



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215 936

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 05 80
(21) PV 3207-80

(51) Int. Cl.³ B 01 J 43/00

(40) Zveřejněno 29 05 81
(45) Vydáno 01 10 84

(75) Lobačev Andrej Alexandrovič ing., Galickaja Natalie Borisovna ing., Lejkin
Autor vynálezu Jurij Aleksejevič ing., Gedgagov Eduard Izmajlovič ing., Nefedova Galina Za-
charovna ing., Stebeněva Irina Georgijevna ing., Lustgarten Elena Isakovna
ing., Paškov Arkadij Borisovič ing., Moskva, Moržochov Chamidbi Alijevič
ing., Nalčik, SU

(54) Způsob výroby polyamfolytů

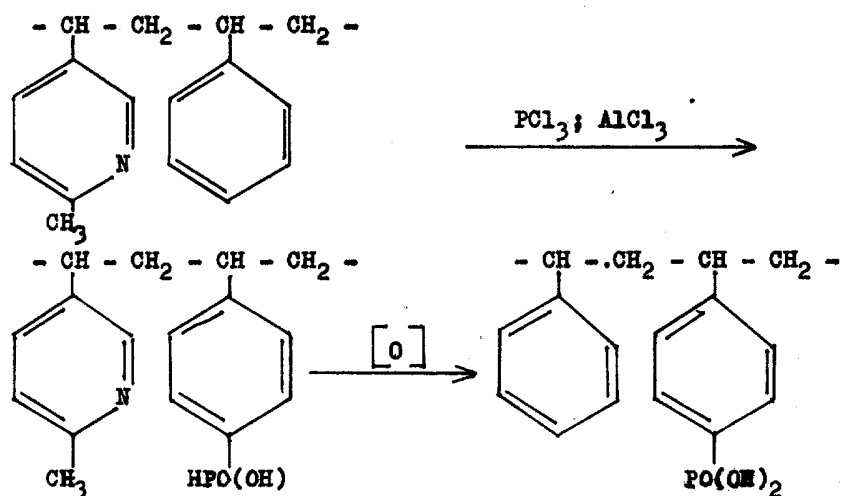
Tento vynález se týká selektivních
iontoměničů a zvláště způsobu výroby po-
lyamfolytů.

Polyamfolyty se vyrábějí reakcí vod-
ného roztoku formaldehydu a fosforanu
s aminovaným zesíťovaným chlormethylova-
ným kopolymerem styrenu.

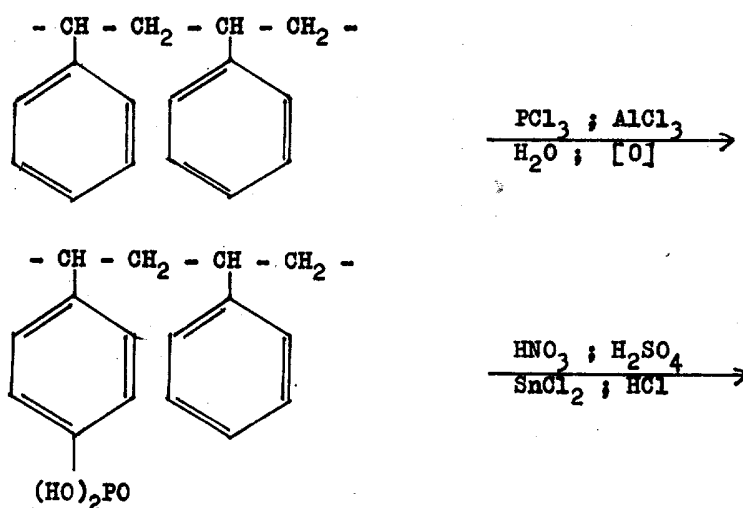
Tento vynález se týká selektivních iontoměničů a zvláště způsobu výroby polyamfolytů.

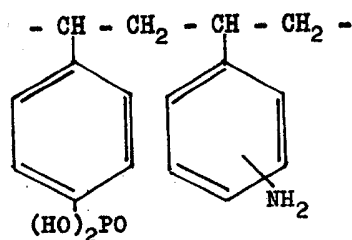
Polyamfolyty, které obsahují skupiny kyseliny α -aminofosfinové se mohou používat k selektivnímu oddělování kationtů a aniontů těžkých a neželezných kovů, jako wolframu, z technických roztoků a kalů v hydrometalurgii, například při sulfitovém loužení wolframomolybdenových koncentrátů, barevných kovů, galvanických roztoků a mořské vody.

