



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **146437**

(22) Data de depozit: **28.11.1990**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1997 BOPI nr. **12/1997**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**Chemical Abstracts 72,1970:110695 z;
102:200551 s**

(71) Solicitant: **INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREȘTI, BUCUREȘTI, RO;**

(73) Titular: **UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" BUCUREȘTI, BUCUREȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **DIMONIE MIHAI DUMITRU, BUCUREȘTI, RO; POCSAN IULIA, BUCUREȘTI, RO;
HUBCĂ GHEORGHE, BUCUREȘTI, RO; TEODORESCU MIRCEA SAVA, BUCUREȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE PURIFICARE A SOLVENȚILOR ORGANICI PRIN
ÎNDEPĂRTAREA ALDEHIDELOR CU AJUTORUL RĂȘINILOR
SCHIMBĂTOARE DE IONI**

(57) **Rezumat:** Invenția prezintă un procedeu de purificare a solvenților organici de tipul metanolului, acetatului de metil sau amestecului acestora, de aldehide, prin tehnica schimbului ionic, utilizând un cationit puternic

acid saturat cu hidroxilamină. Aldehidele sunt "blocate", prin oximare, de hidroxilamina eliberată de cationit, la pH 7,5...8. Concentrația în grupa carbonil scade la 0,06...0,001 %.

Revendicări: 1
Figuri: 1

RO 112693 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de purificare a solventilor organici de tipul metanolului, acetatului de metil sau amestecului acestora, prin îndepărtarea aldehidelor (aldehida formică, aldehida acetică, aldehida crotonică), în vederea utilizării lor ca solvenți la polimerizarea în soluție a acetatului de vinil.

Aldehidele sunt recunoscute ca impurități indezirabile în solventii organici folosiți la polimerizarea în soluție a acetatului de vinil, deoarece produc reacții de transfer de lanț și scad masa moleculară a polimerului (Ham.G., "Vinyl Polymerization", vol. I, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, pag. 210-212, 1967).

Ca impurități în sistemele menționate, aldehidele rezultă atât în urma procesului de sinteză a metanolului sau acetatului de metil, cât și datorită hidrolizei acetatului de vinil, în cazul solventilor reutilizați de la obținerea alcoolului polivinilic.

Îndepărtarea aldehidelor prin rectificare prezintă dezavantajul utilizării unor echipamente greu accesibile de tipul coloanelor cu circa 200 talere teoretice (**US 4463138**).

Se cunoaște utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni la purificarea lichidelor organice de aldehide sau separarea aldehidelor din amestecuri organice (Christofferson K., Anal. Chim. Acta, 33, pag. 303 (1965) și Chemical Abstracts 72, 41706 (1970)).

Cele două modalități de separare a aldehidelor din lichide organice pe rășini schimbătoare de ioni folosesc cationiți saturați cu compuși organici cu azot (amină, hidrazină sau anioniți în forma cian $[CN^-]$, hidroxil $[OH^-]$, amino $[-NH_2]$, bisulfite $[HSO_3^-]$).

Datele din literatură evidențiază faptul că reținerea sau eliminarea aldehidelor cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni se bazează pe reactivitatea grupei carbonil, capabilă să dea reacții de adiție cu ionul HSO_3^- , rezultând acizi α -hidroxisulfonici sau reacții de condensare: cu grupa amino dând baze

Schiff ($R_1HC=NR$), cu hidrazina (NH_2-NH_2) dând hidrazone ($R_1HC=N-NH_2$).

O singură tehnică de purificare care convertește aldehidele în hidrazone cu ajutorul unui cationit slab acid saturat cu hidrazină insistă asupra aplicării industriale a procedurii, dar prezintă dezavantajul că necesită un reactiv greu accesibil, hidrazina.

În ceea ce privește anioniții în forma bisulfite, utili pentru lucrări de laborator sau cromatografie, comportă dezavantajul oxidabilității ionului HSO_3^- , scăzând interesul pentru această soluție tehnică la nivel industrial.

Procedeu de purificare a solventilor organici prin îndepărtarea aldehidelor prin schimb ionic, utilizând un cationit puternic acid pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen cu grupă sulfonică, saturat cu hidroxilamină, înlătură dezavantajele procedurilor cunoscute, prin aceea că se realizează prin oximarea aldehidelor cu hidroxilamina eliberată de cationit sub acțiunea amoniacului, la $pH=7,5-8$, obținându-se un conținut rezidual în grupa carbonil de 0,06-0,001 %, rășina schimbătoare de ioni regenerându-se prin tratare cu o soluție de HCl, reluându-se ciclul de schimb ionic.

