



Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1569 78

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 8/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) AP C 08 F/ 2268 856
31) P3001856.5

(22) 08.01.81
(32) 19.01.80

(44) 06.10.82
(33) DE

- 71) siehe (73)
72) HELLER, HAROLD, DR.; DE; LANGE, PETER-MICHAEL, DR.; DE; MARTINOLA, FRIEDRICH, DR.; AT;
73) BAYERN AG, LEVERKUSEN; DE;
74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

54) ANIONENAUSTAUSCHER, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

57) Die Erfindung betrifft Anionenaustauscher, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung, vorzugsweise in der Wasseraufbereitungstechnik. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Anionenaustauschern mit einer wesentlich verbesserten nutzbaren Kapazität für schwache Säuren, Erfindungsgemäß werden Anionenaustauscher auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamide zur Verfügung gestellt, die sowohl schwachbasische Aminogruppen als auch quaternäre Ammoniumgruppen aufweisen. Insbesondere beträgt der Anteil an quaternären Ammoniumgruppen 10 bis 80 %, vorzugsweise 15 bis 65 % der gesamten basischen Gruppen des Anionenaustauschers. Für die Herstellung werden die schwach basischen Aminogruppen in Anionenaustauschern auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamide nach an sich bekannten Verfahren partiell quaterniert.

Berlin, den 4. 5. 1981

58 472/12

AP 008F/226 885/6

Anionenaustauscher, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Anionenaustauscher auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamider, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher werden insbesondere angewandt in der Wasseraufbereitungstechnik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Wasseraufbereitungstechnik werden zur Adsorption schwacher Säuren, besonders der Kieselsäure und ihrer Salze, bislang starkbasische Anionenaustauscher eingesetzt, d. h. Anionenaustauscher, die praktisch ausschließlich quaternäre Ammoniumgruppen enthalten. Die Leistung dieser Anionenaustauscher wird durch ihre Nutzbare Kapazität (NK) gekennzeichnet, d. h. durch ihr Adsorptionsvermögen für Kieselsäure unter Praxisbedingungen. Die Nutzbare Kapazität der Anionenaustauscher wird in erster Linie durch ihren Gehalt an starkbasischen Gruppen pro Volumeneinheit und ihre Regenerierbarkeit nach der Beladung bestimmt. Daneben sind für die Leistung der Anionenaustauscharze unter Praxisbedingungen die Konzentrationen und Mengenverhältnisse der im Wasser gelösten Stoffe (Ionen), die sogenannte Wasserzusammensetzung, bestimmend, ferner auch die angewendete Verfahrenstechnik (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1977, Band 13, Seiten 315 - 330). Dies gilt sowohl für die Nutzbare Kapazität der starkbasischen Anionenaustauscher vom Polystyrol-Typ, die heute noch weit- aus am häufigsten

für die Entfernung der schwachen Säuren eingesetzt werden, wie auch für die weniger gebräuchlichen starkbasischen Anionenaustauscher auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacrylamide (Polyacrylamid-Typ).

- 5 Die Nutzbare Kapazität dieser bekannten starkbasischen Anionenaustauscher mit ausschließlich quartären Ammoniumgruppen für schwache Säuren ist aber technisch unbefriedigend. Man hat deshalb versucht, diese unbefriedigende Leistung durch eine verbesserte Verfahrenstechnik
- 10 auszugleichen. Dies erfordert aber einen höheren technischen Aufwand (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 1c.).

- Außerdem hat man zur Adsorption schwacher Säuren teilquaternierte Anionenaustauscher vom
- 15 Polystyrol-Typ vorgeschlagen (s. z.B. DE-OS 28 02 642). Diese teilquaternierten Anionenaustauscher vom Polystyrol-Typ enthalten sowohl starkbasische, d.h. quartäre Ammoniumgruppen, als auch schwachbasische, tertiäre Aminogruppen. Diese teilquaternierten
- 20 Anionenaustauscher vom Polystyrol-Typ weisen zwar gegenüber den bekannten starkbasischen Anionenaustauschern unter vergleichbaren Bedingungen oftmals höhere Nutzbare Kapazitäten und eine bessere Ausnutzung des Regeneriermittels auf; trotzdem haben sie aber nicht
- 25 zu einer allgemeinen Leistungsverbesserung geführt und daher bislang keine breite Anwendung in der Wasseraufbereitungstechnik gefunden. Bei der Entsäuerung von Wässern, die vorwiegend schwache Säuren enthalten (z.B. bei ihrer Verwendung in Kombination mit stark-

226885 6

58 472/12

- 3 -

sauren Kationenaustauschern und schwachbasischen Anionenaustauschern) weisen sie sogar noch niedrigere Nutzbare Kapazitäten als die vollquaternierten starkbasischen Anionenaustauscher auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Anionenaustauschern mit einer wesentlich verbesserten Nutzbaren Kapazität für schwache Säuren, deren Nutzbare Kapazität auch bei der Entsäuerung von Wässern, die ausschließlich schwache Säuren enthalten, wesentlich höher ist als die von vollquaternierten starkbasischen Anionenaustauschern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen gewissen Teil der Aminogruppen in schwachbasischen Anionenaustauschern auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamide zu quaternieren.

