celkem nejméně 1 % hmotnostního nejméně jednoho materiálu zvoleného z oxidů mědi a niklu a iii) popřípadě nejméně jednoho oxidu prvku skupiny II periodické tabulky, přičemž uvedené oxidační činidlo je takové, které se aspoň v nepřítomnosti uvedeného oxidovatelného materiálu rozkládá uvedeným katalyzátorem za současného uvolňování kyslíku.

S výhodou se doba mezi přidávkou oxidačního činidla a stykem výsledné směsi s katalyzátorem udržuje na minimu. Zej-

mána výhodné je, když tato časová prodávka je menší než 5 minut, zvláště pak menší než 1 minutu.

Jako oxidační činidlo je možno použít ozon, peroxid vodíku a zejména roztoky chlornanu.

Podle vynálezu jsou katalyzátorem oxidy mědi nebo/a niklu na porézním nosiči, který by samozřejmě měl být schopen odolávat procesním podmínkám, např. alkalitě, při které se způsob provádí. Způsob podle vynálezu se s výhodou provádí při poměrně mírné alkalitě, např. při pH 7,5 až 11,5 a za těchto podmínek mohou být použity nosiče obsahující oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid hořečnatý, spinel na bázi oxidu hořečnatého a oxidu hlinitého nebo hlinitan vápenatý. Zejména vhodným nosičem je gama-alumina ve formě porézních granulí o objemu pórů nejméně 0,3 ml/g. Katalyzátor by neměl obsahovat jiné materiály, které mají katalytickou účinnost pro rozklad oxidačního činidla nebo které by mohly působit jako promotory aktivity pro měď nebo nikl. Zejména by neměly být přítomny oxidy nebo jiné sloučeniny prvků jako kobaltu, železa, chromu, manganu a kovů skupiny platiny kromě popřípadě ve stopových množstvích někdy přítomných v komerčních zdrojích aktivních materiálů.

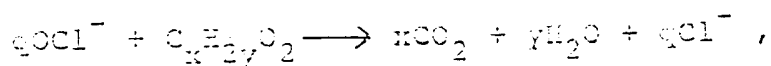
Katalyzátory podle vynálezu mohou popřípadě obsahovat jeden nebo více oxidů prvků skupiny II. Oxidem prvku skupiny II může být oxid hořečnatý, ale s výhodou je to oxid prvku skupiny IIB, zejména oxid zinečnatý. S výhodou tyto materiály, jsou-li použity, jsou přítomny v poměrně malých množstvích tak, že celkový počet atomů mědi a atomů niklu je nejméně čtyřnásobkem celkového počtu atomů prvků skupiny II. Když je aktivní složkou katalyzátoru oxid niklu, je výhodné, aby katalyzátor neobsahoval oxidy zinku nebo hořčíku. Tyto komponenty jsou však v některých případech užitečné, když aktiv-

ní složkou je oxid mědi. Celkové množství oxidů niklu a mědi je s výhodou v rozmezí 5 až 15 % hmotnostních katalyzátorových částic.

Katalyzátorové částice mohou být připraveny impregnací částic nosiče o vhodném tvaru, např. prstenců nebo granulí, roztokem solí vhodného kovu, tj. niklu nebo/a mědi a popřípadě jednoho nebo více kovů skupiny II, jako zinku nebo hořčíku, a následující kalcinací impregnovaného tvarovaného nosiče na vzduchu. Soli kovů by měly být zvoleny tak, aby se při zahřátí na vzduchu rozložily na příslušný oxid. Obecně vhodné jsou dusičnany nebo soli organických kyselin. Katalyzátorové částice mají s výhodou průměrný minimální rozměr v rozmezí 0,5 až 5 mm a průměrný maximální rozměr v rozmezí 0,5 mm až 10 mm.

Během použití se některé z oxidových složek katalyzátoru mohou zhydratovat a v některých případech se aktivní materiál může zoxidovat na valenční stav, např. Ni_2O_3 , který je vyšší než valenční stav oxidů, např. NiO , vytvořený normálními cestami zahrnujícími kalcinaci prekurzoru na vzduchu. Shora uvedená složení a poměry se týkají katalyzátorů s komponentami v jejich normálním valenčním stavu a před uvedenou hydratací.

