

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

120 464

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.08.79 (P. 217777)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.07.80

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1983

Int. Cl.³

B01J 31/08

B01J 39/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polski Związek Inżynierów i Techników
Pracowni Patentowych

Twórcy wynalazku: Romuald Bogoczek, Joanna Surowiec

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania nowych selektywnych kationitów zawierających fosfor

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych selektywnych żywic kationowymiennych zawierających fosfor ze znanych wymiennaczy jonowych, którymi są kationity karboksylowe.

Żywice kationowymiennie znalazły szerokie zastosowanie, między innymi w chemii analitycznej — do rozdzielenia jonów wielu metali oraz w technologii — do mniej skomplikowanych rozdziałów. Spośród masowo produkowanych kationitów większość stanowią kationity o sulfonowych i karboksylowych grupach funkcyjnych. Choć żywice te charakteryzują się wysoką zdolnością wymienną oraz odpowiednią wytrzymałością mechaniczną, chemiczną i termiczną, to jednak nie wykazują pożądanej do niektórych celów selektywności w stosunku do określonych kationów lub ich grup.

Wysoką selektywność wykazują natomiast kationity fosforowe na skutek tworzenia dodatkowych wiązań koordynacyjnych z kationami wielu metali, zwłaszcza wielowartościowych. W kationitach tego typu fosfor występuje najczęściej w postaci PV — w grupie fosfonowej $-PO(OH)_2$ lub PIII na przykład w grupie fosfinowej $-P(OH)_2$ i jest związany bezpośrednio z atomem węgla ($-C-P-$) lub poprzez atom tlenu ($-C-O-P$).

Znane sposoby otrzymywania kationitów fosfinowych lub fosfonowych polegają na chemicznej modyfikacji kopolimerów, najczęściej styrenowo-dwuwinylobenzenowych za pomocą tróchlorku fosforu w obecności katalizatora Friedla — Craftsa. Znane są także metody polegające na kopolimeryzacji monomerów, z których jeden zawiera fosfor, na przykład kopolimeryzacja kwasu α -fenylowinylofosfonowego z kwasem akrylowym (M. Marhol, J. Chromatog. 102, 89, 1974).

Główną wadą powyższych sposobów jest fakt, że otrzymane produkty wykazują niedostatecznie wysoką selektywność, a ponadto są niejednorodne pod względem chemicznym, zaś w przypadku metody polimeryzacyjnej dodatkowo pod względem fizycznym.

Sposobem według wynalazku wady te zostają usunięte dzięki zastosowaniu makrocząsteczek gotowych wybranych wymiennaczy jonowych o wysokiej jednorodności chemicznej i fizycznej. Ponadto wprowadzenie kompleksotwórczych grup fosforowych do szkieletu zawierającego grupy karboksylowe powoduje w pewnym stopniu kumulację właściwości kompleksotwórczych tych dwóch grup, przez co polepsza się selektywność otrzymanych według wynalazku kationitów.

Sposób otrzymywania nowych selektywnych kationitów zawierających fosfor polega według wynalazku na poddaniu handlowych kationitów karboksylowych działaniu mieszaniny pięciotlenku fosforu z fosforynami dwualkilowymi i ogrzewaniu w temperaturze 110–190°C w ciągu 6–32 godzin, co zapewnia uzyskanie w produkcie zawartości fosforu co najmniej 10%. Produkt reakcji odsącza się od roztworu poreakcyjnego, po czym przemywa się go wodą do zaniku kwaśnego odczynu przesączu. Otrzymanemu nowemu kationitowi fosforowemu (Kationit I) odpowiada wzór chemiczny 1 głównego meru. Z Kationitu I można otrzymać inny selektywny kationit (Kationit II) przez ogrzanie go z wodnym roztworem wodorotlenku sodu, korzystnie od 5 do 20% w ciągu od 1 do 5 godzin. Po odsączeniu i przemyciu wodą otrzymuje się Kationit II, któremu odpowiada wzór chemiczny 2. Z Kationitu I można otrzymać inny selektywny kationit fosforowy (Kationit III) przez ogrzanie go z wodnym roztworem kwasu mineralnego, korzystnie o stężeniu od 8 do 22% w ciągu od 3 do 16 godzin. Po odsączeniu i przemyciu wodą otrzymuje się Kationit III zawierający około 15% fosforu, który posiada centra aktywne o wzorze chemicznym 3. Z Kationitu III otrzymuje się według wynalazku kolejny czwarty selektywny kationit fosforowy (Kationit IV) przez poddanie go działaniu utleniacza w umiarkowanych warunkach temperaturowych, korzystnie w 20–40°C. Jako utleniacz stosuje się kwas azotowy, lub chlor lub nadtlenek wodoru. Otrzymany Kationit IV posiada centra aktywne o wzorze 4.