Invenția prezintă avantaje prin aceea că utilizează pentru activarea rășinii schimbătoare de ioni un reactiv accesibil, ales dintre clorhidratul sau sulfatul de hidroxilamină și prin faptul că rășina schimbătoare de ioni prezintă după 3 regenerări capacitate de schimb nealterată mărind eficiența procedurii de purificare.

Fazele procedurii de purificare, respectând terminologia consacrată în tehnica schimbului ionic, sunt redată în schema din fig. 1.

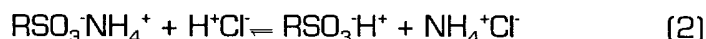
Chimismul procedurii de purificare, pentru fiecare fază și etapă conform fig. 1, este cel prezentat în continuare:

- Faza de regenerare:

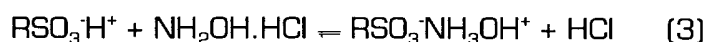
Etapa 1: b.- la pornirea instalației de purificare sau la schimbarea rășinii schimbătoare de ioni:



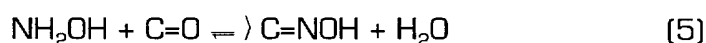
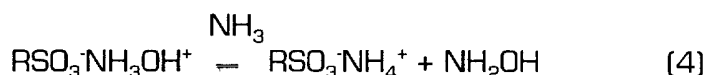
j.- revenirea la forma H^+ după epuizare (regenerarea propriu-zisă):



Etapă 3: trecerea în forma activă ($\text{RSO}_3\text{NH}_3\text{OH}^+$)



- Faza de epuizare:



În continuare sunt descrise 4 15
exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. O coloană din sticlă
cu diametrul interior de 17 mm și
lungimea de 600 mm, dotată cu robinet
din teflon, cu volumul stratului de rășină 20
schimbătoare de ioni în forma Na^+ de 68
 cm^3 , se spală în regim dinamic cu apă
distilată până ce efluentul devine limpede
(fig. 1-a). Drept rășină schimbătoare de
ioni se folosește cationit puternic acid tip 25
Duolite C 264, pe bază de copolimer
stiren-divinilbenzen, cu grupă sulfonică,
cu structură macroporoasă.

Cu un volum de 400 ml soluție
HCl ~0,1 N, adăugat în porții de 50 ml, 30
cu un debit de 2 ml/min., rășină
schimbătoare de ioni se trece în forma
 H^+ (fig. 1-b); excesul de HCl se elimină
prin spălarea coloanei cu apă distilată
(150-200 ml, debit 2 ml/min.) (fig. 1-c). 35

Forma activă ($\text{RSO}_3\text{NH}_3\text{OH}^+$) se
obține prin tratarea rășinii schimbătoare
de ioni cu o soluție de clorhidrat de
hidroxilamină ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 0,1 N, în
volum de 400 ml, în porții de 100 ml, cu 40
un debit de 2-3,3 ml/min (fig. 1-d).
Fixarea hidroxilaminei pe cationit se
verifică prin dozarea acesteia în efluent.

Excesul de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ și HCl
eliberat de NH_2OH fixată pe cationit se 45
îndepărtează prin spălare cu apă distilată
(volum 200 ml; debit 1,43 ml/min) -
(fig. 1-e). Cu 50 ml MeOH p.a. coloana
se trece în mediu organic (fig. 1-f).

În faza activă (de purificare) - 50

(fig. 1-g) coloana se alimentează în porții
de 50 ml, debit 0,7-1,25 ml/min. cu
amestec MeOH- acetat de metil (52 %-
43,5 %) adus la pH 7,5 prin barbotare
de NH_3 gazos. NH_2OH eliberată sub
acțiunea NH_3 (reacția 4) "blochează"
aldehidele, convertindu-le în oxime. Elimi-
narea aldehydelor se verifică prin dozarea
acestora în efluent prin metoda oximării.
Volumul purificat, de la concentrația
inițială în grupa carbonil de 0,7 % la
0,05 % este de 200 ml.