Je známo několik postupů pro výrobu polyamfolytů obsahujících dusík a fosfor. Podle jednoho ze známých postupů se provádí kopolymerace vinylového monomeru obsahujícího funkční skupiny jednoho typu nebo kopolymerace monomeru obsahujícího funkční skupiny tohoto typu s jiným reaktivním monomermem a zesíťujícím prostředkem, například divinylbenzenem, aby se zavedly funkční skupiny jiného typu, které jsou schopné polymeranalogických reakcí, podle tohoto schématu:



Jiný známý způsob spočívá ve víceetapové syntéze, při které se funkční skupiny zavádějí v průběhu syntézy do různých polymerních řetězců například takto:



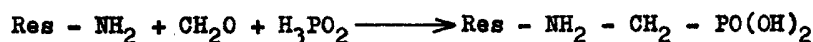


Kromě toho je znám způsob výroby polyamfolytů, který spočívá v postupných polymer-analogických přeměnách funkčních skupin pro výrobu dané struktury nebo v zavedení poly-funkční skupiny do polymeru ve formě reaktivních komplexonů nebo jejich derivátů s následujícím jejich převedením na polymerní komplexon.

K nevýhodám prvního a druhého ze shora uvedených postupů je nutné přičíst potíže spojené s výrobou iontoměniče, který má takřka stechiometrický poměr skupin toho i onoho typu a nerovnoměrné rozdělení funkčních skupin jak v řetězci polymeru, tak také v objemu granulí iontoměniče, což vede k tomu, že se snižuje využití provozních vlastností skupin a sice kapacity iontoměniče, pevnosti komplexů sorbovaných kovů a selektivity sorpce.

Získají-li se polyamfolyty třetím popsaným způsobem, tak se dosáhnou uspokojující hodnoty vlastností. Když se výchozí produkty nechají úplně reagovat ve všech stupních syntézy, nedochází k vedlejším reakcím a počet stupňů polymeranalogických přeměn je minimální.

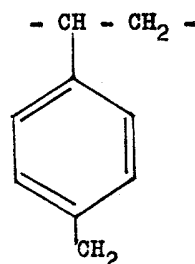
Je rovněž znám způsob výroby polyamfolytů, který spočívá v tom, že se použije chlor-methylovaný kopolymer styrenu a divinylbenzenu, zesíťovaný pomocí různých zesíťovacích prostředků. Způsob spočívá ve vzájemném působení uvedeného kopolymeru a kyseliny fosforové ve vodném roztoku formaldehydu podle rovnice



kde

Res

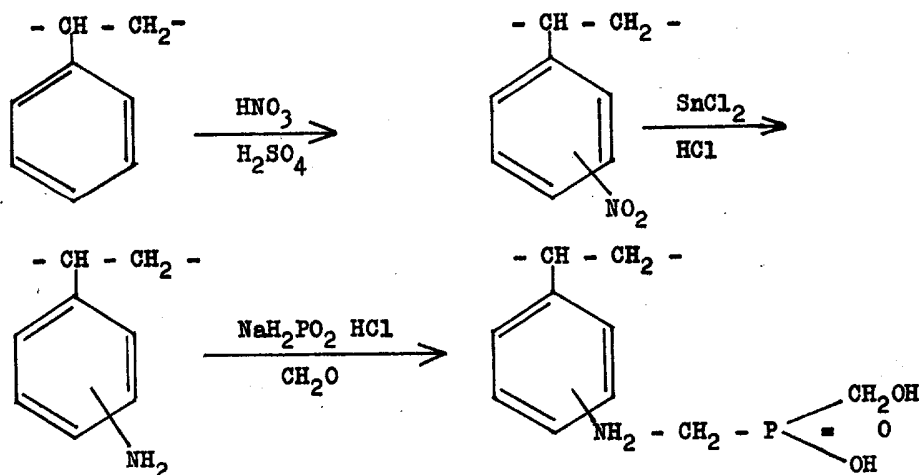
znamená



při teplotě 80 až 100 °C.