Oxidačním činidlem je s výhodou chlornan a úprava se provádí při pH v rozmezí 7 až 14, zejména 7,5 až 11,5. Optimální poměr oxidačního činidla k oxidovatelnému materiálu se nejlépe stanoví experimentálně. Teoretické množství oxidačního činidla potřebného pro úplnou oxidaci oxidovatelného materiálu se může vypočítat. Tak například, je-li oxidovatelným materiálem organická sloučenina empirického vzorce $C_xH_yO_z$, je stechiometrické množství chlornanu jako oxidačního činidla dáno rovnicí



kde $q = 2x + y - z$.

V případě vynálezu se za stechiometrické množství považuje množství oxidačního činidla potřebné pro oxidaci uhlíku a vodíku v oxidovatelném materiálu na oxid uhličitý a vodu. Množství oxidačního činidla potřebného pro oxidaci ostatních přítomných prvků se tedy nebere v úvahu a má se za to, že kyslík spojený s těmito jinými prvky v oxidovatelném materiálu není použitelný pro oxidaci uhlíku a vodíku. Například v případě oxidace o-nitrofenolu $C_6H_4(\text{NO}_2)\text{OH}$ se nebere v úvahu kyslík nitroskupiny, takže množství potřebného kyslíku je 12 atomů pro oxidaci 6 atomů uhlíku na oxid uhličitý a 2,5 atomů pro oxidaci 5 atomů vodíku na vodu. Protože však je v o-nitrofenolu jeden atom kyslíku nespojený s atomem dusíku, musí být oxidačním činidlem dodáno pouze 13,5 atomů kyslíku. 1 mol (137 g) nitrofenolu by tedy potřeboval 13,5 molů chlornanu sodného (asi 1006 g) nebo peroxidu vodíku (459 g). Dusík v oxidovatelném materiálu může být zoxidován na N_2 nebo

dušičnan podle použitých podmínek. Ostatní prvky v oxidovatelném materiálu, např. halogen, síra, mohou být zoxidovány na odpovídající anion, např. chlorid, siřičitan, síran atd.

Takové teoretické množství oxidačního činidla by se mělo brát pouze za výchozí bod pro experimentální stanovení optimálního množství, protože na jedné straně i s katalyzátory podle vynálezu se může určité množství kyslíku uvolnit a představovat tak ztrátu oxidačního činidla a na druhé straně nemusí být potřebná úplná oxidace k dosažení vodného odpadu o žádoucí jakosti. S výhodou množství použitého oxidačního činidla činí 0,3 až 1,5 násobek, zejména ne více než 1,3 násobek stechiometrického množství. V případě, že vodné prostředí, které má být upraveno, obsahuje směs oxidovatelných materiálů variabilní povahy poměrů, může být nemožné vypočítat stechiometrické množství oxidačního činidla.

Protože oxidace organických oxidovatelných materiálů vede k tvorbě oxidu uhličitého, médium by mělo být dostatečně alkalické, aby vytvořený oxid uhličitý se zadržel v roztoku jako uhličitan reakcí s přítomnou alkálií. V důsledku toho má pH odpadu z procesu tendenci být mírně nižší než pH přiváděného média. Je-li přítomno nedostatečné množství alkálie, nejenže se oxid uhličitý může uvolnit jako plyn s nebezpečím, že sebou strhne nezreagované zoxidovatelné materiály, ale existuje také nebezpečí, že by katalyzátor mohl být vyloučen z nosiče a objevil se v odpadu. Z toho důvodu má vodné vstupní médium po přidavku oxidačního činidla pH v rozmezí 7,5 až 11,5.

Způsob oxidace podle vynálezu může být též použit k provedení odbarvení vodných odpadů obsahujících barevné organické sloučeniny, jako zbytky barviv, např. kapaliny ze spotřebovaných barvicích lázní nebo promývací kapaliny. Předpisy pro ochranu životního prostředí často vyžadují, aby odpady by-

ly odbarveny před jejich vypuštěním do vodních toků. Často není nutno provést úplnou oxidaci barevných materiálů např. na oxid uhličitý, takže množství potřebného oxidačního činidla v případě, že je pouze žádoucí uskutečnit odbarvení, může být též menší nežli stechiometrické množství potřebné pro úplnou oxidaci.

