



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

212 256

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 8/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2457 780

(22) 09.12.82

(44) 08.08.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD:DD;
(72) FEISTEL, LOTHAR,DIPL.-CHEM.;BEYER, LOTHAR,DOZ. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
HOYER, EBERHARD,PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
SCHWACHULA, GERHARD,DOZ. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;
SCHWALBA, MARTIN,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;MOEDER, MONIKA,DIPL.-CHEM.;
MUEHL, PETER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;GLOE, KARSTEN,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SCHWERMETALLE BINDENDER ADSORBENTIEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Thiocharnstoffgruppen enthaltenden Adsorbentien, die sich besonders gut zur Absorption von Quecksilber-, Silber- und anderen Metallionen eignen. Diese Adsorbentien werden hergestellt durch Umsetzung von primären und/oder sekundären vernetzten aromatischen polymeren Aminen auf der Basis von vernetzten gelartigen oder makroporösen aromatischen Polyvinylverbindungen mit direkt oder über Kohlenwasserstoffbrücken an den aromatischen Kern gebundenen Amingruppen mit dem Reaktionsprodukt aus einem Thiocyanat und einem organischen Säurehalogenid und/oder einem aliphatischen Halogencarbonsäureester.

245778 0

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 2. 12. 1982

2312

Verfahren zur Herstellung Schwermetalle bindender
Adsorbentien

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Thioharnstoffgruppen enthaltenden Adsorbentien auf der Basis von primären und/oder sekundären Aminen vernetzter gelartiger oder makroporöser vinylaromatischer Polymere. Diese Adsorbentien sind besonders gut geeignet, verschiedene Metallionen, wie beispielsweise Quecksilberionen und Edelmetallionen, zu adsorbieren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, ähnliche Adsorbentien auf Kondensationsbasis herzustellen. Zu diesem Zweck werden Thioharnstoff, Thiosemicarbazid und Thiocarbazid mit Aldehyden kondensiert (DE-OS 2128 802). Solche Kondensationsprodukte weisen jedoch eine ungenügende Thermostabilität sowie eine geringe Adsorptionsgeschwindigkeit gegenüber Metallionen auf. Zur Verbesserung dieser Produkte werden Thioharnstoffe und Aldehyde mit Substanzen kokondensiert, die eine mechanisch stabile

16. MRZ 1983 * 076135

und geeignete dreidimensionale Vernetzungsstruktur ergeben. Beispiele für derartige Substanzen umfassen Phenolverbindungen und aromatische Amine (DE-OS 2128 802). Die prinzipiellen Probleme und Schwierigkeiten bei der Synthese und Anwendung von Kondensationsprodukten konnten dadurch jedoch nicht legalisiert werden.

In der DE-OS 2312 233 werden unvernetzte vinylaromatische Strukturen, beispielsweise Polystyrolharze, beschrieben, die neben Aminogruppen Thioharnstoffgruppierungen enthalten. Ihre Verwendung zur Entfernung von Schwermetallen aus Lösungen wird ebenfalls beschrieben, jedoch ist das Adsorptionsvermögen dieser Adsorbentien im stark sauren pH-Bereich nicht zufriedenstellend, und es verbleiben unerwünscht große Mengen an Schwermetallionen in den Lösungen. Diese Nachteile werden überwunden, wenn man vernetzte vinylaromatische Polymere vom Typ des Styrol-Divinylbenzol bestimmter Porosität einsetzt (DD-PS 112 277, DE-OS 2314 756, DE-OS 2364 368, DE-AS 2429 944). Voraussetzung ist, daß diese Polymeren primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen, die dann mit Thiocyanssäure, Salzen der Thiocyanssäure, gegebenenfalls substituierten Thioharnstoffen oder einem Senföl in Gegenwart eines Suspensionsmittels zu Thioharnstoffgruppen enthaltenden Polymeren umgesetzt werden. Adsorbentien gleicher bzw. ähnlicher Struktur werden in der SU-PS 523 113 beschrieben. Chlor-methylgruppenhaltige Styrol-Divinylbenzol-Kopolymeren bzw. Kopolymere des 2-Chlormethyl-5-Vinylpyridin werden mit aromatischen Aminen oder Diaminen umgesetzt und anschließend im sauren Medium mit Ammoniumrhodanid zu den Thioharnstoffgruppen enthaltenden Polymeren umgesetzt. Aliphatische Grundstrukturen (Polyvinylchloridpolymere) mit Thioharnstoffgruppierungen werden in DE-OS 2326 366 und 2312 233 beschrieben.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung bestand nun darin, Thioharnstoffgruppen enthaltende Adsorbentien auf der Basis von vinylaromatischen Polymeren mit verbesserten Eigenschaften herzustellen.