Die Erfindung betrifft daher Anionenaustauscher auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamide, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie sowohl schwachbasische Amino- als auch quartäre Ammoniumgruppen aufweisen.

Besonders bewährt haben sich solche Anionenaustauscher auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamide, in denen der Anteil der quartären Ammoniumgruppen 10 bis 80 %, vorzugsweise 15 bis 65 % der im Anionenaustauscher enthaltenen basischen Gruppen beträgt.

Die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher weisen unter Praxisbedingungen ein sehr viel größeres Adsorptionsvermögen für schwache Säuren, insbesondere für Kieselsäure, auf als die bekannten voll-quaternierten und

teilquaternierten Anionenaustauscher. Unter schwachen Säuren, die von den erfindungsgemäßen Anionenaustauschern gebunden werden, sind sowohl schwache anorganische Säuren wie Kieselsäure und Kohlensäure als auch organische Säuren wie Carbonsäuren, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, ferner Phenole und Huminsäuren zu verstehen.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher leichter und vollständiger regenerierbar als die bekannten Anionenaustauscher. Auch aus dem Wasser aufgenommene organische Stoffe werden beim Regenerieren mit Natronlauge leichter und praktisch vollständig wieder abgegeben, so daß keine Verschmutzung der Anionenaustauscher durch diese Stoffe eintritt.

Bei der Entsäuerung von Wässern, die ausschließlich schwache Säuren enthalten, ist die nutzbare Kapazität der erfindungsgemäßen Anionenaustauscher wesentlich größer als die der bekannten starkbasischen Anionenaustauscher.

Bei Vergleichsversuchen mit entbastem und entgastem Wasser wiesen die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher um bis zu 150 % höhere Werte der nutzbaren Kapazität auf als die starkbasischen, vollständig quaternierten Anionenaustauscher vom Polystyrol- und Polyacrylamid-Typ und um bis zu 50 % höhere nutzbare Kapazitäten als die teilquaternierten Anionenaustauscher vom Polystyrol-Typ. Mit der Erhöhung der nutzbaren Kapazität

ist außerdem ein drastischer Rückgang des Regeneriermittelbedarfs (Natronlauge) verbunden von etwa 250 % der Theorie für vollständig quaternierte Anionenaustauschharze, über etwa 150 % für teilquaternierte Anionenaustauschharze vom Polystyrol-Typ auf 105 bis 110 % der Theorie für die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher.

Eine Erhöhung der Nutzbaren Kapazität und Abnahme des Regeneriermittelbedarfs tritt aber nicht nur bei der Entsäuerung von entbastem und entgastem Wasser ein, sondern auch bei der Entsäuerung von lediglich entbastem Wasser und bei Wasser, das nur schwache Säuren enthält.

Die vorstehend beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Anionenaustauscher sind deshalb so überraschend, weil bekannt ist, daß sowohl die vollständig quaternierten starkbasischen als auch die schwachbasischen, tertiäre Aminogruppen enthaltenden Anionenaustauscher vom Polyacrylamid-Typ keine wesentlich größere Nutzbare Kapazität aufweisen als die vergleichbaren Anionenaustauscher vom Polystyrol-Typ.

Die vorstehend genannten vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Anionenaustauscher sind auch unabhängig von dem Ionenaustauschverfahren, in dem sie eingesetzt werden, z.B. ob sie in Gleichstrom- oder Gegenstromverfahren eingesetzt werden. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Anionenaustauscher vom Poly-

acrylamid-Typ in Entsalzungsanlagen bietet folgende wirtschaftlichen Vorteile: Die höhere Nutzbare Kapazität ermöglicht bei vergleichbarer Leistung der Anlagen Einsparungen an der Harzmenge und gleichzeitig an der Apparatur. Darüber hinaus werden infolge des geringeren Regeniermittelbedarfes wesentliche Kostenersparnisse erzielt. Die Nutzbare Kapazität der erfindungsgemäßen Anionenaustauscher ist außerdem weitgehend unabhängig von der spezifischen Belastung.