Způsob podle vynálezu se může účelně provádět s katalyzátorem uloženým v jedné nebo více vertikálně upravených vrstvách, kterými je upravované vodní médium vedeno. K průtoku vrstvami může jednoduše docházet působením tíže nebo se může průtoku napomáhat pomocí vhodného čerpadla, aby se překonal pokles tlaku při průchodu vrstvou žádoucí průtokovou rychlostí. Aby se zabránilo ztrátě oxidačního činidla, mělo by se oxidační činidlo přidat těsně před tím, než směs přijde do styku s katalyzátorovou vrstvou. Použije-li se jako oxidační činidlo chlornan, má to také tu výhodu, že mohou být minimalizovány nežádoucí vedlejší reakce chlorace. V některých případech však může být žádoucí injektovat oxidační činidlo do vrstvy katalyzátoru, tj. aby vodné médium bylo již ve styku s katalyzátorem, když se katalyzátor mísí s oxidačním činidlem.

Způsob podle vynálezu se může využít i u způsobu podle přihlášky PCT WO 94/11091, při kterém se vypírají aromatické látky z plynu, jako vzduchu, do vodného roztoku chlornanu, který se pak vede vrstvou katalyzátoru, aby se rozložily aromatické látky před recyklováním zbývajících roztoku chlornanu společně s čerstvým chlornanem do vymývacího provozu.

Vodné médium nebo/a oxidační činidlo by se měly popřípadě zahřát, s výhodou před smísením tak, aby směs měla žádoucí vstupní teplotu, která je obvykle v rozmezí 20 až 30 °C. Aktivita katalyzátoru obvykle stoupá se stoupající teplotou, ale často selektivita klesá se stoupající teplotou. Je proto obvykle žádoucí použít vstupní teplotu tak nízkou,

jaká odpovídá dosažení žádoucího stupně rozkladu oxidovatelného materiálu.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude ilustrován následujícími příklady.

Příklad 1

V tomto příkladu byly nosičem katalyzátoru kuličky gama-aluminy o průměru přibližně 2 mm, které byly kalcinovány 4 hodiny na vzduchu při 450 °C. Kalcinované kuličky měly povrchovou plochu přibližně 200 m²/g a porozitu přibližně 0,3 ml/g. Katalyzátor by připraven impregnací vzorků nosiče oxidem niklu namočením nosiče do roztoku dusičnanu niklu, odstraněním přebytečného roztoku a následující kalcinací při 450 °C, aby se dusičnan niklu přeměnil na oxid niklu. Namočení, odstranění přebytečného roztoku a kalcinace se několikrát opakovaly, čímž se získal katalyzátor (katalyzátor A) o obsahu 10 % hmotnostních oxidu niklu. Pro porovnání byl proveden také slepý pokus (katalyzátor B) se vzorkem kalcinovaných kuliček oxidu hlinitého, které nebyly impregnovány.

Příklad 2 (srovnávací)

Pro srovnání byl připraven katalyzátor postupem podle příkladu 1, avšak použitím jako impregnačního roztoku roztok obsahující dusičnany niklu a kobaltu. Výsledný katalyzátor (katalyzátor C) obsahoval 19 % hmotnostních směsi oxidů niklu a kobaltu o atomovém poměru Ni : Co = 2.

Také pro srovnání byl připraven katalyzátor namočením neporézních úlomků alfa-aluminy (o objemu pórů mnohem menším než 0,1 ml/g) o velikosti 1 až 2 mm do vodného roztoku obsahujícího dusičnany niklu a hliníku, následovaném odstraněním přebytečného roztoku a kalcinací při 450 °C po dobu 6 hodin.

namočení, odstranění přebytečného roztoku a kalcinace se zopakovaly dvakrát, čímž se získal katalyzátor (katalyzátor D) obsahující 3 % hmotnostní intimní směsi oxidu niklu a oxidu hlinitého o atomovém poměru Ni/Al přibližně 19 na nosiči tvořeném neporézními úlomky alfa-aluminy.

Příklad 3

Postup podle příkladu 1 se zopakoval za použití roztoku dusičnanu mědi místo roztoku dusičnanu niklu. Impregnovaný katalyzátor (katalyzátor E) obsahoval 19 % hmotnostních oxidu mědi. Podobný katalyzátor byl připraven použitím méně namáčecích stupňů, čímž se získal katalyzátor (katalyzátor F) obsahující 5 % hmotnostních oxidu mědi.

Příklad 4

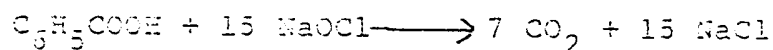
Příklad 3 se zopakoval za použití roztoku obsahujícího dusičnany mědi a zinku pro impregnaci, čímž se získal impregnovaný katalyzátor (katalyzátor G) obsahující 18,3 % hmotnostní oxidů mědi a zinku o poměru mědi k zinku 20.