Besondere Bedeutung sollte dabei auf ein besseres Komplexbildungsvermögen der Adsorbentien gelegt werden, besonders für die Metalle Quecksilber und Silber.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war die Schaffung eines günstigen Verfahrens zur Herstellung von Adsorbentien mit substituierten Thioharnstoffgruppierungen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man substituierte Thioharnstoffgruppen enthaltende Adsorbentien auf der Basis von vernetzten gelartigen und/oder makroporösen vinylaromatischen Polymeren in einem Eintopfverfahren herstellen kann, wenn man primäre und/oder sekundäre Amine enthaltende vinylaromatische Polymere mit dem Reaktionsprodukt aus einem Thiocyanat und einem organischen Säurehalogenid und/oder einem aliphatischen Halogencarbonsäureester umsetzt.

Die Verfahren der Synthesen von vernetzten vinylaromatischen Polymeren mit primären und sekundären Aminogruppen, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden, sind bekannt. Ebenso die Teilstufen Polymerisation und die Verfahren zur Einführung von primären und/oder sekundären Aminogruppen, wie Nitrierung und Reduktion, Chlormethylierung und Aminierung oder Amidomethylierung und anschließende Verseifung.

Bei den räumlich vernetzten Kopolymerisaten, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 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 Vinylverbindungen und mit oder ohne Zusatz von Inertstoffen hergestellt werden. Als verwendbare Monovinylverbindungen seien beispielsweise genannt:

Styrol, substituierte Styrole und Vinylnaphthalin

Die Zahl der als Vernetzer einsetzbaren Polyvinylverbindungen ist sehr umfangreich. Als bevorzugte Verbindungen seien beispielsweise genannt: Divinylbenzole und Trivinylbenzole

Technische Bedeutung erlangten vorwiegend vernetzte Polystyrole, die z. B. aus dem System Styrol und Divinylbenzol gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen an Acrylnitril oder anderen polaren Monomeren und/oder fällenden bzw. quellenden Inertstoffen, wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewonnen werden. Die Menge der als Vernetzer eingesetzten Polyvinylverbindung kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Bevorzugt werden 1 bis 20 Gewichtsprozent der polymerisationsfähigen Phase zugesetzt. Die vorstehend als Zusätze bezeichneten Verbindungen werden bevorzugt in 1 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf Gesamtmonomerenmenge, eingesetzt. Der Zusatz an Inertstoffen kann in weiten Grenzen variiert werden und kann über Zwischenstufen zu echt makroporösen Produkten führen.

Sofern die vorstehend beschriebenen Polymerisate nicht durch Verwendung entsprechender Monovinylverbindungen bereits primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthalten, werden diese in bekannter Weise nach den oben zitierten Verfahren in die Polymerisate eingeführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind ebenfalls Kondensationsharze einsetzbar. Ihre Synthesen sind ebenfalls bekannt. Sie werden im allgemeinen durch Kondensation von aliphatischen oder aromatischen Aminen mit Formaldehyd bzw. Epichlorhydrin erhalten. Als aliphatische Amine seien beispielsweise Polyalkylenpolyamine und als aromatische Amine Phenyldiamin genannt. Die nach dem zitierten Verfahren hergestellten Aminogruppen enthaltenden Polymeren können als Anionenaustauscher eingesetzt werden, was ebenfalls bekannt ist. Sie lassen sich jedoch überraschenderweise in hohen Umsätzen in Adsorbentien mit acylsubstituierten und/oder Karbonsäureester substituierten Thioharnstoffgruppen umwandeln. Zu diesem Zweck werden einmal

primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthaltende Polymere mit Acylthiocyanaten unter Rühren und Erhitzen in einem Lösungsmittel umgesetzt. Als Acylisothiocyanate sind Isothiocyanate mit aliphatischem Säurerest, wie z. B. der Acetylgruppe, der Propionylgruppe als auch aromatische Säurereste, wie z. B. der Benzoylgruppen einsetzbar. Diese Zwischenprodukte lassen sich leicht, z. B. durch Umsetzung von Benzoylchlorid, mit Kaliumthiocyanat herstellen. Neben diesem Beispiel lassen sich andere Säurechloride als auch weitere anorganische und organische Thiocyanate einsetzen.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in einer Eintopfreaktion. Zu diesem Zweck werden beispielsweise Kaliumthiocyanat in Aceton gelöst und Benzoylchlorid zudosiert und die Reaktion bei 30 °C ausgeführt. In die Reaktionslösung wird dann, ohne Isolierung des Zwischenproduktes, das aminogruppenhaltige Polymere eingetragen und die Reaktion bei 50 - 60 °C ausgeführt. Die Nebenprodukte der ersten Reaktionsstufe stören dabei nicht. Aufwendige Isolierungsarbeiten der Acylisothiocyanate entfallen damit. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel kommen solche Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische in Betracht, die unter den Reaktionsbedingungen inert gegenüber den Reaktionsteilnehmern sind, wie beispielsweise Aromaten, Äther und Ketone. Bevorzugt werden solche Lösungsmittel eingesetzt, die einerseits Quellmittel für das Aminogruppen tragende Polymere und andererseits Lösungsmittel für die Ausgangs- und Zwischenprodukte sind. Als bevorzugte Lösungsmittel für die Reaktionen seien beispielsweise Aceton und Cyclohexanon genannt. Temperatur und Zeit lassen sich für beide Teilschritte im weiten Bereich variieren. Im allgemeinen sind Temperaturen von 20 °C bis Rückflußtemperatur des Systems und Reaktionszeiten von 2 bis 25 Stunden ausreichend. Beide Parameter sind im wesentlichen von der Art und der Struktur des eingesetzten primären und/oder sekundären Aminogruppen tragenden Polymeren abhängig. Nach gleichem Reaktionsprinzip und Reaktionsbedingungen lassen sich Halogenkarbonsäureester mit Thiocyanaten zu entsprechenden Zwischenprodukten umsetzen und diese wiederum mit den Aminogruppen enthaltenden Polymeren.

Als bevorzugte Halogenkarbonsäureester seien beispielsweise Chlorameisensäuremethylester und Chloressigsäureäthylester genannt.

Die erfindungsgemäß hergestellten substituierten Thioharnstoffgruppen enthaltenden Polymeren besitzen ein großes Adsorptionsvermögen für Metalle, wie Quecksilber, Silber und Goldverbindungen. Darüber hinaus sind sie für die Adsorption weiterer Metallionen geeignet, wie beispielsweise die der Platinmetalle und des Zink.

Die erfindungsgemäß hergestellten Adsorbentien zeichnen sich durch ein hohes und selektives Adsorptionsvermögen für Quecksilber, selbst in stark sauren Lösungen, aus; ferner durch ihre hohe Adsorptionsgeschwindigkeit. Die erfindungsgemäß hergestellten Adsorbentien besitzen weiterhin den Vorteil, daß sie sich in anwendungstechnisch günstigen Kenngrößen herstellen lassen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Sulfierkolben, ausgestattet mit Thermometer, Rückflußkühler und Rührer, werden 1,2 mol KSCN in 600 ml Aceton gelöst, anschließend werden 1 mol Benzoylchlorid zugetropft und noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Danach werden 112 g eines makroporösen Anionenaustauschers mit Monomethylamingruppierungen in der Aminform zugesetzt und 10 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach Abkühlung wird das Harz vom Reaktionsmedium getrennt und mit Wasser ausgewaschen.

Die Analyse des Produktes liefert folgende Kennwerte:

basische Gesamtgewichtskapazität:	1,56 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Quecksilber:	5,17 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Silber:	1,44 mval/g
Elementaranalyse:	8,29 % Schwefel
	5,57 % Stickstoff

Beispiel 2

In einem Sulfierkolben gleicher Ausrüstung wie in Beispiel 1 werden wiederum 1,2 mol KSCN in 600 ml Aceton gelöst und 1 mol Benzoylchlorid zugetropft und 2 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt. Danach werden 135 g eines makroporösen Anionenaustauschers mit Äthylen-diamingruppierungen in der Aminform eingetragen und 8 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach Abkühlung wird das Harz abgetrennt und mit Aceton und nachfolgend mit Wasser ausgewaschen.

Die Analyse des Endproduktes liefert folgende Kennwerte:

basische Gesamtgewichtskapazität:	1,50 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Quecksilber:	6,07 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Silber:	3,21 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Kupfer:	2,70 mval/g
Elementaranalyse:	6,62 % Schwefel
	8,07 % Stickstoff

Beispiel 3

Nach dem gleichen Prinzip wie die Beispiele 1 und 2 wird auch Beispiel 3 ausgeführt. Zu dem Zwischenprodukt Benzoylisothiocyanat, hergestellt aus 1,2 mol KSCN und 1,2 mol Benzoylchlorid in 600 ml Aceton bei 50 °C und bei 8 Stunden Reaktionszeit, werden in der gleichen Reaktionslösung 135 g eines makroporösen schwachbasischen Anionenaustauschers mit primären Aminogruppierungen in der Aminform hinzugeführt und 15 Stunden bei 55 °C gerührt. Das Harz wird von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Aceton, Methanol und Wasser gewaschen.

Die Analyse des Endproduktes liefert folgende Kennwerte:

basische Gesamtgewichtskapazität:	1,75 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Quecksilber:	5,97 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Silber:	2,08 mval/g
Elementaranalyse:	4,43 % Schwefel
	6,36 % Stickstoff

Beispiel 4

In einem Sulfierkolben gleicher Ausrüstung wie in den Beispielen 1 und 2 werden 0,6 mol KSCN in 400 ml Aceton gelöst und 0,5 mol Acetylchlorid zugetropft und anschließend 2 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt. In dieser Mischung aus Reaktionsprodukt, Nebenprodukten und Lösungsmittel werden 45 g eines makroporösen Anionenaustauschers mit Monomethylgruppierungen in der freien Aminform eingetragen und noch 10 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach Abkühlung wird das Harz abgetrennt und mit Wasser nachgewaschen.

Die Analyse des Produktes liefert folgende Kennwerte:

basische Gesamtgewichtskapazität:	2,64 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Quecksilber:	5,54 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Kupfer:	2,46 mval/g
Elementaranalyse:	3,55 % Schwefel
	4,60 % Stickstoff

Beispiel 5

In einem Sulfierkolben gleicher Beschaffenheit wie in den vorhergehenden Beispielen werden 1 mol KSCN in 350 ml Aceton gelöst und 1 mol Chlorameisensäuremethylester zugetropft und die Reaktion 4 Stunden bei 40 °C und 2 Stunden bei 50 °C ausgeführt. In die Reaktionsmischung werden 100 g eines schwachbasischen Anionenaustauschers mit primären Aminogruppen in der Aminform eingetragen und 10 Stunden bei 50 °C gerührt, anschließend abgetrennt und nacheinander mit Aceton und Wasser gewaschen.

Die Analyse des Produktes liefert folgende Kennwerte:

basische Gesamtgewichtskapazität:	1,42 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Silber:	4,28 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Quecksilber:	6,17 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Kupfer:	2,66 mval/g
Elementaranalyse:	8,61 % Schwefel
	7,10 % Stickstoff

Beispiel 6

Nach gleichem Prinzip wie im Beispiel 5 werden 1 mol KSCN mit 1 mol Chloressigsäureäthylester umgesetzt und die Reaktion 8 Stunden bei 50 °C ausgeführt. In die enthaltene Reaktionsmischung werden 110 g des schwachbasischen Anionenaustauschers mit primären Aminogruppen eingetragen und bei 55 °C innerhalb von 15 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach Abtrennung wird mit Aceton und nachfolgend mit Wasser gewaschen.

Das Produkt liefert folgende Analysenwerte:

basische Gesamtgewichtskapazität:	1,28 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Silber:	0,60 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Kupfer:	0,56 mval/g
Gesamtgewichtskapazität-Quecksilber:	4,43 mval/g
Elementaranalyse:	5,36 % Schwefel
	8,82 % Stickstoff

245778 0

- 10 -

2312

Erfindungsanspruch

212256

Verfahren zur Herstellung von Schwermetalle bindenden Adsorbentien mit substituierten Thioharnstoffgruppierungen, dadurch gekennzeichnet, daß primäre und/oder sekundäre vernetzte aromatische polymere Amine auf der Basis von vernetzten gelartigen oder makroporösen aromatischen Polyvinylverbindungen mit direkt oder über Kohlenwasserstoffbrücken an den aromatischen Kern gebundenen Amingruppen mit dem Reaktionsprodukt aus einem Thiocyanat und einem organischen Säurehalogenid und/oder einem aliphatischen Halogencarbonsäureester umgesetzt werden.