

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 612

(21) PV 7139-88. E
(22) Prihlásené 31 10 88

(40) Zverejnené 14 05 90
(45) Vydané 11 11 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 5

C 07 F 15/02,
C 07 F 15/06

(75) Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc.
člen korešpondent SAV, PARTIZÁNSKE
PAULECH JOZEF ing., PRIEVIDZA
ILAVSKÝ JÁN prof. ing. DrSc., BRATISLAVA
LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE
SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., MICHALOVCE

(54)

Spôsob výroby organických solí trojmocných
kovov VIII. skupiny periodického systému

(57) Organické soli trojmocných kovov VIII. skupiny, hlavne železité a kobaltité sa pripravujú pri teplote 0 až 150 °C (20 až 85 °C) za miešania z najmenej jednej sodnej soli monokarboxylovej kyseliny C₁ až C₆ až dikarboxylových kyselín C₂ až C₆, získaných ako vedľajší produkt z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, ktoré po neutralizácii až okyslením najmenej jednou karboxylovou kyselinou C₁ až C₆ reagujú za spolupôsobenia kyslíkobsahujúceho plynu s neutrálnym alebo alkalickým vodným roztokom dvojmocného kovu anorganickej kyseliny. Po oxidácii a výmene kationov sa vodná fáza s obsahom soli alkalického kovu a anorganickej kyseliny z reakčného prostredia oddelí. Má použitie v chemickom priemysle pre využitie vedľajších produktov veľkotonážnych výrob.

Vynález sa týka spôsobu výroby organických solí trojmocných kovov VIII. skupiny periodického systému prvkov, predovšetkým železitých a/alebo kobaltitých solí karboxylových kyselín C_1 až C_6 v tuhej forme alebo vo forme roztoku v organickom rozpúšťadle na báze technicky ľahko dostupných medziproduktov, vrátane vedľajších, technicko-ekonomických nízkozhodnocovaných produktov organických a anorganických veľkotonážnych výrob.

Organické soli trojmocných kovov VIII. skupiny periodického systému, predovšetkým železité a kobaltité soli majú široké použitie vo výrobe sikaťívov náterových látok, komponentov iniciačných a katalytických systémov, stabilizátorov plastických látok, prísad k mazadlám, olejom i palivám.

Kovové soli organických karboxylových kyselín sa pripravujú tavením mastných kyselín alebo iných karboxylových kyselín s oxidmi, hydroxidmi, uhličitami, anorganickými soľami kovov (V. Brit. pat. 942 542). Ďalej je známy (Kastens M. L., Hansen R. F.: Ind. Eng. Chem. 41, 2080 (1949)/ spôsob prípravy kovových solí organických kyselín zrážaním vodných roztokov alkalických organických, najčastejšie mastných kyselín s vodným roztokom kovových anorganických solí. Avšak obidva a ďalšie bežné postupy sú zdĺhavé, diskontinuitné, s nízkou výrobnosťou zariadenia.

Tieto nedostatky čiastočne odstraňuje dvojestupňový spôsob prípravy kovových solí organických kyselín (Oksosintez, str. 74, Gostoptechizdat, Leningrad 1963). V prvom stupni sa zráža roztok alkalickéj soli organickej kyseliny s vodným roztokom kovovej soli anorganickéj kyseliny za prítomnosti rozpúšťadla pri teplote 60 až 80 °C, pričom kovová soľ sa používa v nepatrnom prebytku alebo v ekvivalentnom množstve. V druhom stupni sa pridáva ďalší vodný roztok alkalickéj soli organickej kyseliny za účelom vyzrážania nezreagovaného kovu, ktorý zostal rozpustený vo forme anorganickéj soli vo vodnej vrstve. Postup je však zložitý, pričom účinnosť tvorby kovovej soli organickej kyseliny v jednotlivých stupňoch je nízka. Zasa príprava kovových solí podľa čs. patentu 126 708 sa obmedzuje na kovové soli vyšších mastných kyselín, spravidla čistých, ktoré si navyše vyžadujú osobitnú prípravu ich sódnych solí. A ani pozoruhodný spôsob výroby kovových solí karboxylových kyselín hlavne vo forme roztoku v organickom rozpúšťadle alebo v rozpúšťadlách, s využitím sódnych solí karboxylových kyselín C_2 až C_6 ako vedľajšieho produktu z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol i cyklohexanón a vodného roztoku kovu anorganickéj kyseliny podľa čs. autorského osvedčenia 254 225 nerieši spôsob výroby organických solí trojmocných kovov s využitím anorganických solí dvojmocných kovov VIII. skupiny periodického systému. Vyžaduje si už anorganické soli trojmocných kovov. Podobná situácia je aj v prípade ďalšieho, inak zaujímavého spôsobu (USA pat. 4 633 001) výroby solí karboxylových kyselín na báze anorganických zlúčenín, resp. solí prechodných kovov, hlavne vanádu a molybdénu.