Według wynalazku mieszaninę fosforylującą przygotowuje się przez dozowanie pięciotlenku fosforu do fosforynu dwualkilowego (podczas intensywnego mieszania) w stosunku molowym odpowiednio 1 : (2 do 5) i ogrzanie w zakresie temperatur od 60 do 120°C w ciągu od 0,5 do 3 godzin, po czym miesza się ją z kationitem karboksylowym wziętym w ilości od 1 do 2 gramorównoważników kwasowych na 1 mol P_2O_5 .

Według wynalazku spośród fosforynów dwualkilowych stosuje się fosforyn dwumetylowy lub fosforyn dwuetylowy lub fosforyn dwupropylowy.

Otrzymane według wynalazku nowe kationity mają charakter polifunkcyjny, gdyż zawierają obok grup karboksylowych, grupy fosfinowe a także fosfonowe i dzięki temu są one zdolne do reakcji wymiany nawet w środowisku mocno kwaśnym. Ich zdolność wymienna zależy w dużym stopniu od pH roztworu, gdyż przy różnych wartościach pH reagują kolejno protony poszczególnych grup funkcyjnych. Daje to możliwość dodatkowego regulowania ich selektywności w procesach wybiórczego wiązania różnych kationów. Ponadto na uwagę zasługuje wysoka wytrzymałość termiczna tych kationitów w porównaniu z innymi kationitami. Jak wykazała analiza termiczna, rozkład ich następuje dopiero przy temperaturze rzędu 350°C. Kationity te mogą znaleźć szerokie zastosowanie, szczególnie w hydrometalurgii do rozdziału jonów metali kolorowych.

Sposób otrzymywania nowych selektywnych kationitów zawierających fosfor objaśniają następujące przykłady.

Przykład I. W kolbie trój szyjnej o poj. 1 dm³ zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, umieszczono 240 cm³ fosforynu dwuetylowego, dodano 71 g pięciotlenku fosforu i ogrzano do temperatury 90–100°C. Temperaturę tę utrzymywano w ciągu 1,5 godziny, po czym do kolby reakcyjnej wprowadzono 50 g suchego kationitu o nazwie handlowej Wofatit CP (w formie wodorowej), który uprzednio w zlewce zalano 100 cm³ fosforynu dwuetylowego i pozostawiono na 12 godzin w celu napężnienia. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 160–180°C w ciągu 11 godzin, tj. do chwili uzyskania w produkcie 11,1% fosforu oznaczonego spektrofotometrycznie po zmineralizowaniu jako jon PO_4^{3-} . Metodą miareczkowania jodometrycznego stwierdzono 10,73% fosforu w postaci PIII. Następnie produkt odsączono i przemyto wodą do zaniku kwasowości w przesączu otrzymując w ten sposób Kationit I (wzór 1), gdzie $R=C_2H_5$. Zdolność wymienna tego kationitu (do pH = 9) oznaczona przez zmiareczkowanie próbki w ilości 0,500 g 0,1 N NaOH za pomocą pehametru (fig. 1) wynosiła 5,2 mg równoważników/gram.

