



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 224 038 A1

4(51) C 08 F 8/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 262 931 7

(22) 11.05.84

(44) 26.06.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Feistel, Lothar, Dipl.-Chem.; Schwachula, Gerhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von stickstoff- und schwefelhaltigen Adsorbentien

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen stickstoff- und schwefelhaltigen Adsorbentien zur Bindung von Schwermetallen, besonders Silber und Quecksilber. Das Ziel der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung solcher Adsorbentien mit verbesserten Eigenschaften auf der Basis vinylaromatischer Polymerer zu entwickeln. Es wurde nun gefunden, daß man entsprechende Adsorbentien herstellen kann, wenn man an die mindestens eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl ≥ 2 substituierte Aminkomponente eines gelartigen oder makroporösen Styren-Divinylbenzen-Kopolymeren Halogen substituiert oder von einer solchen halogensubstituierten Alkylaminogruppierung am Polymeren ausgeht und diese mit schwefelhaltigen Reagenzien, wie Alkalisulfiden, Alkalihydrosulfiden, Rhodaniden, Thioharnstoffen oder Thiosemicarbaziden umsetzt. Die Kombination metallaffiner und anionenaustauschaktiver Gruppen verleiht solchen Produkten die Aufnahmefähigkeit kationischer und anionischer Metallspezies und damit einen breiteren Anwendungsbereich.

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2545

Verfahren zur Herstellung von stickstoff-
und schwefelhaltigen Adsorbentien

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit schwefelhaltigen bzw. stickstoff-schwefelhaltigen Gruppierungen im Verein mit anionenaustauschenden Funktionen, die hochwirksame Adsorbentien für Silber, Quecksilber und andere Schwermetalle darstellen. Sie eignen sich zur Adsorption dieser Metalle in Form verschiedener Species aus salzhaltigen bzw. sauren Lösungen und sind somit zur Gewinnung oder Wiedergewinnung der Metalle bzw. Reinigung und Entgiftung von Lösungen und Abwässern geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, verschiedene polymere Strukturen mit schwefelhaltigen bzw. stickstoff-schwefelhaltigen Ankergruppen zu synthetisieren. Mercapto-, Thiocyanat bzw. Isothiocyanat-, Thiosemicarbazid und Thioharnstoffgruppierungen sind hierbei die wichtigsten selektiven Gruppierungen. Ihre Adsorptionswirksamkeit kann unterstützt werden, wenn sie in Kombination mit anionenaustauschenden Gruppen stehen.

Zur Synthese solcher speziellen Adsorbentien sind mehrere Wege bekannt gemacht worden. Mercaptogruppenhaltige Polymere können erhalten werden, wenn man als Ausgangsprodukt für die Synthese chlormethylgruppenhaltiges Styren-Divinylbenzen-Kopolymerisat verwendet, das mit Dischwefeldichlorid umgesetzt wird und anschließend die Chlormethylgruppen mit Aminen nach bekannten Verfahren modifiziert werden (DD-PS 139 430) oder wenn entsprechende Anionenaustauscher aromatischer Struktur modifiziert werden, wie in der Anmeldung WP C 08 F/238 490.7 vorgeschlagen wurde.

Die CS-PS 177 575 beschreibt mehrere Syntheseprinzipien, um zu solchen bifunktionellen Adsorbentien zu gelangen. So ist es möglich, chlormethylgruppenhaltiges Styren-Divinylbenzen-Kopolymerisat partiell zu aminieren und die verbliebenen Chlormethylgruppen in Mercaptogruppen zu überführen. Es ist ebenfalls möglich, aus aminierten Produkten durch Reaktion mit Alkalisulfiden, Thiosulfaten und Xanthogenaten bifunktionelle Adsorbentien zu erhalten.