5

10 Auch in dieser Hinsicht unterscheiden sie sich vorteilhaft von den bekannten Anionenaustauschern. Gegenüber den bekannten, vollständig quaternierten starkbasischen Anionenaustauschern besitzen sie ferner den Vorzug, daß sie bei der Beladung bzw. bei der Regenerierung

15 praktisch keine Volumenänderung zeigen, dies ist strömungstechnisch von Vorteil, außerdem wird die osmotisch-mechanische Belastung der Austauscherkörner im Betrieb in vorteilhafter Weise herabgesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Anionenaustauscher kann nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in der US-PS 26 75 359 beschriebenen Verfahren durchgeführt werden. Nach diesem Verfahren werden vernetzte Acrylsäureester- bzw. Methacrylsäureesterharze durch Aminolyse mit Polyaminen, die mindestens

20

25 eine primäre Aminogruppe enthalten, in Harze vom Polyacrylamid-Typ überführt. Derartige Polyacrylamidharze enthalten je nach der Art des verwendeten Polyamins und der Reaktionsführung primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen. Sie stellen schwachbasische

226885 6

58 472/12

- 7 -

Anionenaustauschharze dar. Durch erschöpfende Quaternierung mit Alkylierungsmitteln wie Methylchlorid werden daraus starkbasische Anionenaustauscher mit quaternären Ammoniumgruppen hergestellt. Starkbasische Anionenaustauscher vom Polyacrylamid-Typ mit makroporöser Struktur werden in der US-PS 37 91 866 beschrieben. In der GB-PS 11 13 149 ist die Herstellung unter Verwendung bestimmter Vernetzungsmittel hergestellter gelförmiger und makroporöser Anionenaustauscher auf Basis vernetzter Polyacrylsäureamide beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Anionenaustauscher verläuft über 3 Stufen. In der ersten Stufe wird ein perlförmiges, vernetztes (Meth-)Acrylsäureesterharz in bekannter Weise durch Mischpolymerisation eines niederen Acrylsäure- oder Methacrylsäurealkylesters mit mindestens einem Vernetzungsmittel hergestellt. Besonders geeignete Ester sind der Acrylsäuremethyl- und Ethylester. Geeignete Vernetzungsmittel sind z. B. Divinylbenzol, Divinylnaphthalin, Divinyltoluol, Divinyl-*n*-aphthalin, Divinylethylbenzol, N,N'-Methylen-diacrylamid, N,N'-Methylendimethacrylamid, N,N'-Ethylendiacylamid, Trivinylbenzol, Trivinyl-*n*-aphthalin, Polyvinylether von Polyolen wie Ethylenglykol, Glycerin, Pentaerithrit, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens zwei Allylgruppierungen wie Hexadien-(1,5), Dimethylhexadien-(1,5), Octadien-(1,7), Trivinylcyclohexan. Besonders bewährt haben sich als Vernetzungsmittel

Divinylbenzol und Mischungen aus Divinylbenzol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei Allylgruppierungen oder Polyol-polyvinylethern. Divinylbenzol wird vorteilhaft in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, 5 besagte aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Polyol-polyvinylether vorteilhaft in einer Menge von 2 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eingesetzt.

Die vernetzten (Meth)Acrylsäureesterharze können als 10 gelförmige oder makroporöse Harze hergestellt werden. Makroporöse Harze werden erhalten, wenn die Perpolymerisation, z.B. in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, durchgeführt wird, in denen sich die Monomeren lösen, das Polymerisat aber unlöslich und 15 nicht bzw. kaum quellbar ist. Solche organischen Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Ether, Ketone, Trialkylamine, Nitroverbindungen. Sie werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 100 Gew.-%, 20 bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die Mischpolymerisation wird gewöhnlich nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren in Gegenwart eines radikalischen Initiators wie Benzoylperoxid oder einer 25 Azoverbindung, beispielsweise Azo-bis-isobutyronitril, im Temperaturbereich von 20-120°C und unter Verwendung üblicher Suspensionsstabilisatoren ausgeführt.

226885 6

58 472/12

- 9 -

In der 2. Reaktionsstufe wird das Esterharz mit Polyaminen, die mindestens eine primäre Aminogruppe enthalten, aminolysiert. Als geeignete Amine seien genannt: Polyalkylenpolyamine wie Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Oxyethyl-diethylentriamin, N-Aminoethylmorpholin, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N-Dimethylpropylendiamin-(1,3), N,N-Diethylpropylendiamin-(1,3). N,N-Dimethylpropylendiamin-(1,3) hat sich als besonders geeignet erwiesen.