W celu otrzymania Kationitu II umieszczono Kationit I z powrotem w kolbie, dodano 400 cm³ 15%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu i ogrzewano w ciągu 3 godzin, po czym jonit odsączono i przemyto wodą do pH około 8–9. Otrzymany produkt zregenerowano następnie w kolumnie jonitowej przepuszczając 600 cm³ około 1 N kwasu solnego i po odmyciu wodą do odczynu obojętnego Kationit II poddano analizie. Zdolność wymienna (do pH = 9) Kationitu II wynosi 8,4 miligramorównoważników/gram (fig. 1), a zawartość fosforu trójwartościowego 13,2%. W celu otrzymania Kationitu III ogrzewano Kationit I z dodatkiem 400 cm³ około 21%-owego kwasu solnego w ciągu 3 godzin, po czym jonit odmyto wodą do odczynu obojętnego i poddano analizie. Zdolność wymienna (do pH = 9) wynosi 10,2 miligramorównoważników/gram (fig. 1), a zawartość fosforu trójwartościowego 14,7%.

Dla tak otrzymanego Kationitu III oznaczone współczynniki selektywności (w porównaniu z kationitem karboksylowym Wofatit CP) dla 23 kationów przy pH właściwym 0,1 N roztworem ich chlorków (lub azotanów) przedstawiono w tabeli 1.

Przykład II. W aparaturze jak w przykładzie I umieszczono 220 cm³ fosforynu dwumetylowego, dodano 71 g pięciotlenku fosforu i ogrzewano w temperaturze 80–90°C w ciągu 2 godzin, a następnie po ozię-

bieniu wprowadzono do kolby reakcyjnej 50 g suchego kationitu karboksylowego o nazwie Wofatit CA-20 (w formie wodorowej) uprzednio napęczniałego w 150 cm³ fosforynu dwumetylowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze około 170°C w ciągu 15 godzin, po czym jonit odsączono i przemyto wodą, a następnie umieszczono z powrotem w kolbie reakcyjnej i dodano 500 cm³ 21%-owego kwasu solnego i ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu 2,5 godzin. Następnie jonit odsączono, odmyto wodą do pH około 7 i poddano analizie. Zdolność wymienną (do pH = 9) otrzymanego Kationitu III wynosiła 10,7 miligramorównoważników/gram (fig. 1), a zawartość PIII 14,7%.

Przykład III. W aparaturze jak w przykładzie I umieszczono 50 g Kationitu III otrzymanego w przykładzie II, dodano 300 cm³ 15%-owego kwasu azotowego i utrzymywano w temperaturze 20–40°C w ciągu 2 godzin, po czym otrzymany produkt (Kationit IV) odsączono, przemyto wodą do pH około 7 i wysuszono, a następnie poddano analizie. Zawartość fosforu wynosiła jako PV 8,7% i PIII 2,2% zaś zdolność wymienna (do pH = 9) wynosiła 9,8 miligramorównoważników/gram. Uzyskany pehagram (fig. 1) wskazuje, że otrzymany produkt zawiera grupy funkcyjne o trzech różnych zakresach kwasowości.

Otrzymane w powyższych przykładach cztery nowe kationity fosforowe wykazują zróżnicowaną selektywność w stosunku do różnych kationów, to znaczy sorpcja kationów jest tym wyższa im wyższa jest wartośćowość kationów. Ponadto otrzymane kationity fosforowe wykazują różną selektywność w stosunku do tego samego jonu. Umożliwia to użytkownikom wybór najlepszych warunków przy rozdzielach skomplikowanych mieszanin jonów, m.in. pierwiastków ziem rzadkich przy wybiórczej sorpcji uranu.