Ebenfalls amphotere Austauscher mit Mercaptogruppen werden in der SU-PS 524 809 beschrieben. Anionenaustauscher mit Pyridinstrukturen werden über chlormethylgruppenhaltige Zwischenprodukte in Produkte mit SH-Gruppen überführt. Die bekannten thioharnstoffgruppenhaltigen Adsorbentien besitzen, wenn sie auf der Basis von

Anionenaustauschern synthetisiert werden, in den meisten Fällen neben der Thioharnstoffgruppe anionenaustauschende Gruppen (WP C 08 F/245 778/0, WP C 08 F/245 779/7, WP C 08 F 245 776/4; DD-PS 112 277, DE-OS 2 314 756, DE-OS 2 364 368, DE-AS 2 429 944).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung bestand darin, bifunktionelle Adsorbentien mit verbesserten kapazitiven und selektiven Eigenschaften herzustellen. Besondere Bedeutung sollte dabei auf ein hohes und selektives Adsorptionsvermögen für Silber und Quecksilber gelegt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die Synthese von bifunktionellen Polymeren mit verbesserten Eigenschaften ermöglicht. Entsprechend der Zielstellung der Erfindung wurde nun gefunden, daß man für Silber und Quecksilber und weitere Schwermetalle hochkapazitive bifunktionelle Adsorbentien auf der Basis von vinylaromatischen Polymeren herstellen kann, wenn man an die mindestens eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl ≥ 2 substituierte Aminkomponente eines gelartigen oder makroporösen Styren-Divinylbenzen-Kopolymeren Halogen substituiert oder von einer solchen halogensubstituierten Alkylamingruppierung am Polymeren ausgeht, und diese mit schwefelhaltigen Reagenzien wie Alkalisulfiden, Alkalihydrogensulfiden Rhodaniden, Thioharnstoffen und Thiosemicarbaziden umsetzt und gegebenenfalls weitere Modifizierungen durchführt.

Die Synthese der halogensubstituierten alkylgruppenhaltigen Zwischenprodukte kann über die Aminierung mit entsprechenden Aminoalkoholen mit nachfolgender Modifizierung der Alkoholgruppen oder durch direkte Aminierung mit halogensubstituierten alkylgruppenhaltigen Aminen erfolgen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Verwendung kommenden chlormethylgruppenhaltigen Zwischenprodukte sind beschrieben, ebenso die Teilstufen Polymerisation und Chlormethylierung. Bei den räumlich vernetzten Kopolymerisaten, die zum Einsatz kommen, handelt es sich um Produkte, die durch Perlpolymerisation eines Gemisches aus einem oder mehreren Monovinylverbindungen, einer oder mehreren Polyvinylverbindungen, mit oder ohne Zusatz von geringen Mengen einer oder mehrerer polymerisierbarer polarer Verbindungen und mit oder ohne Zusatz von Inertstoffen hergestellt werden. Technisch von Bedeutung sind vernetzte Polystyrene, die z. B. aus Styren und Divinylbenzen, gegebenenfalls unter Zusatz von geringen Mengen polarer Monomeren wie z. B. Acrylnitril oder anderer und/oder fällenden bzw. quellenden Inertstoffen, wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, gewonnen werden. Der Vernetzungsgrad kann in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt werden 1 bis 20 Gew.-% Vernetzer der polymerisationsfähigen Phase zugesetzt. Zur Überführung in das chlormethylgruppentragende Ausgangsprodukt sind mehrere Synthesevarianten bekannt, wie die Umsetzung von Monochlordimethyläther unter Friedel-Krafts-Bedingungen mit dem Polymeren.

Das chlormethylgruppentragende Polymere wird nun mit den Aminkomponenten umgesetzt. Im ersten Fall erfolgt die Umsetzung mit Aminoalkoholen wie z. B. Dimethylethanolamin. Dimethylpropanolamin, Diethylethanolamin,

Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin u.a. Anschließend werden die Alkoholgruppen nach bekannten organischen Reaktionen mit Halogenierungsmitteln wie den Säurehalogeniden Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid oder den Halogenwasserstoffsäuren umgesetzt. Im anderen Fall ist es möglich, Aminohalogenalkane mit dem chlormethylgruppentragenden Polymeren umzusetzen. Die so herstellbaren halogensubstituierten alkylgruppenhaltigen Anionenaustauscher werden nun erfindungsgemäß mit schwefel- bzw. schwefelstickstoffhaltigen Reagenzien modifiziert.