Avšak podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby organických solí trojmocných kovov VIII. skupiny periodického systému, predovšetkým železitých a/alebo kobaltitých solí karboxylových kyselín C_1 až C_6 v tuhej forme alebo vo forme roztoku v organickom rozpúšťadle, reakciou alkalických solí karboxylových kyselín a/alebo esterov karboxylových kyselín a/alebo karboxylových kyselín s vodným roztokom alebo vodnými roztokmi solí dvojmocných kovov anorganických kyselín, pri teplote 0 až 150 °C, spravidla za intenzívneho miešania sa uskutočňuje tak, že najmenej jedna sódna soľ monokarboxylovej kyseliny C_1 až C_6 a/alebo dikarboxylovej kyseliny C_2 až C_6 vo vodnom roztoku ako vedľajší produkt a/alebo vedľajšie kyslíkaté organické produkty získané bezprostredne a/alebo po predbežnej fyzikálnochemickej úprave, po neutralizácii až okyslení najmenej jednou karboxylovou kyselinou C_1 až C_6 , reaguje za spolupôsobenia kyslík obsahujúceho plynu s neutrálnym alebo alkalickým vodným roztokom dvojmocného alebo dvojmocných kovov anorganických kyselín. Po oxidácii a výmene kationov solí zo 70 až 100 % sa vodná fáza s obsahom soli alkalického kovu a anorganickéj kyseliny z reakčného prostredia oddelí.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je vysoká, prakticky teoretická účinnosť výmeny kationov kovov a nízky obsah železitých a/alebo kobaltitých solí karboxylových kyselín C_1 až C_6 v odpadajúcich vodách. Kvantitatívna oxidácia železnatých a kobaltnatých

iónov za uvedených podmienok na železité a kobaltité. Potom dostatočné zdroje sódných solí karboxylových kyselín C_1 až C_6 z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón v priemyselnom meradle, ako aj vedľajších kyslíkatých organických zlúčenín (alkoholov C_2 - C_6 , esterov, polioesterov, ketokyselín, dikarboxylových kyselín, monokarboxylových kyselín C_1 až C_6 , hydroxykyselín C_5 - C_6 , laktínov) a aj železnatých solí ako vedľajšieho produktu z výroby oxidu titaničitého.

Ako alkalické soli karboxylových kyselín podľa tohto vynálezu sú vhodné sódne soli hlavne zmesi monokarboxylových kyselín C_2 až C_6 , odpadajúce z procesu katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, tzv. alkalické odpadné vody, najčastejšie o pH 8 až 11, teplote tuhnutia -21 až -50 °C, s obsahom sušiny 20 až 45 % hmot.; popola 15 až 25 % hmot.; vody 60 až 75 % hmot. Tento vodný roztok, spravidla s obsahom voľnej alkality tvorí hlavne zmes octanu sódného (obvykle v rozsahu 2 až 6 % hmot.); propionanu sódného (obvykle v rozsahu 1 až 5 % hmot.), maselnanu sódného (obvykle v rozsahu 3,7 až 7,7 % hmot.); n-valeranu sódného (najčastejšie v rozsahu 7,7 až 11,7 % hmot.) a n-kaprónanu sódného (najčastejšie v rozsahu 0,5 až 3 % hmot.). Môže obsahovať ešte prímеси solí a esterov hydroxykaprónovej kyseliny a ďalších bližšie neidentifikovaných kyslíkatých organických zlúčenín. Na výrobu kovových solí podľa tohto vynálezu je však najvhodnejšie použiť tzv. alkalické vody bez nerozpustených prímеси.