T a b e l a
Współczynniki selektywności
nowego fosforowego Kationitu III
w porównaniu z kationitem karboksylowym
Wofatit CP
 $K_{H^+}^{Me^{n+}} \cdot 10^{-4}$

Kationit Kation	Kationit III	Wofatit CP
Na ⁺	180	19
K ⁺	195	20
NH ₄ ⁺	488	108
Mg ²⁺	184	0,23
Ca ²⁺	456	0,68
Sr ²⁺	518	1,71
Ba ²⁺	204	1,28
Al ³⁺	654	3,22
Pb ²⁺	19804	58,9
Cu ²⁺	5275	7,9
Ag ⁺	7889	152
Zn ²⁺	1496	4,8
Cd ²⁺	608	1,4
Hg ²⁺	1,5	0,035
Cr ³⁺	45818	7,4
Mn ²⁺	1329	5,0
Fe ²⁺	2694	5,6
Fe ³⁺	67131	110
Co ²⁺	312	3,2
Ni ²⁺	383	2,3
Ce ³⁺	20386	0,18
UO ₂ ²⁺	2697	227,3
H ⁺	1,0	1,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych selektywnych kationitów zawierających fosfor przez chemiczną modyfikację karboksylowych żywic kationowymiennych, z n a m i e n n y t y m, że kationity karboksylowe ogrzewa się z mieszaniną pięciotlenku fosforu i fosforynu dwualkilowego w zakresie temperatur od 110–190°C w czasie

od 6 do 32 godzin, po czym oddziela się produkt od roztworu i przemywa wodą do odczynu obojętnego i ewentualnie ogrzewa się z wodnym roztworem wodorotlenku sodu lub z wodnym roztworem nieutleniającego kwasu mineralnego i otrzymany Kationit III o wzorze chemicznym 3 ewentualnie utlenia się.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że najpierw przygotowuje się mieszaninę pięciotlenku fosforu z fosforynem dwualkilowym dozując pięciotlenek fosforu do fosforynu dwualkilowego w stosunku molowym odpowiednio 1 : (2 do 5) i ogrzanie w zakresie temperatur od 60 do 120°C w ciągu od 0,5 do 3 godzin, a następnie łączy się ją z kationitem karboksylowym wziętym w ilości od 1 do 2 gramorównoważników kwasowych na 1 mol P_2O_5 .

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w charakterze fosforynów dwualkilowych stosuje się fosforyn dwumetylowy lub fosforyn dwuetylowy lub fosforyn dwupropylowy.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do utlenienia Kationitu III, jako czynniki utleniające stosuje się kwas azotowy lub chlor lub nadtlenek wodoru.