Zur Einführung der Mercaptogruppen ist eine Umsetzung mit wäßrigen Lösungen von Alkalisulfiden bzw. Alkalihydrogensulfiden möglich. Eine Umsetzung mit Thioharnstoff in einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. Dimethylformamid, bei Temperaturen von 30 - 100 °C und eine nachfolgende Hydrolyse des ebenfalls als Schwermetalladsorbens einsetzbaren Thiuroniumsalzes mit wäßrigen Alkalihydroxidlösungen bei Konzentrationen von beispielsweise 10 - 20 Gew.-% und Temperaturen von 60 - 100 °C liefert gute Ergebnisse. Die Substitution der Halogenatome durch Thiocyanat bzw. Isothiocyanatgruppen ist mit Alkalithiocyanaten in organischen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid und Dioxan, bei Temperaturen von 40 - 100 °C durchführbar. Die erhaltenen Adsorbentien stellen Produkte mit guten Metallkapazitäten dar. Diese thiocyanatgruppenhaltigen Produkte lassen sich durch eine Reaktion mit Ammoniak und/oder primären Aminen und/oder sekundären Aminen und/oder Gemischen aus diesen zu bifunktionellen thioharnstoffgruppenhaltigen Adsorbentien umsetzen.

Eine weitere Substitution der Halogenatome ist ebenfalls vollständig mit Thiosemicarbazid möglich. Die Reaktionsbedingungen gleichen denen der Umsetzung mit Thiocyanaten.

Auch nach dieser Modifizierung lassen sich hochwirksame Adsorbentien für die Metalle Quecksilber und Silber darstellen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Adsorbentien zeigen gute kapazitive und selektive Eigenschaften und sind in der Lage, solche Metalle wie Quecksilber und Silber in Form verschiedener Species aufzunehmen. Dabei ist weiterhin von Vorteil, daß die metallaffine Gruppe unmittelbar mit der anionenaustauschenden Gruppe gekoppelt ist. Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

100 g eines durch Thionylchlorid in das Chlorid überführte Monoethanolaminharz mit einem Chlorgehalt von 8,9 % werden in 200 ml Dimethylformamid unter Rührung 1 Stunde gequollen. Anschließend werden 150 g Thioharnstoff, gelöst in 600 ml Dimethylformamid, hinzugefügt und 8 Stunden bei 40 °C gerührt. Danach wird abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Die Hydrolyse des Thiuroniumsalzes erfolgt mit 1000 ml 15 %iger NaOH 4 Stunden bei 100 °C. Das Produkt wird abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Folgende Analysenwerte werden ermittelt:

Gesamtkapazität basisch:	2,22 mval/g
Wassergehalt:	47,40 %
Gesamtgewichtskapazität Silber:	3,09 mval/g
Gesamtgewichtskapazität Quecksilber:	6,30 mval/g
Gesamtvolumenkapazität Quecksilber:	2,29 mval/ml
Schwefelgehalt:	3,48 %

Beispiel 2

50 g eines durch Thionylchlorid modifizierten Diethanolaminharzes mit einem Chlorgehalt von 14,3 % werden mit einer Natriumhydrogensulfidlösung 8 Stunden bei 100 °C umgesetzt. Das mit Wasser ausgewaschene Produkt liefert folgende Analysenwerte:

Gesamtgewichtskapazität basisch	1,03 mval/g
Wassergehalt:	46,75 %
Gesamtgewichtskapazität Silber:	1,72 mval/g
Gesamtgewichtskapazität Quecksilber:	6,65 mval/g
Gesamtvolumenkapazität Quecksilber:	2,55 mval/ml
Gesamtgewichtskapazität Kupfer:	1,73 mval/g
Schwefelgehalt:	5,77 %

Beispiel 3 (A)

250 g eines durch Thionylchlorid modifizierten Triethanolaminharzes makroporöser Struktur mit einem Divinylbenzengehalt von 5 % und einem Chlorwert von 14,9 % werden mit 350 g Kaliumthiocyanat in 1000 ml Dimethylformamid gelöst und 4 Stunden bei 80 °C und 2 Stunden bei 100 °C umgesetzt. Das mit Wasser ausgewaschene Produkt liefert folgende Analysenwerte:

Gesamtgewichtskapazität basisch	0,65 mval/g
Wassergehalt:	43,3 %
Gesamtgewichtskapazität Silber:	2,78 mval/g
Gesamtgewichtskapazität Quecksilber:	4,38 mval/g
Gesamtvolumenkapazität Quecksilber:	1,74 mval/ml
Gesamtgewichtskapazität Kupfer:	1,44 mval/g
Schwefelgehalt:	13,57 %

Beispiel 3 (B)

300 ml des nach 3 (A) erhaltenen Produktes werden anschließend mit 750 ml Monomethylamin 4 Stunden bei 70 °C umgesetzt. Das synthetisierte ausgewaschene Produkt liefert folgende Analysenwerte:

Gesamtgewichtskapazität basisch:	1,57 mval/g
Wassergehalt:	36,5 %
Gesamtgewichtskapazität Silber:	2,10 mval/g
Gesamtgewichtskapazität Quecksilber:	6,73 mval/g
Gesamtvolumenkapazität Quecksilber:	2,60 mval/ml
Gesamtgewichtskapazität Kupfer:	4,20 mval/g
Schwefelgehalt:	10,33 %

Beispiel 4 (A)

350 g eines durch Thionylchlorid modifizierten Dimethylethanolaminharzes makroporöser Struktur mit einem Divinylbenzengehalt von 5 % einem Chlorwert von 8,8 % werden mit 250 g Kaliumthiocyanat gelöst und in 700 ml Dimethylformamid 2 Stunden bei 100 °C gerührt. Das ausgewaschene Harz hat folgende Endprodukteigenschaften:

Gesamtgewichtskapazität basisch:	3,30 mval/g
Wassergehalt:	43,2 %
Gesamtgewichtskapazität Silber:	0,57 mval/g
Gesamtgewichtskapazität Quecksilber:	8,37 mval/g
Gesamtvolumenkapazität Quecksilber:	2,51 mval/ml
Gesamtgewichtskapazität Kupfer:	3,24 mval/g
Schwefelgehalt:	11,62 %

Beispiel 4 (B)

250 ml des nach 4 (A) hergestellten Produktes werden in 400 ml Methylamin 4 Stunden bei 70 °C gerührt und anschließend mit Wasser ausgewaschen. Das Harz zeigt folgende Eigenschaften:

Gesamtgewichtskapazität basisch:	3,24 mval/g
Wassergehalt:	40,6 %
Gesamtgewichtskapazität Silber:	0,61 mval/g
Gesamtgewichtskapazität Quecksilber:	8,42 mval/g
Gesamtvolumenkapazität Quecksilber:	2,50 mval/ml
Gesamtgewichtskapazität Kupfer:	3,01 mval/g
Schwefelgehalt:	8,87 %

Beispiel 5

100 g Thiosemicarbazid, gelöst in 400 ml Dimethylformamid, werden mit 130 g eines modifizierten makroporösen Diethanolaminharzes (Chlorgehalt 18,8 %) 4 Stunden bei 80 °C und eine Stunde bei 100 °C umgesetzt, abgetrennt und mit Wasser ausgewaschen. Das Umsetzungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Gesamtgewichtskapazität basisch:	2,68 mval/g
Wassergehalt:	63,3 %
Gesamtgewichtskapazität Silber:	6,27 mval/g
Gesamtgewichtskapazität Quecksilber:	8,98 mval/g
Gesamtvolumenkapazität Quecksilber:	3,43 mval/ml
Gesamtgewichtskapazität Kupfer:	3,37 mval/g
Schwefelgehalt:	14,2 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen stickstoff- und schwefelhaltigen Adsorbentien zur Bindung von Schwermetallen auf der Basis von modifizierten Styren-Divinylbenzen-Kopolymeren, gekennzeichnet dadurch, daß die halogensubstituierte alkylgruppenhaltige Aminkomponente des polymeren Anionenaustauschers mit schwefelhaltigen Reagenzien umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als schwefelhaltige Reagenzien Rhodenide, Thioharnstoffe, Thiosemicarbazide, Alkalisulfide und/oder Alkalihydrogensulfide oder Gemische aus diesen eingesetzt werden.