Výkonnost katalyzátorů byla ohodnocena použitím katalyzátorů pro kontinuální katalytický rozklad kyseliny benzoové chlornanem. 50 ml katalyzátorových částic se uložilo ve formě vrstvy do svislé trubky o vnitřním průměru 2,5 cm. K vodnému roztoku benzoové kyseliny se kontinuálně přidával vodný roztok chlornanu sodného a směs, která měla pH přibližně 10, se zahřívala na 40 °C a kontinuálně se vedla směrem dolů katalyzátorovou vrstvou průtokovou rychlostí v rozmezí 30 až 40 ml/hodina. Doba zdržení směsi po smísení ale před vstupem na vrstvu katalyzátoru činila asi 2 minuty.

Aby zhodnocení relativních výkonností katalyzátorů mohlo být rychle provedeno, byly použité poměry chlornanu a benzoové kyseliny úmyslně zvoleny tak, aby se zokidovala jen malá

část benzoové kyseliny. Koncentrace a vzájemné poměry roztoků kyseliny benzoové a chlornanu byly tedy takové, že nástřík na katalyzátor obsahoval přibližně 1000 ppm hmotnostních kyseliny benzoové a přibližně 3000 ppm hmotnostních chlornanu sodného kromě případu slepého pokusu (katalyzátor B), kde byla použita vyšší koncentrace chlornanu, a to přibližně 5000 ppm. Stechiometrické množství chlornanu sodného, potřebného pro oxidaci 1000 ppm hmotnostních benzoové kyseliny je asi 9160 ppm.

Průtok pokračoval po dobu 48 hodin, aby se systém stabilizoval a pak se odebraly vzorky z přítoku a odtoku pro analýzu. Výkonnost katalyzátorů je znázorněna v následující tabulce. V této tabulce je konverze definována jako podíl rozložené benzoové kyseliny a selektivita je definována jako podíl celkově rozloženého chlornanu, který je použit pro oxidaci benzoové kyseliny, za předpokladu, že oxidace probíhá podle rovnice



Katalyzátor	NaOCl (ppm)		Benzoová kys. (ppm)		Konverze (%)	Selektivita (%)
	dovnitř	ven	dovnitř	ven		
A Ni	3250	0	851	692	19	45
B slepý pokus	5190	5140	972	971	<1	18
C Ni/Co	3040	0	980	960	2	6
D Ni/Al	3260	0	882	875	<1	2
E Cu	3170	0	930	740	20	55
G Cu/Zn	2820	0	1012	793	22	71

Je vidět, že katalyzátory podle vynálezu, tj. katalyzátory A, E a G daly každý konverzi kolem 20 % a dobrou selektivitu, kdežto katalyzátory C a D měly malou výkonost, pouze s

nízkou konverzí a selektivitou. Rychlost vývoje plynu z katalyzátorového lože poskytla odpovídající kvalitativní hodnocení relativních výkonností katalyzátorů, ale vzhledem k potížím s přesným měřením nízkých rychlostí vývoje plynu v případě katalyzátorů A, B, E a G nedala kvantitativní korelaci se shora uvedenými výsledky. Při použití katalyzátorů C a D byla vyvinuta velká množství plynu, což ukazuje na to, že chlornan byl ve značném rozsahu rozložen na kyslík, který nebyl použit na oxidaci benzoové kyseliny.

Některé shora uvedené katalyzátory byly také testovány na rozklad o-nitrofenolu podobnou technikou jako ta, která byla použita pro benzoovou kyselinu, avšak použitím 40 ml katalyzátoru a průtokové rychlosti 20 až 30 ml/hodina. Při každém testu teplota byla 40 °C, pH bylo asi 11 a množství o-nitrofenolu činilo 500 ppm hmotnostních. Množství použitého chlornanu sodného činilo 3300 a 4600 ppm hmotnostních, což je přibližně 90 až 125 % stechiometrického množství potřebného pro úplnou oxidaci uhlíku a vodíku v o-nitrofenolu na oxid uhličitý a vodu. Změřením celkového obsahu organického uhlíku ve vodném prostředí opouštějícím katalyzátorové lože byl vypočten podíl o-nitrofenolu převedeného na oxid uhličitý a vodu, který je zaznamenán v následující tabulce jako "konverze". Také byla změřena rychlost vývinu kyslíku.