In der 3. Reaktionsstufe werden die Aminogruppen des gebildeten N-aminoalkylierten Poly-(meth)acrylamidharzes mit geeigneten Alkylierungsmitteln partiell quaterniert. Hierfür können bekannte Alkylierungsmittel, wie Dialkylsulfate, Alkylenoxide, Halogenhydrine, Epihalohydrine und vor allem Alkylhalogenide wie Methyl-, Ethyl- oder Propylchlorid angewandt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiele 1 - 5

Je 1000 ml des schwachbasischen Anionenaustauschers
(Gehalt an tertiären Aminogruppen: 1,69 Mol/l), dessen
Herstellung nachstehend beschrieben ist, werden in 1 l
5 vollentsalztem Wasser suspendiert. Nach Zugabe äquimolarer
Mengen Natronlauge (bezogen auf das einzuleitende Methyl-
chlorid) zu den einzelnen Austauscherproben wird in die
Suspensionen bei Raumtemperatur Methylchlorid einge-
leitet. Anschließend werden die einzelnen Reaktions-
10 gemische durch Zugabe von Salzsäure angesäuert, bis
die Suspensionen einen pH-Wert von 2 aufweisen. Auf
diese Weise werden die teilquaternierten Anionenaus-
tauscher vollständig in ihre Salzform überführt. Nach
dem Abtrennen der Anionenaustauscher von ihren Reak-
15 tionslösungen werden sie im Filterrohr mit je 5 l
vollentsalztem Wasser ausgewaschen.

In der nachstehenden Tabelle 1 sind die für die einzel-
nen Ansätze verwendeten Mengen an Methylchlorid, die
für das Einleiten des Methylchlorids angewendete
20 Zeit, die Einsatzmengen an Natronlauge, die Ausbeuten
an teilquaternierten Anionenaustauscharzen, der
Gesamtgehalt an starkbasischen und schwachbasischen
Gruppen in mmol/ml Austauscher (Totalkapazität: TK),
der Gehalt an starkbasischen Gruppen in mmol/ml und
25 in % der TK (Gehalt an starkbasischen Gruppen in %
der TK = Quaternierungsgrad) sowie die Volumenänderung

in % bei der Regenerierung der mit Salzsäure beladenen Austauscher durch Natronlauge (5 %ig) zusammengestellt.

Der verwendete schwachbasische Anionenaustauscher war wie folgt erhalten worden.

- 5 a) Herstellung des makroporösen Acrylsäureester-Perl-polymerisates

In einer Mischung aus 4007 g Acrylsäuremethylester, 358 g technischem Divinylbenzol (Gehalt an reinem Divinylbenzol: 62,8 Gew.-%; Rest Ethylstyrol) und 138 g Octadien-(1,7) wurden 225 g Isododecan und 30 g Dibenzoylperoxid (75 %ig) gelöst. Die Mischung wurde anschließend in eine wäßrige Lösung von 6,75 g Methylcellulose und 0,225 g Natriumnitrit in 4500 g Wasser eingerührt und zunächst 5 Stunden bei 65°C, anschließend 2 Stunden bei 90°C perlpolymerisiert.

Ausbeute: 4297 g Perlpolymerisat (trocken);
Korndurchmesser: 0,1 bis 1,0 mm.

- 20 b) Aminolyse des makroporösen Acrylsäureester-Perl-polymerisates

25 250 g des gemäß a) erhaltenen Perlpolymerisates wurden mit 1200 g N,N-Dimethyl-propylendiamin-(1,3) 5 Stunden auf 195 bis 200°C erhitzt. Der gebildete makroporöse, schwachbasische Anionenaustauscher wurde anschließend vom überschüssigen Amin abgetrennt und im Filterrohr mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen.

Ausbeute: 1250 ml Anionenaustauscher;
Gehalt an schwach basischen Gruppen: 1,69 mmol/l.

Tabelle 1

Bei- spiel	Methyl- chlorid [g]	Einleitungs- zeit [h]	NaOH [g]	Ausbeute [ml]	TK [mmol/ml]	starkbasische Gruppen [mmol/ml]	[% d. TK]	Volumenänderung bei Regenerie- rung [%]
1	10,5	3	8,3	1.240	1,36	0,14	10	- 10
2	21	6	16,6	1.240	1,36	0,25	18	- 3
3	34	9	26,9	1.250	1,35	0,49	36	+ 2
4	57	16	45,1	1.255	1,34	0,79	59	+ 9
5	72,5	20	57,4	1.255	1,35	1,0	74	+ 11

¹²
~~13~~ - 226885 6

Beispiel 6

1 l eines gelförmigen, schwachbasischen Anionenaustauschers (Gehalt an tertiären Aminogruppen 1,88 mol/l), hergestellt durch Aminolyse von 250 g eines Acrylsäureester-Perlpolymersitates aus Acrylsäureethylester, 5 % Divinylbenzol und 3 % 1,2,4-Trivinylcyclohexan mit 1 200 g N,N-Dimethylpropylendiamin-(1,3) gemäß Beispiel 1b wird unter den in Beispiel 1 bis 5 beschriebenen Bedingungen mit 38 g Methylchlorid partiell quaterniert.

