

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

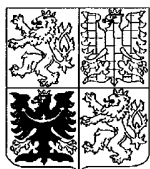
1999 - 2927

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 45/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17.08.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.08.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19837294**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.04.2000**
(Věstník č. 4/2000)

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Lütjens Holger, Köln, DE;
Rall Klaus, Köln, DE;
Ingendoh Axel, Odenthal, DE;
Klipper Reinhold, Köln, DE;

(74) Zástupce:

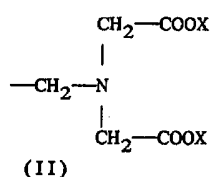
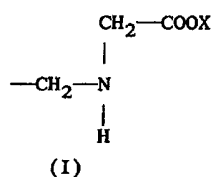
Všetečka Miloš Dr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby selektivních intoměníčů

(57) Anotace:

Při způsobu výroby selektivních intoměníčů s jednotkami kyseliny iminoctové obecných vzorců (I) a (II), kde znamená X vodík nebo alkalický ion, na bázi zesíťovaných vinylaromátorových polymerů reaguje slabě bazicky aniontoměníč nesoucí primární aminokupiny s kyselinou monochloroctovou a/nebo alkalickou solí kyseliny monochloroctové. Slabě bazický aniontoměníč se nechá reagovat při teplotě 70 až 110 °C a hodnotě pH 7 až 11.



určité druhy kovových iontů nebo skupiny kovových iontů tvorbou tak zvaného chelátového komplexu. Proto je také pro skupinu iontoměníčů běžné označení chelátové iontoměníče. Pro technické použití se prosadily obzvláště chelátové pryskyřice se slabě kyselými skupinami kyseliny iminoctové, které vykazují výraznou aktivitu pro řadu těžkých kovů, případně přechodových kovů.

Rozdílné vazebné schopnosti těchto chelátových pryskyřic vůči těžkým kovům ovlivňuje především jejich rozdílný obsah skupin kyseliny iminoctové. Přesné a reprodukovatelné nastavení obsahu skupin kyseliny iminoctové při výrobním procesu má proto z hlediska kvality produktu vyjádřené vazebnou schopností pro těžké kovy a rovněž pro osmotickou stabilitu (stabilita proti botnání) nejvyšší význam. Navíc se pro jednotlivé oblasti použití ukázalo jako výhodné, když pouze určitý podíl celkového množství skupin tvořících v iontoměníči cheláty sestává ze skupin kyseliny iminodiectové a zbytek ze skupin kyseliny aminoctové. K přesnému nastavení poměru skupin kyseliny iminodiectové/aminoctové je rovněž nutný reprodukovatelný, přesně ovladatelný výrobní proces.

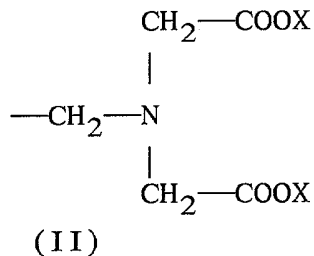
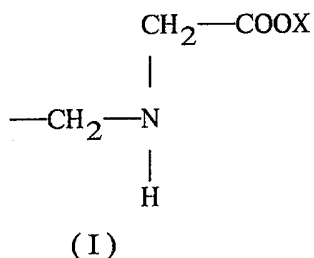
Jak je známo, vyrábějí se chelátové pryskyřice se skupinami kyseliny iminoctové mezi jiným reakcí slabě bázičkových aniontoměníčů s kyselinou monochloroctovou (Rudolf Hering, Chelatbildende Ionenaustauscher, Akademie Verlag, Berlin 1967, strany 51 a další). Nevýhodné přitom je, že k dosažení požadovaného stupně konverze se používá velmi vysoký přebytek kyseliny monochloroctové vzhledem k velmi malému stupni využití této kyseliny. To je nejenom nevhodné, ale vede i ke zvýšenému zatěžování odpadních vod, obzvláště s ohledem na absorbovatelné halogenové sloučeniny (AOX).