Ďalším donórom karboxylových kyselín podľa tohto vynálezu je vedľajší kyslíkatý organický produkt z procesu oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, izolovaný ako destilačný zvyšok (tzv. MEK), zbavený časti vody z hydrolyzačnej kolóny uvedeného procesu, ktorý máva číslo kyslosti 100 až 350 mg KOH/g, najčastejšie však 250 ± 50 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g, najčastejšie 400 ± 30 mg KOH/g; vody 4 až 10 % hmot.; bromové číslo 5 až 30 g Br/100 g a 2 až 8 % hmot. OH. Zvlášť vhodný je predný podiel, oddelený napr. diferenciálnou destiláciou z tohto zvyšku za zníženého tlaku, zvlášť frakcia o t. v. 20 až 150 °C/2,67 kPa (číslo kyslosti -225 ± 25 mg KOH/g; číslo zmydelnenia $= 320 \pm 30$ mg KOH/g; OH = $6,5 \pm 2$ % hmot.; $H_2O = 20 \pm 10$ % hmot.) alebo aj zvýšený podiel. Pôsobením alkalického hydroxidu, nielenže sa vytvoria soli z voľných kyselín, ale aj zo zmydelnených esterov a laktónov. Na neutralizáciu ako aj zmydelnenie je najvhodnejšie používať hydroxid sódný, prípadne hydroxid draselný.

V neposlednom rade produkt dooxidácie kyslíkom (vzduchom) alebo kyselinou dusičnou prevážne zmesi dikarboxylových kyselín C_3 až C_6 , hydroxykarboxylových kyselín C_5 až C_6 s prímесami cyklohexanónu, cyklopentanónu, cyklohexanolu a jeho esterov, získavaných ako vedľajší produkt z výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu.

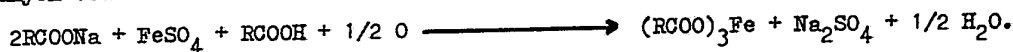
Ako soli kovov anorganických kyselín prichádzajú do úvahy predovšetkým sírany, dusičnany, chloridy, fosforečnany a uhličitany dvojmocného železa a kobaltu. Vhodným je aj technicky ľahko dostupný síran železnatý, dokonca odpadajúci pri výrobe titanovej bieloby.

Reakcia sa uskutočňuje obvykle za intenzívneho miešania reakčného prostredia. Pre väčšinu aplikácií je vhodné pripravovať kovové soli vo forme roztokov v organickom rozpúšťadle. Vzhľadom na to, že ide prevážne o kovové soli nižších karboxylových kyselín C_2 až C_6 , prípadne hydroxykyselín C_4 až C_6 , ich rozpustnosť v nepolárnych rozpúšťadlách býva nižšia, je vhodné kombinovať nepolárne (cyklohexán, n-hexán, n-alkány C_6 - C_{14} a pod.) a polárne organické rozpúšťadlá (alkoholy, estery, étery, ketóny a pod.). Takým vhodným polárnym organickým rozpúšťadlom je predný alkoholický vedľajší produkt z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, izolovaný rektifikáciou (na kolóne FK-102). Ide o bezfarebnú kvapalinu, z ktorej v rozsahu teplôt 92 až 142 °C/kPa vydestiluje 93 ± 5 %, jej hustota je 840 až 865 kg.m⁻³; OH = 8 až 23 % hmot.; číslo zmydelnenia = 10 až 60 mg KOH/g. Obvykle obsahuje 48 až 53 % amylalkoholu; 3 až 5 % izoamylalkoholu; 8 až 10 % n-butanolu; 5 až 7 % izobutanolu; 1 až 2 % sek. butylalkoholu; 14 až 20 % cyklohexanónu; 6 až 10 % cyklopentanolu; 3 až 6 % cyklopentanónu a okolo 2 % vody. Ďalej prímеси cyklohexánu, cyklohexénu a cyklohexanolu tvoria okolo 1 %.