Vodné roztoky o-nitrofenolu jsou barevné. Oxidace chlornanu také způsobuje odbarvení roztoku o-nitrofenolu. To bylo vyhodnoceno změřením optické hustoty při vlnové délce 420 nm přiváděných a odváděných roztoků.

Katalyzátor		Konverze (%)	Vývoj O ₂ (ml/h)	Optická hustota (cm ⁻¹)	
				přívod	výstup
A	Ni	94	8,5	11,3	0.018
C	Ni/Co	64	10,8	-	-
D	Ni/Al	53	15,2	7,7	0.205
E	Cu (19% CuO)	96	9,2	6,3	0.004
F	Cu (5% CuO)	100	7,3	7,7	0.007

Je zřejmé, že katalyzátory podle vynálezu (katalyzátory A, E a F) dávají vyšší konverze nežli katalyzátory podle známého stavu techniky (katalyzátory C a D) a jsou též selektivnější, protože se uvolnila menší množství kyslíku. Je vidět, že katalyzátory podle vynálezu, zejména katalyzátory na bázi mědi, byly účinnější při odbarvování vodného média.

Shora uvedená oxidace o-nitrofenolu byla zopakována s použitím peroxidu vodíku jako oxidačního činidla. Množství peroxidu vodíku činilo asi 0,3 ml na 100 ml média obsahujícího o-nitrofenol a použité pH bylo asi 8 až 8,5. V tomto případě byla optická hustota měřena při vlnové délce 350 nm.

Katalyzátor		Konverze (%)	Vývoj O ₂ (ml/h)	Optická hustota (cm ⁻¹)	
				přívod	výstup
A	Ni	72,0	9,1	4,8	0,123
C	Ni/Co	83,0	36,8	-	-
D	Ni/Al	11,0	0,8	4,5	0,224
F	Cu (5% CuO)	93,0	30,0	4,9	0.002

Je zřejmé, že katalyzátor na bázi mědi (katalyzátor F) byl aktivnější než katalyzátory na bázi niklu, zatím co katalyzátor na bázi niklu podle vynálezu (katalyzátor A), přestože byl méně aktivní než nikl/kobaltový katalyzátor C, byl mnohem selektivnější. Katalyzátor F na bázi mědi byl opět zvláště účinný při odbarvení.

Katalyzátor F byl také použit pro odbarvení vodného média obsahujícího reaktivní sulfonované diazo-bi-naftolové barvivo vedením roztoku obsahujícího barvivo a asi 1000 ppm hmotnostních chlornanu sodného při 40 °C a při pH 9 prostorovou rychlostí asi 1 h⁻¹ vrstvou katalyzátoru. Optická hustota při vlnové délce 400 nm přiváděného vodného média byla 0,72 cm⁻¹ a odváděného vodného média 0,027 cm⁻¹.

~~8-j~~
~~69833~~

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kontinuální způsob oxidace oxidovatelných materiálů ve vodném prostředí, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se do vodného prostředí přidá roztok chlornanu a směs se vede za alkalických podmínek přes pevnou vrstvu částic katalyzátoru, sestávajícího z i) 80 až 99 % hmotnostních inertního porézního nosiče, ii) celkem nejméně 1 % hmotnostního oxidu niklu, oxidu mědi, směsi oxidů niklu a mědi nebo směsi oxidu mědi a oxidu zinku.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se oxidační činidlo přidává k vodnému prostředí dříve než 5 minut před tím, než směs přijde do styku s katalyzátorem.

3. Způsob podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se způsob provádí při pH v rozmezí 7,5 až 11,5.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že nosič je tvořen oxidem hlinitým, oxidem křemičitým, oxidem hořečnatým, spinelem na bázi oxidu hořečnatého a oxidu hlinitého nebo hlinitanem vápenatým.

5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že celkové množství oxidů niklu a mědi je v rozmezí 5 až 15 % hmotnostních katalyzátorových částic.

6. Způsob podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor sestává z nosiče a ze směsi oxidu mědi a oxidu zinku v takových poměrech, že celkový počet atomů mědi v katalyzátoru je nejméně čtyřnásobkem celkového počtu atomů zinku.

SUBSTITUTE SHEET

7. Způsob podle nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í
s e t í m , že množství použitého chlornanu je
0,3 až 1,3 násobkem stechiometrického množství potřebného
pro úplnou oxidaci uhlíku a vodíku v oxidovatelném materi-
álu na oxid uhličitý a vodu.

~~Zastupuje~~

SUBSTITUTE SHEET