Přitom se získá polyamfolyt se skupinami kyseliny α -aminofosfinové, ale kyselina fosforová se oxiduje spontánně vzduchem a dochází také k disproporcionaci kyseliny fosforové na fosfin a kyselinu orthofosforečnou. W^{IV} - kapacita získaného sorbentu činí 100 mg/g při hodnotě pH 3 v přítomnosti indierentního elektrolytu siřičitanu sodného v koncentraci 50 g na litr.

Je známé také použití aminopolystyrenu získaného redukcí nitropolystyrenu zesíťovaného divinylbenzenem, který se podrobí reakci se směsí vodného roztoku formaldehydu a fosforanu sodného v kyselém prostředí, jak vyjadřuje reakční schéma:



Při výrobě výchozího aniontoměniče se v tomto případě nitruje kopolymer styrenu s divinylbenzenem a potom se redukuje chloridem cínatým v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové. Nitrační reakci v prvním stupni provázejí vedlejší reakce a dochází ke vzniku karboxyskupin a fenolů v produktu, stejně jako k oxidačnímu odbourání polymeru. Všechno toto vede ke snížení využitelných vlastností iontoměniče. Pozorování ukázalo, že aminoskupina v získaném polyamfolytu je konjugovaná s aromatickým jádrem, v důsledku toho je málo zásadická a proto má snížený sklon k tvorbě komplexních sloučenin.

Účelem tohoto vynálezu je odstranit uvedené nevýhody.

Úkolem předloženého vynálezu je vyvinout způsob výroby polyamfolytů se strukturou, která zajistí vedle vysoké schopnosti sorpce pro wolframanové ionty dobrou desorpční schopnost polyamfolytu.

Tento úkol je vyřešen tím, že se polyamfolyt vyrábí reakcí aminovaného chlormethylovaného zesíťovaného kopolymeru styrenu, obsahujícího primární nebo sekundární aminoskupiny, s vodným roztokem formaldehydu a sloučeninou fosforu v kyselém prostředí, přičemž se při způsobu podle vynálezu jako sloučeniny fosforu používá fosforanu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy.

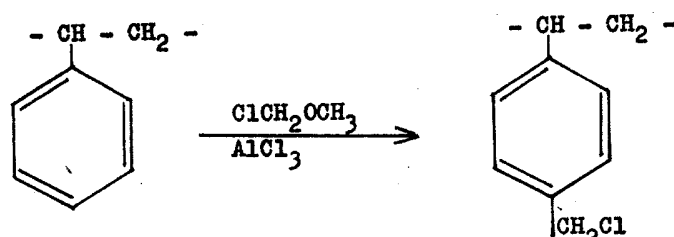
Díky navrženému postupu je možné dosáhnout vysoké kapacity sorpce wolframu, která je mezi 500 a 900 mg/g v širokém rozmezí koncentrace vodíkových iontů.

Vysoké kinetické vlastnosti polyamfolytu vyráběného navrženým způsobem (nejvyšší sorpce ze statických podmínek se dosahuje během 3 až 5 hodin) mohou zvýšit výkonnost sorpčních zařízení. Přítomný vynález umožňuje úplnou desorpci wolframanových iontů z polyamfolytu (zbytková kapacita činí 0,5 až 0,7 %), přičemž desorpce se provádí slabým roztokem amoniaku.

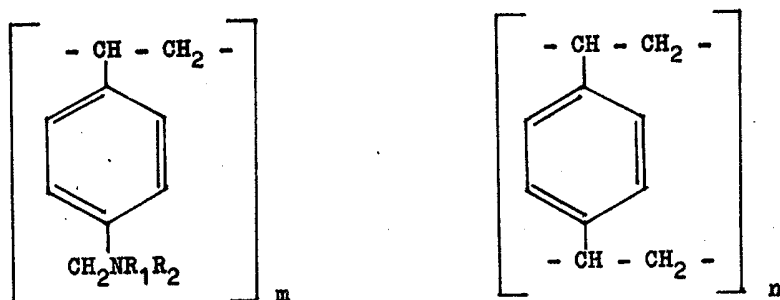
Další cíle a přednosti navrženého vynálezu jsou zřejmé z následujícího obšírného popisu způsobu výroby polyamfolytů a z příkladů provedení tohoto postupu.