Îndepărtarea produșilor de oxima-
re din spațiul intergranular se reali-
zează cu 25 ml MeOH p.a. (fig. 1-h), ur-
mată de spălare cu apă distilată (fig. 1-i).

Reducerea rășinii schimbătoare
de ioni în forma inițială (H^+) se efec-
tuează cu soluție de HCl ~0,1 N (fig. 1-j)
în manieră redată anterior (fig. 1-b).
După cum rezultă din fig. 1, cu etapa j
ciclul de schimb ionic se reia.

Exemplul 2. O coloană din sticlă
cu diametrul interior de 19,2 mm și
lungimea de 720 mm, dotată cu robinet
din teflon, cu volumul stratului de rășină
schimbătoare de ioni în forma Na^+ de 87
 cm^3 , se spală în regim dinamic cu apă
distilată până când efluentul devine
limpede (fig. 1-a). Ca rășină schim-
bătoare de ioni se utilizează cationit pu-
ternic acid tip Vionit CS 3x5, cu grupă
sulfonică, cu structură de gel.

Trecerea în forma H^+ (fig. 1-b) se
realizează cu soluție de HCl 5 % adău-
gată manual, în porții de 25 ml cu un

debit de 4-6 ml/min; străpungerea s-a remarcat la 50 ml HCl 5 % rezultând o capacitate utilă de schimb de 0,87 mval/ml; capacitatea totală de schimb fiind de 1,71 mval/ml.

Coloana se spală apoi cu apă distilată, adăugată în porții de 50 ml, cu un debit de circa 15 ml/min. pentru eliminarea excesului de HCl (fig. 1-c).

Rășina schimbătoare de ioni este în continuare trecută în forma activă cu soluție de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,3 N alimentată manual, în porții de 50-100 ml, în volum total de 500-550 ml, cu un debit de ~5 ml/min (fig. 1-d).

Coloana se spală cu apă distilată, volumul necesar până la pH neutru fiind de 150 ml (debit 15 ml/min) - (fig. 1-e); cu 50 ml MeOH p.a. coloana se trece în mediu organic (fig. 1-f).

În continuare coloana se alimentează în porții de 50-100 ml, cu debit 3-4 ml/min. (fig. 1-g) cu amestec MeOH-acetat de metil (52 %-43,5 %) adus la pH 7,5. Volumul purificat, de la concentrația inițială în grupa carbonil de 0,45 % la 0,042 % este de 1050 ml.

După epuizare, coloana se spală cu circa 50 ml MeOH p.a. și apoi cu apă distilată până la pH neutru (~200 ml) cu un debit de 6-10 ml/min. (fig. 1-h,i).

Rășina schimbătoare de ioni se regenerează prin tratare cu soluție de HCl 5 %, reluându-se ciclul de schimb ionic (fig. 1-j).

Exemplul 3. Utilizând coloana din exemplul 2 și urmând același mod de

lucru, se purifică acetatul de metil; în faza de epuizare (fig. 1-g) se lucrează cu un debit de 3 ml/min. La pH 7,5-8, volumul purificat fiind de 1000 ml, de la concentrația inițială în grupa carbonil de 1,07 % la 0,06 %.

Exemplul 4. MeOH, cu un conținut inițial în grupa carbonil de 0,008-0,009 % se purifică utilizând coloana din exemplul 2 și aplicând același mod de lucru, descris la exemplul 2. În faza activă (fig. 1-g) se lucrează la pH 7,5, cu un debit de 10 ml/min. Conținutul în grupa carbonil scade sub 0,001 %.

Revendicare

Procedeu de purificare a solventilor organici de tipul metanolului, acetatului de metil sau amestecului acestora, prin îndepărtarea aldehydelor de tipul aldehydă formică, aldehydă acetică, aldehydă crotonică, prin schimb ionic, utilizând un cationit puternic acid pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen cu grupa funcțională sulfonică, saturat cu hidroxilamină, **caracterizat prin aceea că**, se realizează prin oximarea aldehydelor cu hidroxilamina eliberată de cationit sub acțiunea amoniacului, la pH=7,5-8, obținându-se un conținut rezidual în grupa carbonil de 0,06 - 0,001 %, rășina schimbătoare de ioni se regenerează prin tratare cu o soluție de HCl și se reia ciclul de schimb ionic.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Marin Elena**

Examinator: **ing. Lapteș Elvine**

