



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 641

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 04 81
(21) PV 3074-81

(51) Int. Cl.³ B 01 J 49/00

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu TADRA MILAN ing
KULHÁNEK MILOŠ ing.CSc., PRAHA

(54)

Způsob sycení kationtoměnných pryskyřic

Vynález se týká způsobu sycení kationtoměnných pryskyřic, které jsou úplně nebo částečně v H^+ -cyklu, a to jejich reakcí s nerozpustnou solí žádaného kovu se slabou kyselinou, s výhodou s uhličitánem, v prostředí vody prosté iontů.

Vynález se týká způsobu sycení kationtoměnných pryskyřic, které jsou úplně nebo zčásti v H^+ -cyklu, ionty kovů na požadovaný stupeň nasycení.

Převádění kationtoměnných pryskyřic do cyklu iontů kovů pro dělení látek sloupcovou chromatografií se dosud provádí tak, že se pryskyřice v H^+ -formě nasytí přebytkem roztoku soli příslušného kovu a pak se promývá vodou do vymizení reakce eluátu na ionty použité soli. Postupuje se například tak, že se kationtoměnná pryskyřice smíchá nejprve se 6 objemy vody, nechá usadit, potom se voda oddekantuje a tyto operace se dvakrát opakují, aby se odstranily jemné podíly pryskyřice. Pak se přidá 0,6 objemu 25% roztoku chloridu nebo octanu vápenatého, mírně míchá, směs se naplní do chromatografické kolony a nechá usadit. Kolona se promývá 1,4 objemu chloridu nebo octanu vápenatého, pak vodou tak dlouho, až je prostá iontů vápníku.

Pokusy autorů ukázaly, že k dosažení vysokého stupně nasycení sloupce pryskyřice ionty vápníku je třeba velký přebytek roztoku chloridu vápenatého a následující vymývání sloupce pryskyřice vodou do vymizení reakce na ionty Ca^{2+} a Cl^- vyžaduje dlouhou dobu a značné množství deionizované vody. Kyselina chlorovodíková, která se uvolňuje z chloridu vápenatého při průchodu jeho roztoku sloupcem pryskyřice v H^+ -formě, působí proti vazbě Ca^{2+} na sulfoskupinách pryskyřice a momentálně vznikající rovnovážný stav mezi pryskyřicí v H^+ -formě, pryskyřicí v Ca^{2+} -formě, ionty H^+ , Ca^{2+} a Cl^- musí být neustále porušován odplavováním uvolněné kyseliny chlorovodíkové, přiváděním dalšího čerstvého roztoku chloridu vápenatého. Například k nasycení 1 objemu vlhké (odsáté) kationtoměnné pryskyřice o celkové výměnné kapacitě 5,0 mval/g sušiny pryskyřice na 100 % kapacity by teoreticky stačilo 0,65 objemu 10% roztoku chloridu vápenatého. V praxi se však ukázalo, že při sycení tohoto katexu v koloně 10% roztokem chloridu vápenatého je zapotřebí nejméně 10 objemů roztoku k nasycení pryskyřice na 95 % výměnné kapacity.

Při použití roztoku octanu vápenatého k sycení kationtoměnné pryskyřice ionty vápníku v důsledku nižší disociační konstanty kyseliny octové se dosáhne podstatně příznivějších výsledků, avšak použití octanu vápenatého k tomuto účelu je v průmyslovém měřítku ekonomicky nevýhodné.

Další postup podle britského patentu č. 1 085 696 používá k dosažení vysokého stupně nasycení kationtoměnné pryskyřice v koloně roztok chloridu vápenatého alkalizovaný přísadou hydroxidu vápenatého na pH 8. Podle zkušeností autorů však i v tomto případě pro dosažení vysokého stupně nasycení pryskyřice je spotřeba roztoku neúměrně vysoká. Další nevýhodou tohoto postupu je, že při sycení kationtoměnné pryskyřice v H^+ -cyklu v koloně roztokem chloridu vápenatého, nastává sycení pryskyřice nejdříve v horních vrstvách sloupce a postupuje zvolna do nižších vrstev přiváděním dalšího množství čerstvého roztoku chloridu vápenatého. Má-li se dosáhnout nasycení kationtoměnné pryskyřice pouze do určitého stupně, například na 90 % nebo na 95 % celkové

výměnné kapacity, není tento způsob sycení vhodný, protože sloupec má nedostatečnou homogenitu.