Ausbeute: 1,22 l Anionenaustauscher;

Gehalt an starkbasischen Gruppen: 0,54 mmol/ml = 33 %
der TK;

Gehalt an schwachbasischen Gruppen: 1,09 mmol/ml;

15 Volumenänderung bei der Regenerierung mit Natronlauge: keine.

Beispiel 7

1 l eines makroporösen, schwach basischen Anionenaustauschers (Gehalt an tertiären Aminogruppen 1,35 mol/l), hergestellt durch Aminolyse von 250 g eines Acrylsäureesterharzes, das durch Perlpolymerisation von 2 001 g Acrylsäuremethylester, 181,5 g technischem Divinylbenzol (Divinylbenzolgehalt: 62,1 %) und 67,5 g Hexadien-(1,5) in Gegenwart von 450 g Isododecan gewonnen worden war, mit 1 500 g N,N-Diethylpropylendiamin-(1,3) gemäß Beispiel 1b wird unter den in Beispiel 1 bis 5 beschriebenen Bedingungen mit 36,6 g Ethylchlorid partiell quaterniert.

Ausbeute: 1,3 l Anionenaustauscher;
Gehalt an starkbasischen Gruppen: 0,39 mmol/ml =
35 % der TK;
Gehalt an schwachbasischen Gruppen: 0,72 mmol/ml;
5 Volumenzunahme bei Regenerierung mit Natronlauge: 2 %.

Beispiel 8

1 l eines makroporösen, schwachbasischen Anionenaustauschers (Gehalt an tertiären Aminogruppen 1,85 mol/l), hergestellt durch Aminolyse von 250 g eines Acrylsäure-
10 methylesterharzes, das durch Perlpolymerisation von 3 890 g Acrylsäuremethylester und 610 g technischem Divinylbenzol (Divinylbenzoylgehalt: 59 %) in Gegenwart von 450 g Testbenzin gewonnen worden war, mit
1 200 g N,N-Dimethylpropylendiamin-(1,3) gemäß Beispiel 1b wird in 1 l vollentsalztem Wasser suspendiert
15 und nach Zusatz von 30 g NaOH (als 45 %ige wäßrige Lösung) unter den in Beispiel 1 bis 5 beschriebenen Bedingungen mit 37,5 g Methylchlorid quaterniert.
Ausbeute: 1,220 l Anionenaustauscher;
20 Gehalt an starkbasischen Gruppen: 0,5 mmol/ml =
33 % der TK;
Gehalt an schwachbasischen Gruppen: 1,0 mmol/ml;
Volumenzunahme bei Regenerierung mit Natronlauge: 1 %.

Beispiel 9

25 210 ml eines makroporösen, schwachbasischen Anionenaustauschers (Gehalt an tertiären Aminogruppen 1,76 mol/l), hergestellt durch Aminolyse von 86 g eines

Methacrylsäureesterharzes, das durch Perlpolymerisation von 889,5 g Methacrylsäuremethylester, 80,5 g technischem Divinylbenzol (Divinylbenzoylgehalt: 62 %) und 30 g Octadien-(1,7) in Gegenwart von 100 g Isododecan gewonnen worden war, mit 415 g N,N'-Dimethylpropylen-
5 diamin-(1,3) bei 245°C in 10 Stunden, werden in 200 ml vollentsalztem Wasser suspendiert und nach Zusatz von 20 g Methylchlorid in 20 Stunden bei 40°C partiell quaterniert. Die Aufarbeitung erfolgte wie in
10 Beispiel 1 bis 5 beschrieben.

Ausbeute: 315 ml Anionenaustauscher;

Gehalt an starkbasischen Gruppen: 0,32 mmol/ml =
30 % der TK;

Gehalt an schwachbasischen Gruppen: 0,74 mmol/ml;

15 Volumenzunahme bei Regenerierung mit Natronlauge: 2 %.

Vergleichsbeispiele A bis E

Herstellung von Anionenaustauschern vom Polystyrol-Typ mit starkbasischen quaternären Ammoniumgruppen und schwachbasischen tertiären Aminogruppen.

20 Proben eines handelsüblichen, makroporösen schwachbasischen Anionenaustauschers mit tertiären Aminogruppen, hergestellt nach den Angaben der DE-PS 24 18 976 aus einem mit 6 % Divinylbenzol vernetzten und unter Zusatz von 70 % Isododecan porös gemachten
25 Styrol-Perlpolymerisates, wurden unter den in Beispiel 1 bis 5 beschriebenen Bedingungen mit Methylchlorid partiell quaterniert. Dabei wurde jeweils ein 10 %iger Überschuß an Methylchlorid, bezogen auf den gewünschten Quaternierungsgrad, angewendet.