Vhodný je aj takisto vedľajší produkt z oxidácie cyklohexánu, izolovaný ako desti-

lačný zvyšok zo stupňa oddeľovania zvyškového cyklohexanolu oxidačnej zmesi cyklohexanol - cyklohexanón (ťažký podiel z kolóny FK-105). Tento ťažký podiel, obvykle tmavo sfarbený máva pri teplote 20 °C hustotu v rozsahu 960 až 980 kg.m⁻³ a v rozsahu teplôt 150 až 263 °C/101 kPa vydestiluje 93 ± 5 %; číslo kyslosti býva v rozsahu 0,3 až 3 mg KOH/g; bromové číslo 100 až 280 g Br/100 g; obsah hydroxylových skupín 2 až 10 % hmot. a karboxylových skupín 3,5 až 14 % hmot.

Tak syntézu spôsobu výroby železitej soli zo síranu železnatého, napr. heptahydrátu odpadajúceho pri výrobe titanovej bieloby alebo po jeho vysušení a z tzv. alkalických odpadných vôd možno znázorniť takto:



Ako kyslíkobsahujúci plyn možno použiť kyslík, dusíkatokyslíkatú zmes, najčastejšie však vzduch. Vhodné sú aspoň prímеси oligomérov kyslíka, najmä ozónu v kyslíkobsahujúcom plyne. Napomáhajú tiež prísady peroxidov a hydroperoxidov, obsažených napr. v aplikovaných rozpúšťadlách, čím sa výrazne zvyšuje rýchlosť oxidácie dvojmocného železa alebo kobaltu.

Železité a kobaltité soli sa najčastejšie po ukončení vlastnej reakcie, obvykle po oddelení vodnej fázy ďalej pridaním rozpúšťadla alebo zmesi rozpúšťadiel upravujú na požadovanú koncentráciu alebo sa vedú na oddelenie rozpúšťadiel (napr. v odparkách) a vyrobí sa tak tuhé železité alebo kobaltité soli, najčastejšie vo forme prášku.

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať pretržite, polopretržite alebo kontinuálne. Ďalšie údaje o uskutočnení spôsobu podľa tohto vynálezu, ktoré ho však neobmedzujú, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do trojhrdlej banky o objeme 0,5 dm³ sa naváži 65 g tzv. alkalických vôd odpadajúcich z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu katalytickou oxidáciou cyklohexánu, pozostávajúcich hlavne z vodného roztoku sódných solí karboxylových kyselín C₂ až C₆ (pH = 10; alkalita = 47,3 mg KOH/g; OH = 2,3 % hmot.; bromové číslo = 8,2 g Br/100 g; voda = 71 % hmot.; popol = 10,7 % hmot.) sa pridá 25 g zmesi organických kyselín C₂ až C₆ o čísle kyslosti 363 mg KOH/g (zmes kyselín: octovej, propionovej, maslovej, valerovej, kaprónovej, hydroxyvalerovej, hydroxykaprónovej), pripravených pôsobením kyseliny sírovej na uvedenú alkalickú vodu. Ďalej sa pridá 45 g vodného roztoku síranu železnatého o koncentrácii 9,25 % hmot. a mieša sa počas 30 min. pri teplote 50 °C. Potom sa pridá 120 g predného alkoholického vedľajšieho produktu (FK-102) ako rozpúšťadla, izolovaného rektifikáciou prevažne cyklohexanol - cyklohexanónovej zmesi. Hustota tejto bezfarebnej kvapaliny (v ďalšom sa označuje ako vedľajší produkt FK-102) pri teplote 20 °C = 855 kg.m⁻³ a v rozsahu 92 až 142 °C/101 kPa vydestiluje 95 %; číslo kyslosti = 0,95 mg KOH/g; OH = 14,3 % hmot.; CO = 1,6 % hmot.; obsahuje (v % hmot.): 51,9 % amylalkoholu, 9,5 % n-butanolu, 5,6 % izobutanolu, 1,1 sek. butylalkoholu; 19,7 % cyklohexanónu, 8 % cyklopentanolu, 5 % cyklopentanónu a 3,6 % vody. Prímеси cyklohexánu, cyklohexénu a cyklohexanolu tvoria okolo 1 %.