Úkolem předloženého vynálezu je vyvinout způsob výroby selektivních iontoměničů na bázi jednotek kyseliny iminoctové s vysokým stupněm konverze kyseliny monochloroctové, kterým by se mohlo zabránit výše uvedeným nevýhodám.

Podstata vynálezu

Úkol byl vyřešen tím, že se při reakci slabě bazického aniontoměniče s kyselinou monochloroctovou a při dodržení speciálních reakčních podmínek mohou získat selektivní iontoměniče nebo chelátové pryskyřice s reprodukovatelným obsahem skupin kyseliny iminoctové, při čemž dochází k optimální konverzi kyseliny monochloroctové.

Předmětem vynálezu je způsob výroby selektivních iontoměničů s jednotkami kyseliny iminoctové obecných vzorců (I) a (II) :



kde znamená

X vodík nebo alkalický ion,

na bázi zesíťovaných vinylaromátových polymerů reakcí slabě bazických aniontoměničů nesoucích primární aminoskupiny s kyselinou monochloroctovou a/nebo alkalickou solí kyseliny monochloroctové,

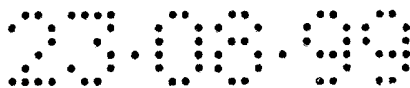


při kterém, že se slabě bázičkový aniontoměnič nechá reagovat při teplotě 70 až 110 °C a hodnotě pH 7 až 11, s výhodou 8 až 10.

S výhodou se způsobem podle vynálezu získají selektivní iontoměniče s jednotkami kyseliny iminoctové obecných vzorců (I) a (II), kde X znamená vodík, sodík a/nebo draslík.

Vinylaromátové polymery, které jsou základem selektivních iontoměničů jsou polymery na bázi vinylaromátů jako styren, vinyltoluen, ethylstyren, α -methylstyren, chlorstyren, o-chlormethylstyren, m-chlormethylstyren, p-chlormethylstyren, vinylpyridin, vinylnaftalen. Mohou se použít také polymery, při jejichž výrobě se zároveň použil nearomatický monomer s kopolymerovatelnou dvojnou vazbou v každé molekule. Takové monomery zahrnují příkladně kyselinu akrylovou, metakrylovou, estery kyseliny akrylové, estery kyseliny metakrylové, akrylonitril, metakrylonitril, akrylamid, metakrylamid, vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylacetát. Monoethylenicky nenasycené monomery pro výrobu vinylaromátových polymerů s výhodou neobsahují více jak 10 % hmotnostních těchto nearomatických monomerů, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů.

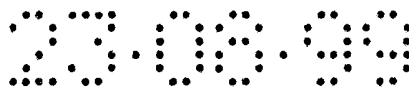
Vinylaromátové polymery jsou zesíťované - s výhodou kopolymerací se zesíťujícími monomery s více jak jednou, s výhodou se dvěma nebo se třemi kopolymerovatelnými dvojnými vazbami C=C v molekule. Takové zesíťující monomery zahrnují příkladně polyfunkční vinylaromáty jako di- a trivinylnbenzeny, divinylethylbenzen, divinylnoluen, divinylxylen, divinylnaftalen, polyfunkční allylaromáty jako di- a triallylnbenzeny, polyfunkční vinyl- a allylheterocykly jako trivi-



nyl- a triallylkyanurát a -isokyanurát, N,N -C₁-C₆-alkylen-
diakrylamidy a -dimetakrylamidy jako N,N -methylen-
diakrylamid a -dimetakrylamid, N,N -ethylendiakrylamid a -dimetak-
rylamid, polyvinyl- a polyallylethery nasycených polyolů
s 2 až 20 uhlíkovými atomy se 2 až 4 OH-skupinami v molekule,
jako příkladně ethylenglykoldivinyl- a diallylether
a diethylenglykoldivinyl- a diallylether, estery nenasyce-
ných alkoholů s 3 až 12 uhlíkovými atomy nebo nasycených po-
lyolů s 2 až 20 uhlíkovými atomy se 2 až 4 OH-skupinami
v molekule jako allylmetakrylát, ethylenglykoldi(met)akry-
lát, glycerintri(met)akrylát, pentaerythrittetra(met)akry-
lát, divinylethylenmočovina, divinylpropylenmočovina, divi-
nyladipát, alifatické a cykloalifatické olefiny se dvěma ne-
bo třemi izolovanými dvojnými vazbami C=C jako hexadien-
1,5, 2,5-dimethylhexadien-1,5, oktadien-1,7, 1,2,4-trivi-
nylcyklohexan. Jako zesítující monomery se obzvláště osvěd-
čily divinylbenzen (jako směs isomerů) a směsi divinylbenze-
nu a alifatických uhlovodíků se 6 až 12 uhlíkovými atomy se
dvěma nebo třemi dvojnými vazbami C=C. Zesítující monomery
se obecně používají v množství 2 až 20 % hmotnostních, s vý-
hodou 2 až 12 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství
použitých zesítovatelných monomerů.

