



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230322
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 02 07 82
(21) (PV 5068-82)

(40) Zveřejněno **25 11 83**

(45) Vydáno 15 10 86

(51) Int. Cl.³
B 01 J 20/26
C 08 L 1/02

(75)

Autor vynálezu

ŠTAMBERK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA (ČSSR),
DAUTZENBERG HORST dr., LOTH FRITZ dr., TELTOW (NDR),
BENEŠ MILAN ing. CSc., PRAHA (ČSSR), KUHN MANFRED dr.,
BERLÍN (NDR)

(54) Kompozitní komplexující sorbent na celulóзовé bázi

1

Vynález se týká kompozitních sorbentů na celulóзовé bázi, které obsahují komplexující funkční skupiny a používají se jako sorbenty pro těžké kovy.

Je znám velký počet komplexujících sorbentů na bázi syntetických polymerů i biopolymerů, lišících se navzájem chemickou i fyzikální strukturou, typem skeletu i funkčních skupin a porézni strukturou. Mezi nimi jsou hlavně sorbenty na bázi syntetických polymerů, například na styrenové nebo akrylové bázi, s nejrůznějšími komplexujícími skupinami, například také se skupinami odvozenými od oligomerních polyethylenpolyaminů, jako od ethylendiaminu, diethylentriaminu, triethylentetraminu nebo tetraethylpentaminu, nebo se skupinami obsahujícími derivát imidazolu.

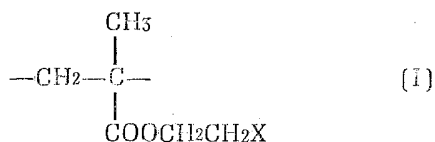
Sorbenty pro vodná prostředí mají být přiměřeně hydrofilní nebo alespoň dostatečně porézní, aby nebyly ztěžovány interakce mezi funkčními skupinami a sorbáty. Ionexové pryskyřice s disociovanými výměnnými skupinami a vhodným stupněm zesítění těmito požadavkům vyhovují, zvláště ionexy se silně kyselými a silně bazickými výměnnými skupinami. Naproti tomu ionexy se slabě disociovanými skupinami ve vodě málo bobtnají a sorpční pochody na nich

2

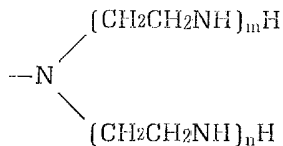
probíhají jen pomalu. K této skupině se přiřazují také sorbenty obsahující chelatující skupiny, které jsou často ve své funkci nepříznivě ovlivněny nedostatečnou hydrofilností a nízkou porozitou. Na druhé straně jsou známy chelatující sorbenty na bázi celulózy a jiných polysacharidů, které díky hydrofilní struktuře materiálu umožňují snadný přístup kovových iontů ke komplexujícím funkčním skupinám a vykazují rychlé interakce. Tyto materiály se však dají obsadit jen omezeným množstvím chelatujících funkčních skupin, takže vykazují jen malé sorpční kapacity.

Předložený vynález popisuje sorbent, který netrpí nedostatky obou vyjmenovaných skupin a jehož vlastnosti představují technicky významný kompromis mezi nimi; totiž při zachování značných sorpčních kapacit jsou komplexující skupiny ještě dostatečně snadno přístupné.

Předmětem vynálezu je kompozitní komplexující sorbent na celulóзовé bázi, sestávajícího ze sférických částic o průměru od 0,02 do 2 mm. z vysoce porézní regenerované celulózy, jejíž póry jsou zčásti vyplněny zesítěným polymerem, obsahujícím komplexující strukturní jednotky

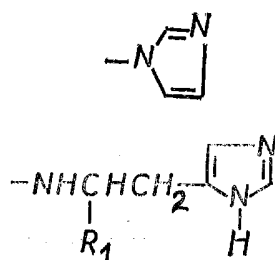


kde X je



když m je 1, 2, 3,
n je 0, 1, 2,
m + n ≤ 3,

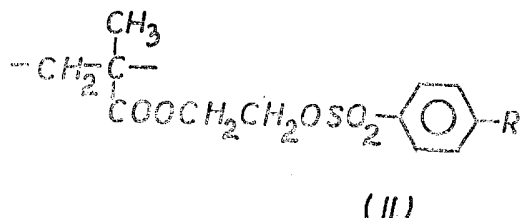
nebo je X



R₁ je —H, —COOH, —COOR₂

R₂ je n-alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku.