Nyní byl nalezen překvapivě jednoduchý a spolehlivý způsob sycení kationtoměnných pryskyřic ionty kovů do požadovaného stupně, výhodný i pro průmyslovou aplikaci. Podstata tohoto způsobu, který je předmětem vynálezu, spočívá v tom, že se na základě analyticky stanovené výměnné kapacity kationtoměnné pryskyřice přidává k její suspenzi ve vodě prosté iontů nerozpustná sůl příslušného kovu se slabou kyselinou, s výhodou uhličitou, v množství potřebném k dosažení požadovaného stupně nasycení, načež se po proběhlé reakci kationtoměnná pryskyřice promývá vodou.

Při provedení způsobu podle vynálezu se vychází z analyticky stanovené celkové výměnné kapacity silně kyselých katexů, například podle ČSN 64 0920. K nasycení ionty kovu do požadovaného stupně se pak používá ve vodě nerozpustná sůl žádaného kovu se slabou, nejlépe i těkavou kyselinou, například uhličitou. Na základě stanovené celkové výměnné kapacity kationtoměnnice se k jeho vodné suspenzi přidává teoreticky potřebné množství pevného uhličitane zvoleného kovu po částech a za mírného míchání proběhne v krátké době nasycení pryskyřice za vývoje kysličníku uhličitého. Vznikající rovnováha mezi nasycenou a nenasyčenou pryskyřicí a uvolňovanou těkavou kyselinou je příznivá a porušuje se jednoduše - vytěkáním kysličníku uhličitého.

Zvláště výhodný je způsob podle vynálezu tehdy, je-li třeba připravit kationtoměnnou pryskyřici nasycenou pouze zčásti ionty kovu, například na 90 nebo 95 % celkové výměnné kapacity. Kationtoměnné pryskyřice těchto vlastností, které obsahují například 5 až 10 % pryskyřice v H^+ -cyklu, se používají v kolonách určených pro chromatografické zpracování roztoků sacharosy na D-glukosu a D-fruktosu. Průchodem roztoků sacharosy kolonami tohoto typu nastává nejdříve inverze sacharosy na směs glukosy a fruktosy a pak dělení obou uvolněných hexos, takže z kolony vytékají oddělené nebo vysoce obohacené roztoky glukosy a fruktosy, které se dále zpracovávají známým způsobem podle čs. autorského osvědčení č. 206 710.

Obdobně je také možné dosycovat kationtoměnné pryskyřice na požadovaný stupeň, například při regeneraci kationtoměnné pryskyřice před tím použité ke chromatografickému dělení cukrů. V tomto případě se po homogenizaci promícháním analyticky stanoví podíl pryskyřice přítomné v H^+ -formě a přísadou vypočítaného množství uhličitane stejného kovu, kterým je pryskyřice částečně nasycena, mícháním a promytím se získá kationtoměnná pryskyřice nasycená ionty kovu úplně nebo v požadovaném rozsahu.

Výhodnost způsobu sycení kationtoměnných pryskyřic podle vynálezu spočívá v rychlosti provedení, nižší pracnosti, úspoře chemikálií, které se při něm používají pouze v teoreticky potřebném množství a nadto jsou levnější než chemikálie dosud k sycení kationtoměnných pryskyřic používané a v podstatě nižší spotřebě deionizované vody používané k promývání iontoměničů.

Podrobnosti způsobu podle vynálezu vyplývají z následujících příkladů provedení, které tento způsob pouze ilustrují, ale nijak neomezuji.

Příklad 1

Sycení katexu (kationtoměnné pryskyřice) (H^+) vápníkem na 90 % celkové výměnné kapacity

700 ml (530 g) nabobtnalého odsátého silně kyselého katexu v H^+ -cyklu (sušina 157 g, tj. 29,6 % hmot.) se suspenduje v 500 ml deionizované vody při teplotě místnosti. Celková výměnná kapacita tohoto katexu je 5,08 mval/g sušiny. K nasycení 1 g sušiny katexu vápníkem na 100 % celkové výměnné kapacity je třeba 0,1018 g Ca^{2+} , tzn. 0,254 g uhličitanu vápenatého; k nasycení 157 g sušiny katexu vápníkem na 90 % celkové výměnné kapacity je zapotřebí $157 \cdot 0,254 \cdot 0,9 = 35,9$ g čistého uhočitanu vápenatého. Toto množství se přidá k vodné suspenzi katexu a směs se míchá celkem 2 h při teplotě místnosti. Uhličitan vápenatý se rychle rozpouští za vývoje kysličníku uhličitého, který z roztoku uniká. Po skončení reakci, když veškerý uhličitan vápenatý se rozpustil, se katex promyje dekantací deionizovanou vodou a odsaje, nebo přímo použije v koloně k chromatografickým účelům. Analyticky zjištěný obsah vápníku v katexu je 89,8 % celkové výměnné kapacity. Získá se celkem 530 ml vlhkého odsátého katexu; úbytek na objemu katexu činí 170 ml, tj. 24,3 % původního objemu katexu v H^+ -cyklu.