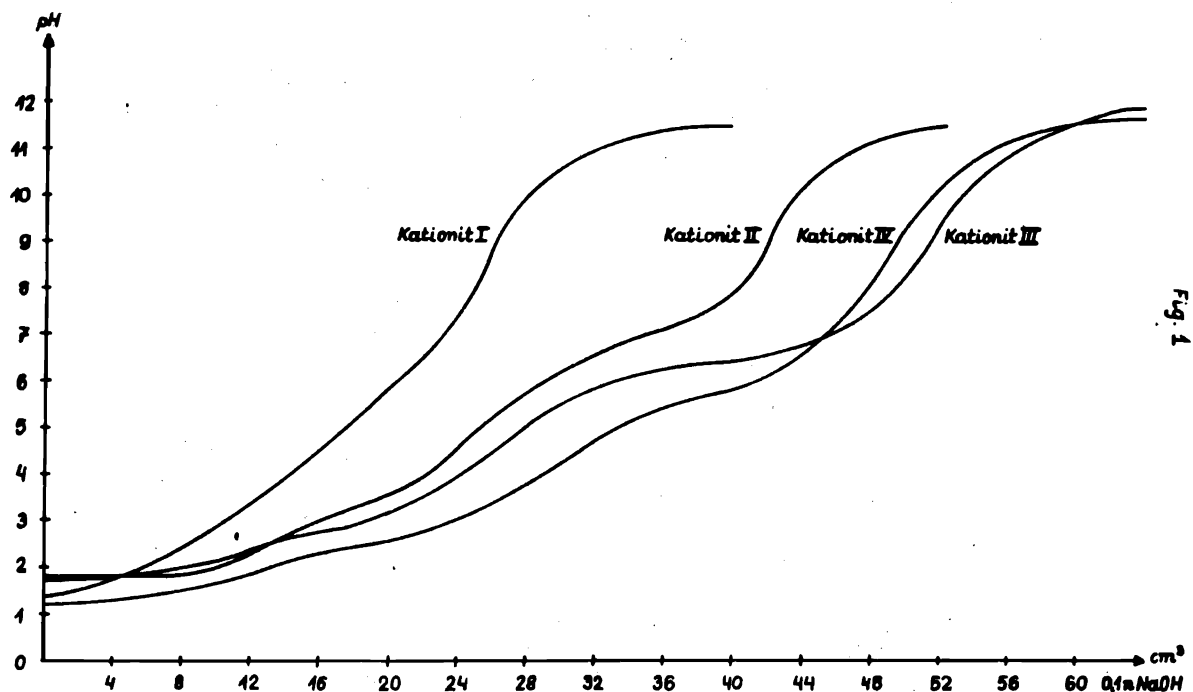
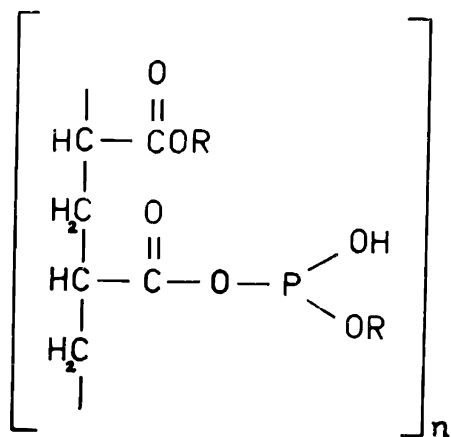
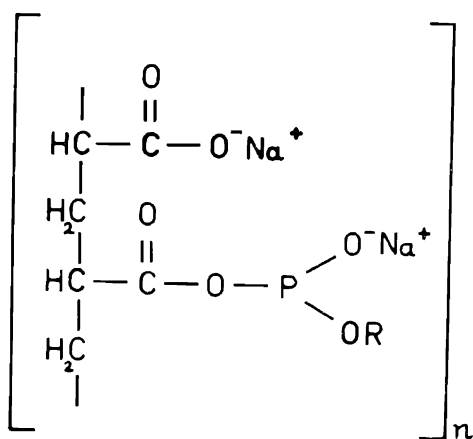


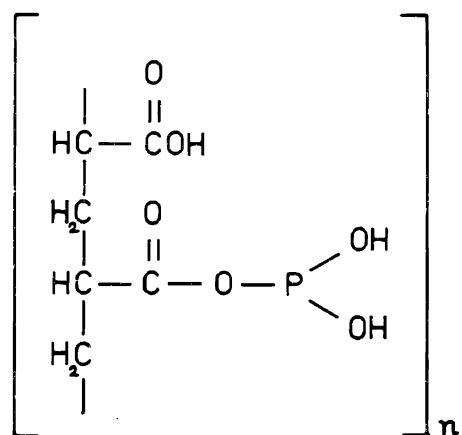
Fig. 1



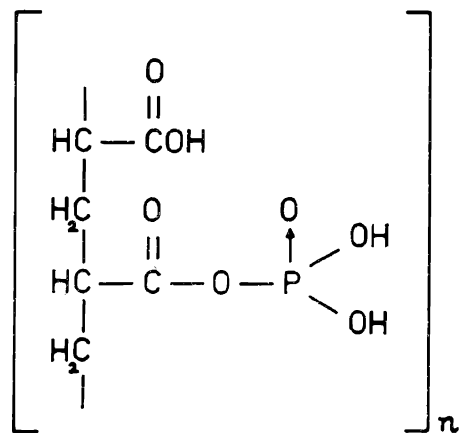
WZÓR 1.



WZÓR 2.



WZÓR 3.



WZÓR 4.