- ¹⁶/₁₇ - 226885 6

Der Gehalt an starkbasischen Gruppen in mmol/ml der teilquaternierten Anionenaustauscher und in % ihres gesamten Gehaltes an starkbasischen und schwachbasischen Gruppen (% der Totalkapazität TK) betrug:

5	Vergleichsbeispiel	starkbasische Gruppen	
		[mmol/ml]	[% der TK]
	A	0,23	17
	B	0,31	23
	C	0,48	35
	D	0,78	58
	E	1,29	97

Beispiel 10

Je 1 l der in den Beispielen 1 bis 5 und den Vergleichsbeispielen A bis E beschriebenen Anionenaustauscher werden im Filterrohr (Innendurchmesser 55 mm) mehrfach mit entbastem und entgastem Leitungswasser bei einer spezifischen Belastung von 20 l Wasser pro 1 Harz je Stunde bis zum Kieselsäuredurchbruch (0,1 mg/l SiO₂ im Filterablauf) beladen und anschließend mit 40 g NaOH (als 4 %ige wäßrige Lösung) bei 20°C im Gegenstrom bei einer spezifischen Belastung von 2 l pro 1 Harz je Stunde regeneriert.

Analysenwerte des entbastem und entgastem Wassers:

starke Säuren (gesamt): 7 mmol/l

schwache Säuren (gesamt): 0,5 mmol/l

20 Kieselsäure (als SiO₂): 7 mg/l

-¹⁷/₁₈-226885 6

In Tabelle 2 sind die für die einzelnen Anionenaustauscher erhaltenen Werte für Nutzbare Kapazität (NK) und Regeneriermittelausnutzung (Regeneriermittelmenge in mol-% der NK) aufgeführt. Bei den angegebenen Werten
5 handelt es sich um Mittelwerte aus mindestens 3 Filterläufen.

Tabelle 2

Anionen- austauscher	starkbasische Gruppen [mol/l]	[% d. TK]	NK [mol/l]	Regeneriermittel- menge [Mol-% der NK]
-------------------------	-------------------------------------	-----------	---------------	--

Beispiel

1	0,14	10	0,67	149
2	0,25	18	0,92	109
3	0,49	36	0,95	105
4	0,79	59	0,76	132
5	1,0	74	0,66	152

Beispiel

A	0,23	17	0,63	159
B	0,31	23	0,62	161
C	0,48	35	0,60	167
D	0,78	58	0,57	175
E	1,29	97	0,38	263

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Nutzbare Kapazität (NK) der erfindungsgemäßen Austauscher vom Polya-
10 crylamid-Typ stets größer ist als die vergleichbarer

Austauscher vom Polystyrol-Typ. (Vergleichbar sind Austausch-
er, deren Gehalt an starkbasischen Gruppen etwa
gleich groß ist).

Die höchsten NK-Werte weisen die erfindungsgemäßen
5 Anionenaustauscher auf, deren Gehalt an starkbasi-
scher Gruppen im Bereich von 15 bis 65 % der Gesamt-
kapazität (TK) liegt (vgl. Beispiele 2 und 3). Diese
Werte liegen um etwa 50 % über den NK-Werten der ver-
gleichbaren Anionenaustauscher A und C vom Polystyrol-
10 Typ und um nahezu 150 % über dem NK-Wert eines praxis-
üblichen, makroporösen, starkbasischen Anionenau-
tauschharzes (Vergleichsbeispiel E).

Darüber hinaus geht aus Tabelle 2 hervor, daß die Aus-
nutzung der angewandten Regeneriermittelmenge bei den
15 erfindungsgemäßen Anionenaustauschern vom Polyacrylamid-
Typ wesentlich besser ist als bei den Vergleichsharzen
vom Polystyrol-Typ: Bei den erfindungsgemäßen Anionen-
austauschern mit den höchsten NK-Werten, Beispiele 2
und 3, betrug der Regeneriermittelüberschuß unter den
20 Versuchsbedingungen nur 9 bzw. 5 %, bezogen auf die
gefundene Nutzbare Kapazität, bei den besten Ver-
gleichsharzen dagegen etwa 60 %.