Takto pripravená zmes sa mieša pri teplote 50 °C a súčasne sa reakčné prostredie pre-fukuje vzduchom v množstve 3,5 dm³.h⁻¹ počas 3 h. Potom sa obsah banky preleje do deliaceho lievika a fázy sa rozdeľia. Organická a vodná fáza sa dobre delia. Vodná fáza tvorí 98,38 g (bledožltá, číra) a organická 143,02 g (sfarbená do tmavohneda, trochu načervenalá). Odparok z organickej fázy 12,34 % je tmavý, tvorí ho v podstate zmes železitých solí uvedených kyselín. Potom sa odparok vyžihá pri teplote 800 °C a získa sa popol (Fe₂O₃) v množstve 16,02 % hmot./odparok alebo 1,98 % hmot. filtrát.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto síranu železnatého čistoty p. a. sa použije vedľajší produkt, z výroby titanovej bieloby technický síran železnatý, hydratovaný, čiastočne zvetralý. Preto sa úplne vysušením dehydratuje. Použije sa potom takisto vodný roztok (45 g) o koncentrácii 9,25 % hmot. FeSO₄. Odparky, v podstate železité

soli karboxylových kyselín C_2 až C_6 tvoria 11,68 % hmot./organická fáza. Popol z odparku (Fe_2O_3) pripravený žiňaním pri teplote $800\text{ }^{\circ}C$ tvorí 14,54 %/odparok, resp. 1,7 %/filtrát.

Príklad 3

Do trojhrdlej banky špecifikovanej v príklade 1 sa naváži 32,5 g alkalických vôd špecifikovaných takisto v príklade 1 a za miešania sa pridá 15,67 g zmesi kyselín $C_2 - C_6$ (číslo kyslosti = 363,1), 60 g vody, 6,5 g bezvodého (vysušeného) technického síranu železnatého ako vedľajšieho produktu z výroby oxidu titaničitého. Celý obsah sa vyhreje na teplotu $50\text{ }^{\circ}C$ a po 30 min miešania sa pridá alkoholické rozpúšťadlo FK-102 a zavádza sa vzduch v množstve $3,5\text{ dm}_n^3 \cdot h^{-1}$ a udržiava sa teplota $50\text{ }^{\circ}C$ počas 3 h. Potom sa obsah trojhrdlej banky zváži, preleje do deliaceho lievika, fázy sa oddelia a zvážia. Vodná fáza = 91,9 g, má vínovú farbu, obsah Fe^{3+} = 0,0027 % hmot. Organická fáza obsahujúca rozpustné železité soli organických kyselín $C_2 - C_6$, je hnedočervená a číra, s obsahom Fe^{3+} = 1,47 % hmot.

Teoreticky potrebné množstvo vzduchu je $1,25\text{ dm}_n^3$, v skutočnosti však treba použiť prebytok.