Výroba kompozitního sorbentu na celuló-
zové bázi spočívá v tom, že na polymerní
kompozit na celulózové bázi sférického tva-
ru, obsahující syntetický polymer se struk-
turními jednotkami



kde R je H, CH₃

se působí látkami typu XH, kde X má stejný
význam jako dříve, případně v přítomnosti
vhodných rozpouštědel jako dioxanu nebo
tetrahydrofuranu nebo i v nižších alifatic-
kých alkoholech jako je methanol, ethanol,
isopropylalkohol, butanol nebo i ve vodě,
v molárním poměru 1 až 10 na strukturní
jednotku reaktivního polymeru za teplot 50
až 120 °C po dobu 1 až 10 hodin, načež se
produkt promyje ethanolom a vodou.

Struktura kompozitního sorbentu se od-
vzuje od účelné kombinace obou složek,
z nichž sestává.

Základem je sférický porézní nosič na bá-
zi regenerované celulózy. Svou chemickou
povahou je výrazně hydrofilní, jak odpovídá
funkci celulózy v živé přírodě. Má optimální
vnější tvar pro sorbenty, neboť jeho jednot-

livé částice jsou pravidelně kulovité. Je vy-
soce porézní, před uvedením syntetické po-
lymerní složky se pohybuje celkový objem
pórů v rozsahu od 60 do 90 % a rozměry
individuálních pórů od 10 do 1000 nm.

Druhou složkou kompozitního sorbentu je
zesíťovaný polymethakrylový ester se struk-
turními jednotkami (I), s nízkou hydrofil-
ností, bobtnající jen v takové oblasti pH,
kde jsou jeho funkční skupiny disociovány.
Jinde odbobtnává, čímž se ztěžuje přístup
k funkčním skupinám uvnitř hmoty. Jeho
účinnost je závislá na akcesibilním povrchu,
čemuž vyhovuje struktura kompozitního
sorbentu podle vynálezu. Aktivní polymerní
složka je totiž dispergována v porézní rege-
nerované celulóze do vysokého stupně, tak-
že individuální částice dispergované fáze
mají koloidní rozměry. Za takových podmí-
nek je akcesibilní povrch velký. Póry celu-
lózového nosiče jsou vyplněny aktivní po-
lymerní složkou jen zčásti, takže zbývá do-
statek volného prostoru pro difúzi interagu-
jících složek k výměnným skupinám. Struk-
tura kompozitního sorbentu kombinuje vý-
hodným způsobem hydrofilizační působení
celulózy se sorpční aktivitou syntetického
polymeru. Celulózový nosič kromě toho
zpevňuje sorpční systém a zvyšuje jeho ob-
jemovou stabilitu.

K výrobě nových kompozitních sorbentů
se používají hladce probíhající polymerana-
logické přeměny mezi reaktivním polymeth-
akrylovým esterem se strukturními jed-
notkami (II) a komplexujícími sloučeninami
typu XH. Výchozím materiálem je kompo-
zit sférické porézní regenerované celulózy,
obsahující 10 až 40 % reaktivního polymeru
se strukturními jednotkami (II). Reaktivní
kompozit se případně přebobtná v organickém
rozpouštědle, které solvatuje obě jeho
složky, jako jsou například dioxan nebo tetra-
hydrofuran, nebo nižší alifatické alkoholy
jako methanol, ethanol, isopropylalkohol,
butanol. Do reakční směsi se přidá komple-
xující sloučenina XH a po reakci se vedlejší
reakční produkty odstraní důkladným pro-
mytím rozpouštědly. Kompozitní sorbent se
přechovává ve zbobtnalém stavu, nebo se
vysuší za teplot pod 100 °C, případně za
vakua.

Kompozitní sorbenty na celulózové bázi
podle vynálezu se hodí k izolaci a separaci
těžkých kovů, například mědi, niklu, ko-
baltu, uranu apod.

Předložený vynález se blíže vysvětluje
příklady:

Příklad 1

Sférický celulózový kompozit připravený
podle čs. autorského osvědčení č. 230 321:
(0,5 g), obsahující 31,5 % zesíťovaného poly-
[ethylenglykolmethakrylátoluensulfonátu]
se nabobtnal promícháváním s 5 ml dioxanu
po dobu 30 minut. Bylo přidáno 0,335 g di-

ethylentriaminu a reakční směs zahřívána 8 hodin na vodní lázni na 90 °C. Produkt byl odfiltrován a promyt od vedlejších produktů přebytečným ethanolem. Jeho sorpční kapacita byla 18 mg Cu/g odstředěného vzorku při obsahu 3,9 % dusíku v sušině.