Beispiel 11

Unter den in Beispiel 10 beschriebenen Bedingungen wer-
25 den je 1 l des in Beispiel 3 und des in Vergleichsbei-
spiel C beschriebenen Anionenaustauschers mehrfach im
Gegenstrom beladen und regeneriert. Die Beladungen werden
mit drei verschiedenen Wässern durchgeführt; und zwar

1. mit entbastem und entgastem Wasser (Leitungswasser, das durch Behandlung mit einem stark sauren Kationenaustauscher entbast und durch Überleiten über einen Kohlendioxidrieseler entgast worden war); Gehalt des
5 Wassers an schwachen Säuren (Kohlensäure + Kieselsäure): 7 Mol-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an schwachen und starken Säuren;
2. mit entbastem Wasser (Leitungswasser, das durch Be-
handeln mit einem starksauren Kationenaustauscher ent-
10 bast worden war); Gehalt an schwachen Säuren (Kohlensäure + Kieselsäure): 31 Mol-%, bezogen auf den Gesamtgehalt (an schwachen und starken) Säuren;
3. mit entsalztem Wasser (Leitungswasser, das durch
Behandeln mit starksauren und schwachbasischen
15 Ionenaustauschern entsalzt worden war); Gehalt an schwachen Säuren: 100 Mol-%.

In Tabelle 3 sind die bei Verwendung der verschiedenen
Wässer für die beiden Anionenaustauscher erhaltenen
Werte für die Nutzbare Kapazität (NK) und die Regene-
20 riermittelausnutzung (Regeneriermittelmenge in Mol-%
der NK) zusammengestellt. Bei den angegebenen Werten
handelt es sich um Mittelwerte aus mindestens 3 Filter-
läufen.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, weist der erfindungsgemäße Anionenaustauscher vom Polyacrylamid-Typ nach Beispiel 3 für alle Wässer wesentlich höhere NK-Werte auf als der Anionenaustauscher vom Polystyrol-Typ (Vergleichsbeispiel C). Bei Wässern mit einem Gehalt an schwachen Säuren von 7 bzw. 31 Mol-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an starken und schwachen Säuren werden um etwa 60 % höhere NK-Werte gefunden; enthielt das Wasser nur Kohlensäure und Kieselsäure (Anteil der schwachen Säuren = 100 Mol-%), so sind die NK-Werte des erfindungsgemäßen Anionenaustauscharzes um etwa 150 % höher als die des Vergleichsharzes.

Weiter geht aus Tabelle 3 hervor, daß auch die Ausnutzung der angewandten Regeneriermittelmenge in allen drei Fällen bei dem erfindungsgemäßen Anionenaustauscharz wesentlich besser ist als bei dem Vergleichsharz vom Polystyrol-Typ. So beträgt der Regeneriermittelüberschuß bei dem Anionenaustauscher gemäß Beispiel 3 je nach den Versuchsbedingungen 5 bis 37 %, bezogen auf den gefundenen NK-Wert, bei dem Vergleichsharz C 67 bis 230 %.

Beispiel 12

Je 1 l der in Beispiel 3 und den Vergleichsbeispielen C und E beschriebenen Anionenaustauscher werden im Filterrohr (Innendurchmesser 55 mm) mehrfach mit entbastem und entgastem Leitungswasser bei einer spezifischen Belastung von 20 l Wasser pro l Harz je Stunde bis zum Kieselsäuredurchbruch (0,1 mg/l SiO₂ im Filterablauf) beladen und anschließend mit 80 g NaOH (als 4 %ige wäßrige

Lösung) bei 20°C im Gleichstrom bei einer spezifischen Belastung von 5 l pro l Harz je Stunde regeneriert. Gehalt des entbasten und entgasten Wasser an schwachen Säuren 7 Mol-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an schwachen und starken Säuren.

In Tabelle 4 sind die für die einzelnen Anionenaustauscher erhaltenen Werte für Nutzbare Kapazität (NK) und Regenerierungsmittelausnutzung (Regeneriermittelmenge in Mol-% der NK) aufgeführt. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte aus mindestens 3 Filterläufen.

Tabelle 4

Anionen- austauscher	starkbasische Gruppen		NK [mol/l]	Regeneriermittel- menge [Mol-% der NK]
	[mol/l]	[% d. TK]		
Beispiel 3	0,49	36	0,96	208
Beispiel C	0,48	35	0,68	294
Beispiel E	1,29	97	0,45	444

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher auch bei der konventionellen Gleichstrom-Verfahrensweise deutliche Vorteile bezüglich nutzbarer Kapazität (NK) und Regeneriermittelverbrauch bieten. Bei einem um 30 bzw. 50 % verringerten Regeneriermittelverbrauch weisen sie eine um 30 bzw. 50 % gesteigerte Nutzbare Kapazität auf.

Beispiel 13

Je 1 l der in Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel E beschriebenen Anionenaustauscherharze werden in eine Glassäule (Innendurchmesser: 70 mm) eingespült und mit 5 100 g NaOH (als 4 %-ige wässrige Lösung) regeneriert. Der Regeneriermittelüberschuß wird mit 4 l entsalztem Wasser ausgewaschen.