Zesítující monomery se nemusí používat čisté, mohou být
také ve formě jejich technických směsí nižší čistoty (jako
příkladně divinylbenzen ve směsi s ethylstyrenem).

K výrobě slabě bázičických aniontoměníčů obsahujících
primární aminoskupiny ze zesítěných vinylaromátových poly-
merů se může použít postup chlormethylace s navazující ami-
nací nebo postup aminomethylace s navazujícím zmýdelněním.
Uvedené způsoby výroby jsou známé. Po výhodném postupu ami-
nomethylace reagují zesítěné vinylaromátové polymery s reak-



tivními deriváty ftalimidu, jako je příkladně N-chlor-methylftalimid a výsledné ftalimidové sloučeniny se hydrolyzují na odpovídající primární aminy. Zesíťené vinylaromatické polymery nesoucí primární aminoskupiny představují edukty pro způsob podle vynálezu. Obsahují 0,5 až 1,5 aminoskupin na aromatické jádro. Edukty mohou být gelovité nebo makroporézní, s výhodou jsou edukty makroporézní.

Způsob podle vynálezu se provádí následovně :

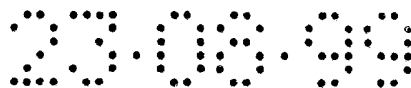
Slabě bázičkový aniontoměnič nesoucí primární aminoskupiny (= edukt) se za míchání suspenduje ve vodě. Zpravidla se voda před přidáním eduktu nebo s výhodou suspenze eduktu ve vodě zahřeje na předpokládanou reakční teplotu. Podle vynálezu činí rozsah reakčních teplot způsobu podle vynálezu 70 až 110 °C, s výhodou 80 až 100 °C. Reakčním teplotám nižším než 70 °C a vyšším než 110 °C je třeba zamezit, protože vedlejší reakce potom zabrání reprodukovatelnému průběhu reakce a tím i přesně stanovitelné kvalitě produktu s ohledem na obsah jednotek kyseliny iminoctové ve strukturách (I) a (II) a rovněž optimální konverzi kyseliny monochloroctové a/nebo alkalické soli kyseliny monochloroctové. Po dosažení reakční teploty se nadávkuje kyselina monochloroctová a/nebo alkalická sůl kyseliny monochloroctové, s výhodou kyselina monochloroctová stupňovitě nebo s výhodou kontinuálně takovou stálou rychlostí, která umožní spolehlivé řízení teploty. Přitom se zároveň během celého průběhu reakce udržuje trvale pH hodnota kontinuálním přidáváním anorganické báze, s výhodou vodného roztoku hydroxidu sodného v rozmezí podle vynálezu 7 až 11, s výhodou 8 až 10. K zaručení reprodukovatelného výrobního procesu je výhodné nadávkovat kyselinu monochloroctovou a/nebo alkalickou sůl kyseliny monochloroctové a vodný roztok hydroxidu sodného v časovém

úseku 3 až 8 hodin v rozmezí reakčních teplot a hodnotě pH podle vynálezu a následně domíchávat 3 až 6 hodin při stejné reakční teplotě a stejné hodnotě pH, takže celková doba reakce činí 6 až 14 hodin. Přitom je obzvláště výhodné dávkovat kyselinu monochloroctovou a vodný roztok hydroxidu sodného za míchání k suspenzi eduktu kontinuálně ve vzájemném konstantním hmotnostním poměru v rozmezí reakčních teplot a hodnotě pH podle vynálezu. To se může při násadách v technickém měřítku provádět s cílem optimálního promíchání současným dávkováním kyseliny monochloroctové a vodného roztoku hydroxidu sodného do přečerpávané obíhající reakční směsi (Loop), kdy je reakční násada nacházející se v reaktoru trvale přečerpávána.

