

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225017

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

B 01 J 45/00

(22) Přihlášeno 29 05 81
(21) (PV 3992-81)

(40) Zveřejněno 25 03 83

(45) Vydáno 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

TOKAR OLDŘICH, NOVÁK JIŘÍ ing. CSc.,
MUSIL VÁCLAV, ÚSTÍ NAD LABEM, ŠTAMBERG JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

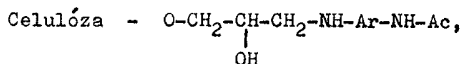
(54) Způsob přípravy sorbentů na bázi celulózy

Vynález se týká způsobu přípravy sorbentů na bázi celulózy s diazotovanými 3-N-amino-arylamino-2-hydroxypropylovými skupinami a následujícím zavedením výměnných funkčních skupin pomocí kopulace.

V současné době se projevuje snaha o získání chelatačních ionexů s co nejvyšším výkonem, který je dán co nejvyšší kapacitou a co nejvyšší výměnnou rychlostí. Kapacita celulózové jednotky ionexu je přímo závislá na koncentraci přítomných výměnných funkčních skupin. Rychlost výměny je silně ovlivňována aktivním povrchem ionexu a přístupností výměnných funkčních skupin.

Dosud používané deriváty celulózy s diazotovatelnými p-aminobenzylovými funkčními skupinami mají výměnnou kapacitu 0,15 až 0,20 mol g⁻¹, což je pro dnešní potřeby již malá kapacita.

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že mnohem vyšší výměnné kapacity lze dosáhnout způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na celulózu obsahující strukturní jednotky obecného vzorce:



kde

Ac je acetyl nebo formyl

225017

Ar je benzenové jádro případně substituované alkylem C_1 až C_4 , alkoxydem C_1 až C_4 , halogenem, nitroskupinou,

příčemž poloha skupiny $-HN-Ac$ může být v poloze 2, 3 nebo 4, nejdříve za stálého míchání působí vodným roztokem dusitanu sodného v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové při teplotě 0 až 10 °C po dobu 1 až 3 hodiny a po odsátí a promytí diazocelulózy ledovou vodou se tato postupně během 10 až 30 minut přidává do míchaného roztoku kopulačního činidla, které je schopno tvořit komplexy s kovy, ochlazeného na 0 až 10 °C a při stejné teplotě se reakční směs za míchání udržuje další 1 až 3 hodiny, načež se po dobu dalších 1 až 3 hodin míchá při 15 až 30 °C a nakonec se celulóza s funkčními skupinami odsaje a promyje.

Výhodou způsobu podle vynálezu je dosahování výměnné kapacity vyšší než 0,20 mol g^{-1} , což je dáno vyšší koncentrací funkčních skupin vázaných v celulózové jednotce. Další výhodou je vysoká výměnná rychlost, zejména při použití sférické celulózy.

Výchozí modifikovaná celulóza obsahující 3-N-aminoarylamino-2-hydroxypropylové skupiny se připravují reakcí primárního aromatického di-aminu, jehož jedna aminoskupina je chráněna acylovou skupinou, s 1-chlor-2,3-epoxy-propanem v prostředí organického rozpouštědla neomezeně mísitelného s vodou a s následující reakcí této surové reakční směsi se suspenzí celulózy a hydroxidu alkalického kovu v prostředí organického rozpouštědla nemísitelného s vodou.

Diazotace se provádí známými postupy dusitanem sodným v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové, při teplotě 0 až 10 °C.

Separace diazo-celulózy se provádí odfiltrováním reakční směsi a promytím diazo-celulózy ledovou vodou, aby nedošlo k jejímu rozkladu.

Jako kopulační činidla se používají ta kopulační činidla, která jsou schopna vytvořit komplexy s kovy. S výhodou se používají 8-hydroxychinolin, kyselina salicylová, kyselina sulfosalicylová, kyselina chromotropová, difenylthiokarbazon, 1-(2-pyridylazo)-2-naftol, 4-(2-pyridylazo)-resorcin. Kopulace se provádí známými postupy.

Konečný produkt se získá filtrací reakční směsi, nakonec se celulóza promyje rozpouštědlem vhodným pro příslušné kopulační činidlo.

P ř í k l a d 1

5,0 g celulózy, obsahující 1-(N-p-aminofenyl)-amino-2-hydroxypropylové skupiny v množství 0,796 mmol/g, se rozmíchá se 16,0 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové (1:1) a při teplotě 0 - 5 °C se diazotuje roztokem 1,1 g dusitanu sodného v 10 ml vody. Při stejné teplotě se míchá 2 hodiny. Potom se diazo-celulóza odsaje, promyje ledovou vodou dokud je filtrát kyselý. Důkladně odsátá diazo-celulóza se potom po částech přidává k roztoku obsahujícímu 1,10 g kyseliny salicylové a 0,42 g uhličitanu sodného ve 20 ml vody při teplotě 5 °C. Po přidání veškeré diazo-celulózy se při stejné teplotě míchá 2 hodiny a ještě další 2 hodiny při laboratorní teplotě. Získaný sorbent se promyje vodou do neutrální reakce filtrátu. Takto připravený ionex vykazuje kapacitu pro ionty Fe^{3+} 0,43 mmol/g při pH=2.

P ř í k l a d 2

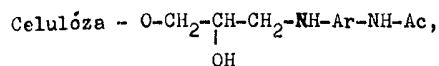
5,0 g celulózy, obsahující 1-(N-m-aminofenyl)-amino-2-hydroxypropylové skupiny v množství 0,785 mmol/g, se diazotuje jak uvedeno v příkladu 1.

Důkladně odsátá diazo-celulóza se potom po částech přidává k roztoku 1,15 g 8-hydroxychinolinu ve 20 ml ethylalkoholu při teplotě 5 až 10 °C. Po přidání veškeré diazo-celulózy se při stejné teplotě míchá 2 hodiny a potom další 3 hodiny při laboratorní teplotě. Získaný produkt se promyje ethylalkoholem dokud vytékající filtrát není bezbarvý.

Získaný ionex vykazuje výměnnou kapacitu pro ionty Fe^{3+} 0,351 mmol/g při pH= 4, pro ionty Zn^{2+} 0,320 mmol/g při pH=5 a pro ionty UO_2^{2+} 0,342 mmol/g při pH=7.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy sorbentů na bázi celulózy s diazotovanými 3-N-aminoarylamino-2-hydroxypropylovými skupinami, vyznačený tím, že se na celulózu obsahující strukturní jednotky obecného vzorce:



kde

Ac je acetyl nebo formyl,

Ar je benzenové jádro případně substituované alkylem C_1 až C_4 , alkoxykem C_1 až C_4 , halogenem, nitroskupinou,

příčemž poloha skupiny $-\text{NH}-\text{Ac}$ může být 2, 3 nebo 4, nejdříve za stálého míchání působí vodným roztokem dusitanu sodného v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové při teplotě 0 až 10 °C po dobu 1 až 3 hodin a po odsátí a promytí diazo-celulózy ledovou vodou se tato postupně během 10 až 30 minut přidává do míchaného roztoku kopulačního činidla, které je schopno tvořit komplexy s kovy, ochlazeného na 0 až 10 °C a při stejné teplotě se reakční směs za míchání udržuje další 1 až 3 hodiny, načež se po dobu dalších 1 až 3 hodin míchá při 15 až 30 °C a nakonec se celulóza s funkčními skupinami odsaje a promyje.