Příklad 2

Sycení katexu (H^+) vápníkem na 95 % celkové výměnné kapacity

300 g (396 ml) nabobtnalého odsátého silně kyselého katexu (H^+) o sušině 89 g, se suspenduje v 300 ml deionizované vody. Celková výměnná kapacita katexu je 5,08 mval/g sušiny. Výpočet potřebného množství uhličitanu vápenatého k nasycení tohoto katexu na 95 % celkové výměnné kapacity se provede podobně jako u příkladu 1: $89 \cdot 0,254 \cdot 0,95 = 21,48$. K vodné suspenzi katexu se za míchání přidá celkem 21,5 g čistého uhličitanu vápenatého a směs se míchá při teplotě místnosti 2 h. Uhličitan vápenatý se rychle a beze zbytku rozpustí za vývoje kysličníku uhličitého. Po skončení reakci se katex promyje dekantací deionizovanou vodou. Nalezený obsah vápníku v katexu je 95,2 % celkové výměnné kapacity. Takto připravený katex lze ihned použít v koloně k chromatografickým účelům.

Příklad 3

Sycení katexu (H^+) vápníkem na 99 až 100 % celkové výměnné kapacity

50 g (66 ml) nabobtnalého odsátého katexu v H^+ -cyklu (sušina 14,8 g) se suspenduje ve 100 ml deionizované vody a za míchání se zahřívá na 50 až 60 °C. Na základě celkové výměnné kapacity tohoto katexu (5,08 mval/g sušiny) se přidá k míchané suspenzi 4,0 g

čistého práškovitého uhličitanu vápenatého, tj. slabý přebytek vypočteného množství, potřebného k nasycení katexu na 100 % celkové výměnné kapacity ($14,8 \cdot 0,254 \text{ g} \cdot 1 = 3,76 \text{ g}$). Směs se zahřívá za míchání na 50 až 60 °C 2 h. Po odeznění reakce zbývá slabý přebytek nerozpuštěného uhličitanu vápenatého v podobě zákalu, který se odstraní opakovanou dekantací katexu deionizovanou vodou. Analyticky stanovený obsah vápníku v katexu je 99,4 % celkové výměnné kapacity. Katex lze přímo použít k chromatografickým účelům, například pro separaci glukosy a fruktosy z roztoku invertního cukru.

Příklad 4

Dosycení katexu vápníkem z 80 % na 95 % výměnné kapacity

300 g nabotnalého odsátého silně kyselého katexu, který je nasycen vápníkem na 80 % celkové výměnné kapacity, se suspenduje v 300 ml deionizované vody, míchá a zahřívá na 50 až 60 °C. Zjištěná sušina tohoto katexu je 109 g a vypočtená sušina v H^+ -cyklu 101,18 g. K dosycení vápníkem na 95 % celkové výměnné kapacity bude třeba katex dosytit 15 % vápníku podle vzorce: $101,18 \cdot 0,254 \text{ g} \cdot 0,15 = 3,85 \text{ g}$ uhličitanu vápenatého. K míchané suspenzi katexu se přidá 3,9 g čistého práškovitého uhličitanu vápenatého a zahřívá 2 h na teplotu 50 až 60 °C. Po proběhlé reakci se pryskyřice promyje dekantací deionizovanou vodou. Analyticky zjištěný obsah vápníku je 95,2 % celkové výměnné kapacity.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob sycení kationtoměnných pryskyřic, které jsou úplně nebo zčásti v H^+ -cyklu, ionty kovů na požadovaný stupeň nasycení, vyznačující se tím, že se na základě analyticky stanovené výměnné kapacity kationtoměnné pryskyřice přidává k její suspenzi ve vodě prosté iontů nerozpustná sůl příslušného kovu se slabou kyselinou, s výhodou uhličitan, v množství potřebném k dosažení požadovaného stupně nasycení, načež se po proběhlé reakci kationtoměnná pryskyřice promývá vodou.