Způsob provádění podle vynálezu je založen na použití průmyslově vyráběných iontoměničů o nízké bazicitě, které mají vhodné fyzikálně chemické a provozní vlastnosti a jsou tvořeny například alifatickými aminy nebo amoniakem aminovanými a polyaminy zesíťovanými chlormethylovanými kopolymeru styrenu. Pro výrobu uvedených iontoměničů se používá technologie syntézy iontoměničových látek známé pro suspenzní kopolymeraci kopolymeru styrenu s divinylbenzenem, diisopropenylbenzenem nebo divinylpyridinem, diethylenglykoldimethakry-

látem, přičemž se získá trojrozměrný zesíťovaný kopolymer ve formě kuličkových granulí, které jsou netavitelné a nerozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech. Potom se kopolymer podrobí chlormethylaci:



a poté aminaci primárním nebo sekundárním alifatickým aminem nebo polyaminem:



kde

součet m a n činí 100 % objemových,

n je 2 až 30 % objemových,

R_1 znamená vodík,

R_2 znamená vodík, $-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$,

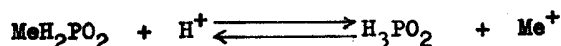
ve kterém n znamená 2 nebo 6, nebo

R_1 a R_2 mají shodný význam a znamenají $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-$ / $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$,

ve kterém m je rovno 0, 1 nebo 2.

Způsob podle vynálezu spočívá v reakci výše uvedeného iontoměníče o nízké bazicitě s vodným roztokem formaldehydu s fosforanem, která se provádí v kyselém prostředí, například v kyselině chlorovodíkové.

Je navrženo, aby se používaly takové fosforany, jako je fosforan sodný, fosforan draselný a fosforan barnatý. V přítomnosti minerální kyseliny se v roztoku jmenované soli upraví rovnováha



co umožňuje vyrobit kyselinu fosfornou potřebnou pro reakci bezprostředně v reakční směsi.

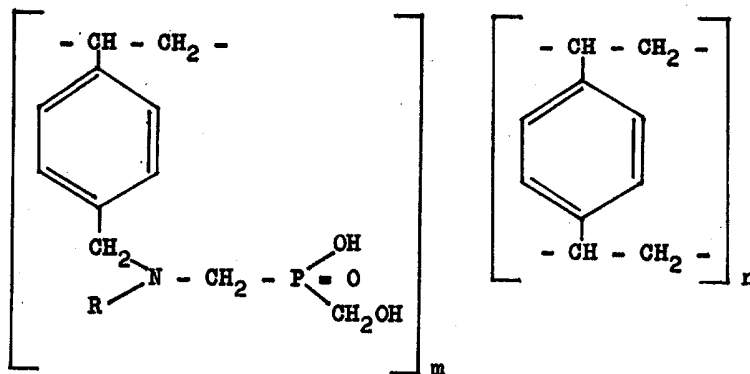
Pro reakci se doporučuje použít 35 až 37% vodného roztoku technického formaldehydu. Může se také použít paraformaldehydu vzorce $(\text{CH}_2\text{O})_x$, který se rozkládá v kyselém prostředí při zahřívání za vzniku formaldehydu.

Reakce uvedeného iontoměníče o nízké bazicitě s vodným roztokem formaldehydu a fosforanem se provádí v kyselém prostředí (při hodnotě pH pod 3), které se dosahuje přidáním libovolné minerální kyseliny, jako kyseliny sírové, kyseliny chlorovodíkové, kyseliny dusičné a kyseliny fosforečné.

Reakční teplota obvykle nepřestoupí 100 °C, pokud se přidává formalin. Reakční teplo-

ta může být však až 140 °C, v případě použití vysokovroucího organického rozpouštědla a paraformaldehydu.

Funkční skupinu vyrobeného polyamfolytu obecně vyjadřuje vzorec



kde

R znamená vodík, alkyl, $-(CH_2)_2OH$ nebo $-(CH_2)_2NH/m(CH_2)_2NH_2$,
ve kterém m je rovno 0, 1 nebo 2.

Polární hydroxymethylovou skupinou vázanou na atom fosforu se zvýší kyselost kyseliny fosforité a také rozmezí pH, ve kterém polyamfolyt může tvořit komplexní sloučeniny. Díky uvedené polární skupině stoupá hydrofilnost polymeru, co usnadňuje vstup vody do granulí iontoměniče společně s látkami v ní rozpustnými a zlepšuje se sorpční a desorpční kinetika.