Příklady 2 až 5

Sférický celulózový kompozit připravený podle čs. autorského osvědčení č. 230 321 obsahující 27,8 % zesíleného poly(ethylen-glykolmethakrylátoluen-sulfonátu) v sušině byl bez sušení promyt přebytečným ethano-

lem a dioxanem, odstředěn a pro jednotlivé pokusy navažován po 1 g do baněk. 10 g diethylentriaminu bylo doplněno 1,4-dioxanem na 100 ml a 5 ml tohoto roztoku bylo přidáno k naváženému kompozitu. Reakční směs pak byla zahřívána na 90 °C po různou dobu pod zpětným chladičem, pak ochlazena na teplotu místnosti a promyta po 100 ml ethanolu, vody, 0,1 M NaOH a konečně vodou do neutrální reakce. Produkty byly odstředěny, zváženy, vysušeny, zváženy a v sušině stanoven dusík. V tabulce 1 jsou uvedeny reakční doby v jednotlivých pokusech, bobtnavosti a obsahy dusíku v produktech.

Tabulka 1

Příklad	Doba reakce h	Bobtnavost g H ₂ O/g sušiny	Obsah N %
2	0,5	2,6	1,7
3	1	2,2	2,1
4	2	2,2	2,2
5	4	2,7	2,0

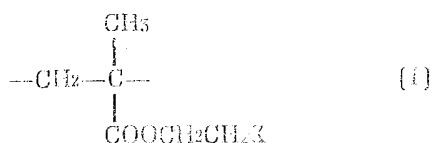
Příklad 6

Sférický celulózový kompozit jako v příkladu 2 až 5 nasycený 1,4-dioxanem a odstředěný (1 g) byl smíchán s roztokem 0,5 gramu ethylendiaminu v 0,5 ml dioxanu a

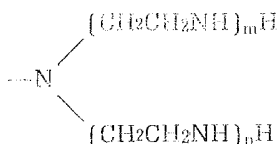
v baňce zahříván pod zpětným chladičem 8 hodin na 90 °C. Reakční směs byla chlazená na teplotu místnosti a zpracována jako v příkladu 2 až 5. Hmotnostní bobtnavost byla 1,7 g H₂O/g sušiny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kompozitní komplexující sorbent na celulózové bázi, vyznačený tím, že sestává ze sférických částic o průměru 0,02 do 2 milimetrů z vysoce porézní regenerované celulózy, jejíž póry jsou z části vyplněny zesíleným polymerem obsahujícím komplexující strukturní jednotky

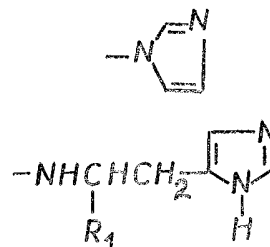


kde X je



když m je 1, 2, 3,
n je 0, 1, 2,
m + n ≤ 3,

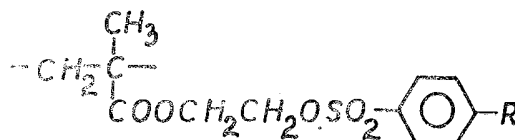
nebo je X



R₁ je --H, --COOH, --COOR₂

R₂ je n-alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku.

2. Způsob výroby kompozitního komplexujícího sorbentu na celulózové bázi podle bodu 1, vyznačený tím, že na polymerní kompozit na celulózové bázi sférického tvaru, obsahující syntetický polymer se strukturními jednotkami



(II)

kde R je H, CH₃
se působí látkami typu XH, kde X má stejný význam jako dříve, případně v přítomnosti vhodných rozpouštědel jako dioxanu nebo tetrahydrofuranu nebo i v nižších alifatických alkoholech jako je methanol, ethanol, isopro-

pylalkohol, butanol nebo i ve vodě, v molárním poměru 1 až 10 na strukturní jednotku reaktivního polymeru za teplot 50 až 120 stupňů Celsia po dobu 1 až 10 hodin, načež se produkt promyje ethanolem a vodou.