Během reakce je třeba zabránit změně pH hodnoty na méně než 7 a více jak 11, protože se jinak zabrání reprodukovatelnému průběhu reakce a tím i přesně stanovitelné kvalitě produktu s ohledem na obsah jednotek kyseliny iminoctové ve vzorcích (I) a (II) a rovněž optimální konverzi kyseliny monochloroctové a/nebo alkalické soli kyseliny monochloroctové.

Celkové množství kyseliny monochloroctové a/nebo alkalické soli kyseliny monochloroctové použité při způsobu podle vynálezu činí 1,4 až 2,85 mol, s výhodou 1,65 až 2,8 mol na mol primárních aminoskupin v eduktu. Celkové množství přidané anorganické báze, s výhodou vodného roztoku hydroxidu sodného činí zpravidla při způsobu podle vynálezu 2 až 2,2 mol na mol kyseliny monochloroctové a/nebo 0,95 až 1,05 mol na mol alkalické soli kyseliny monochloroctové.

Po zreagování je přítomna chelátová pryskyřice v alkalické formě (s výhodou ve formě Na) a může se známým způso-



bem převést reakcí s anorganickou kyselinou, s výhodou zředěnou kyselinou sírovou do H-formy.

Stupeň konverze kyseliny monochloroctové a/nebo alkalické soli kyseliny monochloroctové, definovaný jako poměr molu slabě kyselých skupin (skupin kyseliny octové) nacházejících se v chelátovém iontoměniči k použitým molům kyseliny monochloroctové a/nebo alkalické soli kyseliny monochloroctové, činí při způsobu podle vynálezu 0,70 až 1,00, případně 70 až 100 %, s výhodou 0,70 až 0,90, případně 70 až 90 %.

Podíl slabě kyselých skupin v chelátové iontoměniči je možné stanovit příkladně titračním způsobem. Podíl skupin kyseliny iminodioctové podle vzorce (II) vztaženo na celkový podíl jednotek kyseliny iminoctové podle vzorců (I) a (II) činí u chelátových iontoměničů vyráběných způsobem podle vynálezu 40 až 100 mol, s výhodou 50 až 100 mol. Stupeň substituce primárních aminoskupin, to znamená poměr slabě kyselých skupin (skupiny kyseliny octové) k obsahu dusíku v chelátovém iontoměniči se popisuje tak zvaným poměrem TK/N. Poměr TK/N je bezrozměrové číslo, které je definováno takto :

$$\frac{\text{celková kapacita H-formy [mol/l]} \times \text{molekulová hmotnost dusíku [g/mol]} \times 100 \%}{\text{hmotnost za sucha [g/l]} \times \text{obsah dusíku [hmotnostní \%]}}$$

Poměr TK/N chelátových iontoměničů, které obsahují výhradně skupiny kyseliny aminoctové podle vzorce (I) činí 1, u chelátových iontoměničů, které obsahují výhradně skupiny kyseliny iminodioctové podle vzorce (II) činí 2.

U chelátových iontoměničů vyrobených způsobem podle



vynálezu činí poměr TK/N 1,4 až 2,0, s výhodou 1,5 až 1,95.

Chelátové pryskyřice vyrobené způsobem podle vynálezu se vyznačují vynikající osmotickou stabilitou (stabilita vůči botnání).