Príklad 4

Do trojhrdlej banky o objeme $0,5\text{ dm}^3$, opatrenej spätným chladičom, teplomerom a miešadlom sa naváži 32,5 g tzv. alkalických vôd a 9,5 g zmesi organických kyselín, špecifikovaných v príklade 1. Obsah banky sa za miešania vyhreje na $80\text{ }^{\circ}C$ a po kvapkách sa začne pridávať vodný roztok dusičnanu kobaltnatého, pripravený rozpustením 5,02 g hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ v 64 g destilovanej vody. Dávkovanie trvá 25 min. Potom sa do reakčného prostredia počas 3 h privádza vzduch s prímiesou 0,009 % obj. ozónu v množstve $12\text{ dm}_n^3 \cdot h^{-1}$. Potom sa teplota reakčného prostredia zníži na $50\text{ }^{\circ}C$ a pridá sa 80 g predného alkoholického vedľajšieho produktu FK-102, špecifikovaného takisto v príklade 1. Po 30 min. sa potom obsah banky preleje do deliaceho lievika. Organická a vodná fáza sa oddelí. Vodná fáza v množstve 98,56 g je priehľadná, číra, tmavočervenej farby, s obsahom 4,2 mg kobaltu/ cm^3 a organická fáza v množstve 89,52 g je úplne číra, bez usadenín, oproti svetlu priehľadná s obsahom 0,72 % hmot. kobaltu. Odparením časti rozpúšťadla sa zvýši obsah kobaltitých solí na 1,2 % hmot. kobaltu.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 3, len miesto zmesi 15,67 g kyselín $C_2 - C_6$ sa použije ekvivalentné množstvo 10,7 g zmesi monokarboxylových a dikarboxylových kyselín C_4 až C_6 . Vodná fáza obsahuje len 0,0017 % hmot. Fe^{3+} a organická 1,52 % hmot. Fe^{3+} vo forme zmesi železitých solí monokarboxylových kyselín $C_1 - C_6$ a dikarboxylových kyselín $C_4 - C_6$. Oddestilovaním rozpúšťadla za zníženého tlaku a po rozdrvení sa získa práškovitá zmes kobaltitých solí karboxylových kyselín C_1 až C_6 .

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby organických solí trojmocných kovov VIII. skupiny periodického systému, predovšetkým železitých a/alebo kobaltitých solí karboxylových kyselín C_1 až C_6 , v tuhej forme alebo vo forme roztoku v organickom rozpúšťadle, reakciou alkalických solí karboxylových kyselín a/alebo esterov karboxylových kyselín a/alebo karboxylových kyselín s vodným roztokom alebo vodnými roztokmi solí dvojmocných kovov anorganických kyselín, pri teplote 0 až $150\text{ }^{\circ}C$, spravidla za intenzívneho miešania, vyznačujúci sa tým, že najmenej jedna sódna soľ monokarboxylovej kyseliny C_1 až C_6 a/alebo dikarboxylovej kyseliny C_2 až C_6 vo vodnom roztoku ako vedľajší produkt a/alebo vedľajšie kyslíkaté organické produkty získané bezprostredne a/alebo po predbežnej fyzikálnochemickej úprave, po neutralizácii až oksylení najmenej jednou karboxylovou kyselinou C_1 až C_6 , reaguje za spolupôsobenia kyslíkoobsahujúceho plynu s neutrálnym alebo alkalickým vodným roztokom dvojmocného alebo

dvojmocných kovov anorganických kyselín, pričom po oxidácii a výmene katiónov solí zo 70 až 100 % sa vodná fáza s obsahom solí alkalického kovu a anorganickej kyseliny z reakčného prostredia oddelí.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje za prítomnosti organického rozpúšťadla, s výhodou s obsahom polárneho komponentu a uhľovodíka a/alebo zmesi organických rozpúšťadiel, s výhodou predného alkoholického vedľajšieho produktu z katalytickej oxidácie cyklohexánu, izolovaného prevažne z cyklohexanol-cyklohexanónovej zmesi s obsahom hlavne amylalkoholu n-butanolu, izobutanolu a cyklohexanónu a/alebo izolovaný ako ťažký podiel zo stupňa oddeľovania zvyškového cyklohexanolu a oxidáčnej zmesi cyklohexanol-cyklohexanón, s číslom kyslosti 0,3 až 3 mg KOH/g, bromovým číslom 100 až 280 g Br/100 g a hydroxylových skupín 2 až 10 % hmot.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že kyslíkobsahujúci plyn je čistý kyslík alebo dusíkokyslíková zmes, s výhodou vzduch, pričom množstvo použitého kyslíka na oxidáciu prevyšuje najmenej o 5 % teoreticky potrebného na oxidáciu solí kovov.

4. Spôsob podľa bodu 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že kyslíkobsahujúci plyn obsahuje prímеси 0,001 až 1 % obj., s výhodou 0,01 až 0,3 % obj. ozónu.

5. Spôsob podľa bodu 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že koncentrácia organického roztoku železitej a/alebo kobaltitej soli sa upraví formuláciou s ďalším organickým rozpúšťadlom alebo zakoncentruje až vysuší s úplným odstránením rozpúšťadla.