Die so vorbereiteten Anionenaustauscher werden bei einer spezifischen Belastung von 10 l Lösung pro Liter Harz und 10 je Stunde mit einer wässrigen Essigsäure-Lösung, die im Liter 900 mg (=15 mMol) Essigsäure enthält, beladen, bis die Konzentration der Essigsäure im Filterablauf auf 90 mg/l, d.h. auf 10 % der Essigsäure-Konzentration der ursprünglichen Lösung angestiegen ist.

15 Bis zu diesem Durchbruchpunkt wurden durch die Harze folgende Mengen an Lösung filtriert bzw. folgende Mengen an Essigsäure aufgenommen:

	Anionenaustauscher gemäß	
	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel E
Liter Lösung	69,9	36,9
Essigsäure [g]	62,9	33,2
Nutzbare Kapazität [mol/l Harz]	1,048	0,553

Bis zur etwa 93 %-igen Beladung der beiden Harze betrug der Restgehalt an Essigsäure im Filterablauf weniger als 20 3 mg/l.

Beispiel 14

In 3 Glassäulen a_1 , b_1 , c_1 werden je 1 l des in
Beispiel 3 beschriebenen Anionenaustauscherharzes und in
3 Glassäulen a_2 , b_2 , c_2 je 1 l des in Vergleichsbeispiel E
5 beschriebenen Anionenaustauscherharzes eingespült (Innen-
durchmesser der Glassäulen: 70 mm). Jede der mit 1 l Harz
gefüllten Säulen wird mit 100 g NaOH (als 4 %-ige wässrige
Lösung) regeneriert. Der Regeneriermittel-Überschuß wird
aus jeder Säule mit jeweils 4 l entsalztem Wasser ausge-
10 waschen.

Die so vorbereiteten Anionenaustauscher werden bei einer
spezifischen Belastung von 10 l Lösung je 1 Harz und je
Stunde mit den nachstehend beschriebenen wässrigen Lösungen
(Arbeitsrichtung: von oben nach unten) beladen, bis die
15 Leitfähigkeit im Filterablauf auf 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ angestiegen ist.
Gemessen wird die Menge an Lösung, die bis zu diesem Durch-
bruchspunkt durch jede der Säulen filtriert werden kann.
Aus dieser Menge ergibt sich die nutzbare Kapazität des in
der Säule befindlichen Anionenaustauschers.

20 Zum Beladen wurden folgende Lösungen verwendet:

- A zum Beladen der Säulen a_1 und a_2 eine wässrige Essig-
säurelösung, Gehalt an H-Ionen: 14,6 mMol/l; Leit-
fähigkeit: 185 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- B in den Säulen b_1 und b_2 eine wässrige Benzoesäure-
25 Lösung (Gehalt an H-Ionen: 14,95 mMol/l; Leitfähigkeit:
290 $\mu\text{S}/\text{cm}$);
- C zum Beladen der Säulen c_1 und c_2 eine wässrige, durch
vorhergehende Behandlung mit einem Kationenaustauscher
entbaste Melasse-Lösung (Gehalt an H-Ionen: 15,2 mMol/l;
30 Leitfähigkeit: 1760 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Extinktion E (bei 420 nm;
Schichtdicke: 10 cm) = 8,4).

In der nachstehenden Tabelle 5 sind die Mengen an Lösung, die durch die einzelnen Säulen bis zum Durchbruchpunkt filtriert werden konnten und die aus diesen Lösungsmengen errechneten nutzbaren Kapazitäten der Anionenaustauscher
5 zusammengestellt (bei den angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte aus 5 aufeinanderfolgenden Arbeitszyklen (Arbeitszyklus: Beladen, Regenerieren, Auswaschen)).

Tabelle 5

	A Säule		B Säule		C Säule	
	a ₁	a ₂	b ₁	b ₂	c ₁	c ₂
Liter Lösung	72	52	68	42	48	30
Nutzbare Kapazität [mol/l Harz]	1,05	0,76	1,02	0,63	0,73	0,46
Entfärbung der Lösung [%]	-	-	-	-	97	96

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauschern auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamide, gekennzeichnet dadurch, daß man die schwachbasischen Aminogruppen in Anionenaustauschern auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamide nach an sich bekannten Verfahren mit bekannten 1 bis 3 C-Atome aufweisenden Alkylierungsmitteln partiell quaterniert.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man 10 bis 80 % der schwachbasischen Aminogruppen in den Anionenaustauschern auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamide nach an sich bekannten Verfahren quaterniert.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man 15 bis 65 % der schwachbasischen Aminogruppen in den Anionenaustauschern auf Basis vernetzter N-alkylierter Polyacryl- oder Polymethacrylamide nach an sich bekannten Verfahren quaterniert.