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1 (podle vynálezu)

600 ml slabě zásaditého makroporezního aniontoměniče, který obsahuje 1,45 mol primárních aminoskupin, se za míchání přidá do předložených 600 g deionizované vody. Suspenze se vyhřeje na teplotu 98 °C a při této teplotě se zároveň v průběhu 4 hodin nadávkuje 325 g (2,75 mol) 80 % kyseliny monochloroctové (vodné) a 490 g (5,5 mol) 45 % vodného roztoku hydroxidu sodného, přičemž hodnota pH se během celé reakce udržuje na 10. Následně se reakční směs ještě domíchává po dobu 4 hodiny při teplotě 98 °C. Produkt se odfiltruje a následně promyje deionizovanou vodou.

Výtěžek : 1080 ml chelátové pryskyřice (Na-forma).

P ř í k l a d 2 (podle vynálezu)

Postupuje se podle příkladu 1, reakce se ale provádí při teplotě 90 °C.

Výtěžek : 1080 ml chelátové pryskyřice (Na-forma).

P ř í k l a d 3 (srovnávací)

Postupuje se podle příkladu 1, reakce se ale provádí při teplotě 60 °C. Spotřeba 45 % vodného roztoku hydroxidu sodného činí 410 g.



Výtěžek : 990 ml chelátové pryskyřice (Na-forma).

P ř í k l a d 4 (podle vynálezu)

600 ml slabě zásaditého makroporezního aniontoměníče, který obsahuje 1,45 mol primárních aminoskupin, se za míchání přidá do předložených 600 g deionizované vody. Suspenze se vyhřeje na teplotu 90 °C a při této teplotě se zároveň v průběhu 4 hodin nadávkuje 321 g (2,75 mol) 80 % natriummonochloracetátu a 243 g (2,73 mol) 45 % vodného roztoku hydroxidu sodného, přičemž hodnota pH se během celé reakce udržuje na 10. Následně se reakční směs ještě domíchává po dobu 4 hodiny při teplotě 90 °C. Produkt se odfiltruje a následně promyje deionizovanou vodou.

Výtěžek : 1080 ml chelátové pryskyřice (Na-forma).

P ř í k l a d 5 (srovnávací)

Postupuje se podle příkladu 1, reakce se ale provádí při pH hodnotě 12. Spotřeba 45 % vodného roztoku hydroxidu sodného činí 238 g.

Výtěžek : 950 ml chelátové pryskyřice (Na-forma).

P ř í k l a d 6 (podle vynálezu)

600 ml slabě zásaditého makroporezního aniontoměníče, který obsahuje 1,36 mol primárních aminoskupin, se za míchání přidá do předložených 600 g deionizované vody. Suspenze se vyhřeje na teplotu 85 °C a při této teplotě se zároveň v průběhu 4 hodin nadávkuje 385 g (3,27 mol) 80 % kyseliny monochloroctové (vodné) a 582 g (6,55 mol) 45 % vodného roztoku hydroxidu sodného, přičemž hodnota pH se během celé reakce udržuje na 10. Následně se reakční směs ještě domíchá-

vá po dobu 4 hodiny při teplotě 85 °C. Produkt se odfiltruje a následně promyje deionizovanou vodou.

Výtěžek : 1300 ml chelátové pryskyřice (Na-forma).

K přeměně na H-formu se 600 ml chelátové pryskyřice v Na-formě naplní do sloupce a zeshora se působí 5,40 kg kyseliny sírové o koncentraci 10 % hmotnostních. Následně se promyje 10 kg deionizované vody.

Výtěžek : 400 ml chelátové pryskyřice (H-forma).

P ř í k l a d 7 (srovnávací)

Postupuje se podle příkladu 6, reakce se ale provádí při pH hodnotě 12. Spotřeba 45 % vodného roztoku hydroxidu sodného činí 574 g.

Výtěžek : 1050 ml chelátové pryskyřice (Na-forma).

Tabulka

Příklad	1	2	3 srov.	4	5 srov.	6	7 srov.
Celková kapacita Na-formy v mol/l	2,10	2,00	1,85	2,05	1,60	2,05	1,70
Celková kapacita H-formy v mol/l	2,80	2,70	2,40	2,73	2,05	3,15	2,55
Poměr TK/N	1,60	1,55	1,35	1,60	1,15	1,90	1,55
Stupeň konverze na kyselinu mono chloroctovou v %	82	79	66	81	55	82	55
Stabilita při botnání v % perfektních perel	97	97	91	96	80	95	82

Stanovení stability při botnání :

Do sloupce se naplní 25 ml chelátové pryskyřice. Postupně se promývá vodným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 4 % hmotnostní, deionizovanou vodou, kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 6 % hmotnostních a deionizovanou vodou, přičemž vodný roztok hydroxidu sodného a kyselina chlorovodíková protékají pryskyřicí zeshora a deionizovaná voda se čerpá pryskyřicí zespoda. Eluce se provádí v časových taktech za řízení přístrojem, přičemž 20 pracovních cyklů se ukončí za 20 hodin. Po ukončení pracovních cyklů se 100 perel posuzuje mikroskopicky a zjišťuje počet perfektních perel.

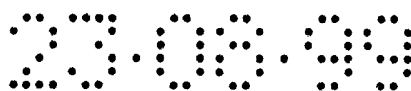
Stanovení stupně konverze na kyselinu monochloroctovou :

$$\frac{\text{celková kapacita Na-formy [mol/l]} \times \text{výtěžek Na-formy [l]}}{\text{mol použité kys. monochloroctové/Na-monochloracetátu}} \times 100\%$$
Stanovení poměru TK/N :

$$\frac{\text{celková kapacita H-formy [mol/l]} \times \text{molekulová hmotnost dusíku [g/mol]} \times 100 \%}{\text{hmotnost za sucha [g/l]} \times \text{obsah dusíku [hmotnostní \%]}} = \text{TK/N}$$

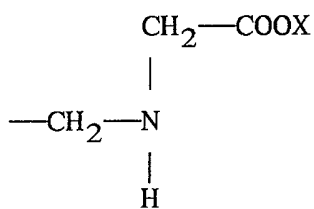
Výsledky uvedené v tabulce ukazují, že pouze v nárokované oblasti hodnot pH (příklad 4 a 6 ve srovnání s příklady 5 a 7) a v nárokované oblasti reakčních teplot (příklad 1 a 2 ve srovnání s příkladem 3) je možné dosáhnout vysokého stupně konverze na kyselinu monochloroctovou/Na-monochloracetát.

Selektivní případně chelátové iontoměniče vyrobené způsobem podle vynálezu vykazují zlepšenou stabilitu vůči botnání (příklady 1, 2, 4 a 6 ve srovnání s příklady 3, 5 a 7).

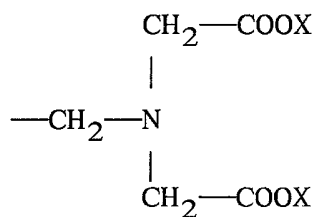


P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby selektivních iontoměníčů s jednotkami kyseliny iminoctové obecných vzorců (I) a (II) :



(I)



(II)

kde znamená

X vodík nebo alkalický ion,

na bázi zesíťovaných vinylaromátových polymerů reakcí slabě bazických aniontoměníčů nesoucích primární aminoskupiny s kyselinou monochloroctovou a/nebo alkalickou solí kyseliny monochloroctové,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se slabě bazický aniontoměníč nechá reagovat při teplotě 70 až 110 °C a hodnotě pH 7 až 11.

2. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že X znamená vždy vodík, sodík a/nebo draslík.

3. Způsob podle nároků 1 a 2,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hodnota pH nastavuje řízeným přidáváním vodného roztoku hydroxidu sodného.

4. Způsob podle nároků 1 až 3,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se na mol primárních
aminoskupin použije 1,40 až 2,85 mol kyseliny monochlorocto-
vé a/nebo alkalické soli kyseliny monochloroctové.

5. Způsob podle nároků 1 až 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že stupeň konverze ky-
seliny monochloroctové a/nebo soli kyseliny monochloroctové
s primárními aminoskupinami v rozmezí 0,7 až 1,00, případně
70 ž 100 %.

6. Způsob podle nároků 1 až 5,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se kyselina monoch-
loroctová a vodný roztok hydroxidu sodného dávkuje kontinu-
álně zároveň při konstantním molárním poměru k suspenzi
eduktu.