Struktura sloučenin vyrobených způsobem podle vynálezu se určí pomocí elementární analýzy, na základě acidobazických vlastností a metodami IČ - spektroskopie.

Příklad 1

Do baňky opatřené míchadlem a zpětným chladičem se vnese 80 g (0,5 mol) chlormethylovaného kopolymeru styrenu a divinylbenzenu, provede se aminace ethylendiaminem a potom se přilije 1500 ml 37% vodného roztoku formaldehydu. Poté se ke směsi přidají 2 moly fosforanu vápenatého a 2 moly koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Po jedno- až dvouhodinovém míchání se reakční směs zahřeje na teplotu mezi 90 a 95 °C a při ní se udržuje 15 hodin.

Syntetizovaný polyamfolyt se promývá vodou až do slabě kyselé reakce, potom 3% alkalickým roztokem, opět vodou a 3% roztokem kyseliny chlorovodíkové a znovu vodou až do vymizení iontů chloru. Obsah fosforu činí 7,1 %.

WO_3^{-2} -kapacita je mezi 450 a 500 mg/g, Cu^{+2} -kapacita činí 60 mg/g. Desorpce roztokem amoniaku (3 objemy na 1 objem polyamfolytu) proběhne z 96 %. Zbytková kapacita je rovna 0,5 %.

Příklad 2

Do baňky opatřené míchadlem a zpětným chladičem se vnese 2,4 g (0,01 mol) polyvinylbenzylaminu, získaného aminací makroporézního chlormethylovaného kopolymeru styrenu a divinylbenzenu urotropinem a 20 ml 37% vodného roztoku formaldehydu a potom 5,6 g (0,06 mol)

fosfornanu sodného a 0,06 mol koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs se zahřeje na 90 °C a při této teplotě udržuje 20 hodin. Získaný polyamfolyt se promyje jako je popsáno v příkladě 1.

Obsah fosforu v získaném polyamfolitu je 10,2 %, WO_3^{-2} kapacita 800 mg/g a zbytková kapacita 0,6 %.

Příklad 3

Do banky opatřené míchadlem a zpětným chladičem se vnese 350 ml 37% vodného roztoku formaldehydu, 0,3 mol fosfornanu barnatého a 0,3 mol koncentrované kyseliny chlorovodíkové a potom 12,5 g (0,05 mol) chlormethylovaného kopolymeru styrenu a diethylenglykoldimethakrylátu aminovaného monoethanolaminem.

Reakční směs se míchá 1 až 2 hodiny bez zahřívání a potom se zahřeje na 90 až 95 °C a na této teplotě udržuje 15 hodin.

Získaný polyamfolyt se promyje jak je popsáno v příkladě 1.

Obsah fosforu v získaném produktu činí 6,8 %, WO_3^{-2} -kapacita 420 mg/g a zbytková kapacita 0,7 %.

Příklad 4

Do banky opatřené míchadlem a zpětným chladičem se vnese 50 g chlormethylovaného kopolymeru styrenu a diisopropenylbenzenu aminovaného ethylendiaminem a potom 1500 ml 37% vodného roztoku formaldehydu. Reakční směs se udržuje 15 hodin při teplotě místnosti. Po uplynutí uvedené doby se ke směsi přidá 176 g fosfornanu sodného a okyselí až na hodnotu pH 3. Reakční směs se udržuje při teplotě místnosti za míchání, poté se zahřeje na 90 °C a na této teplotě udržuje 15 hodin. Získaný polyamfolyt se postupně promyje vodou až do slabě kyselé reakce, 5% roztokem kyseliny sírové a opět vodou. Obsah fosforu v získaném produktu činí 7,1 %, WO_3^{-2} -kapacita 450 mg/g při hodnotě pH 5,2 a 900 mg/g při hodnotě pH 6,0.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby polyamfolytů reakcí vodného roztoku formaldehydu a sloučeniny fosforu s aminovanými zesíťovanými chlormethylovanými kopolymery styrenu, které obsahují primární nebo sekundární aminoskupiny, v kyselém prostředí, vyznačující se tím, že se jako sloučeniny fosforu použije fosfornanu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy.