



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225016

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 29 05 81
(21) (PV 3991-81)

(40) Zveřejněno 25 03 83

(45) Vydáno 15 02 86

(51) Int. Cl.³

B 01 J 45/00

(75)
Autor vynálezu

TOKAR OLDŘICH, NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem

(54) Chelatační sorbent kovů na bázi celulózy

Vynález se týká chelatačních sorbentů kovů na bázi celulózy vhodných pro zachycování kovů.

V přírodě mají významnou roli velmi citlivé chemické reakce se vznikem komplexů, které jsou umožněny existencí mnoha mimořádně specifických adsorpčních procesů. Již dnes lze říci, že přes určité omezení nyní dosažitelných specifit existují přesto vysokohodnotné cheláty tvořící iontovýměnné pryskyřice, jejichž všeobecná selektivita vůči komplexotvorným kovům je tak citlivě odstupňována, že toto odstupňování lze snadno využít ke specifické adsorpci kovů.

Cizí ionty často ruší při mnohých analytických i technologických postupech. Nežádoucí kationty lze odstranit průchodem roztoku kolonou katexy ve vodíkové formě nebo ve formě jiného iontu, který neruší. Takto lze snadno např. odstranit kationty vápenaté, železité a hlinité, které ruší při stanovení fosforečnanů. Podobně lze odstranit anionty pomocí anexů. Ionexové pryskyřice lze využít k úplnému a rychlému odstranění takových iontů, jejichž zabarvení, chuť, pach nebo jedovatost jsou při mnoha procesech nebo četných výrobcích nežádoucí.

Tak zvané chelatační pryskyřice se používají k odstraňování stop těžkých kovů z různých výrobků a při čišťování těžkých kovů. Ionexy tohoto typu lze odstranit např. stopy železa, mědi nebo zinku z koncentrovaných roztoků solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Jejich mimořádná selektivita umožňuje navzájem oddělit i velmi příbuzné složky, např. nikl od kobaltu a měď od niklu. Těžké kovy se snadno eluují minerální kyselinou.

Chelatačních ionexů byla připravena celá řada. Většina dosud připravených sorbentů neměla však takové vlastnosti, které by umožnily jejich výhodné použití při přípravě čistých

látek jako standardů, při separacích i dělení kovových iontů. Největším nedostatkem dosavadních materiálů je nízká výměnná kapacita, nízká porozita a hydrofilita, což ovlivňuje negativně rychlost ustavování výměnné rovnováhy. Některé selektivní měniče iontů nejsou dostatečně chemicky stabilní a jejich fyzikální charakter způsobuje potíže při jejich používání v kolonách, jako jsou špatný průtok kapalného média sloupcem sorbentu, vysoká tlaková ztráta ionexové vrstvy a podobně.

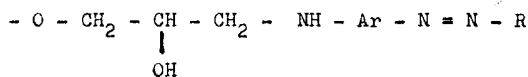
Iontovými deriváty celulózy se získají reakcí volných hydroxylových skupin celulózy s funkčními skupinami, majícími buď zásadité, nebo kyselé vlastnosti. Celulózový skelet se skládá téměř výhradně z jednotek anhydroglukózy spojených etherovou vazbou mezi uhlíkovými atomy v poloze 1,4. Výměnné skupiny jsou vázány na povrchu i ve hmotě celulózového skeletu etherovými nebo esterovými vazbami na alkoholové skupiny anhydroglukózových kruhů.

Ionexové materiály mohou mít tvar tyčinek, vláken nebo sférických částic. Rozměry materiálů mohou být různé podle způsobu použití. Ve většině případů je výhodnější sférický tvar celulózy. Shluky unávodíkových řetězců s oblastmi větší nebo menší orientace bývají náhodně orientovány podél os vláken nebo tyčinek. Uvnitř mezi těmito oblastmi, které jsou stabilizovány a zesíťovány vodíkovými můstky, leží otevřené prostory s velkým rozmezím průměru a s dostupnými iontově výměnnými skupinami. Výměnné výkony nejsou příliš velké.

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

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

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že výše uvedené nedostatky odstraňuje chelatační sorbent kovů na bázi celulózy, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje 1 až 50 % hydroxylových skupin výchozí celulózy nahrazených strukturními jednotkami obecného vzorce:



kde

R je nakopulovaná sloučenina schopná tvorby komplexů s kovy, ze skupiny 8-hydroxychinolin, kyselina sulfosalicylová, kyselina chromotropová, difenylthiokarbazon, 1-(2-pyridylazo)-2-naftol, 4-(2-pyridylazo)resorcin,

Ar je benzenové jádro případně substituované alkylem C₁ až C₄, alkoxyem C₁ až C₄, halogenem, nitroskupinou,

příčemž poloha diaz skupiny může být 2, 4 a 3.

Sorbenty podle vynálezu se používají v postupech běžných v iontoměničové praxi. Jsou vhodné k separaci, dělení a odstraňování různých kovových iontů /kovů 3. až 7. periody/, jako jsou např. Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Ag⁺ i další přechodové i jiné kovy, přičemž lze pracovat i s roztoky s vysokým obsahem solí alkalických kovů.

Výhodou je i dosehování výměnné hmotnostní kapacity vyšší než 0,20 mmol/g, což je dáno vyšší koncentrací funkčních skupin vázaných v celulózové jednotce. Další výhodou je vysoká výměnná rychlost, zejména při použití sférické celulózy.

P ř í k l a d 1

Oxin - celulóza, připravená diazotací celulózy obsahující N-(2-amino-5-etoxyfenyl)-1-amino-2-hydroxypropylové funkční skupiny v množství 1,48 mmol/g a její následující kopulací s 8-hydroxychinolinem vykazuje výměnné hmotnostní kapacity /mmol g⁻¹/ pro různé kovové ionty při různých hodnotách pH, jež jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 2

Dithizon - celulóza, připravená diazotací celulózy obsahující N-(2-chlor-3-aminofenyl)-1-amino-2-hydroxypropylové funkční skupiny v množství 1,10 mmol/g a její následující kopulací s difenylthiokarbazonem má výměnné hmotnostní kapacity pro různé kovy při různých hodnotách pH uvedeny v tabulce 2.

P ř í k l a d 3

Salicyl - celulóza, připravená diazotací celulózy obsahující N-(3-nitro-4-aminofenyl)-1-amino-2-hydroxypropylové funkční skupiny v množství 1,53 mmol/g a její následující kopulací s kyselinou salicylovou má výměnné hmotnostní kapacity pro různé kovové ionty při různých hodnotách pH uvedeny v tabulce 3.

P ř í k l a d 4

PAR - celulóza, připravená diazotací celulózy obsahující N-(3-nitro-4-aminofenyl)-1-amino-2-hydroxypropylové funkční skupiny v množství 0,534 mmol/g a její následující kopulací s 4-(2-pyridylo)-resorcinem má výměnné hmotnostní kapacity při různých hodnotách pH pro různé kovové ionty uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 1

Hmotnostní výměnné kapacity Oxin - celulózy pro různé kovové ionty v závislosti na hodnotě pH

Kov	hodnota pH sorbovaného roztoku kovu				
	3	4	5	6	7
Co ²⁺	0,448	0,520	0,627	0,985	1,110
Cu ²⁺	0,523	0,817	0,850	0,931	0,980
Ni ²⁺	0,118	0,396	0,528	0,594	0,660
Fe ³⁺	0,351	0,450	0,632	0,702	0,730

T a b u l k a 2

Hmotnostní výměnné kapacity Dithizon - celulózy pro různé kovové ionty v závislosti na hodnotě pH

Kov	hodnota pH sorbovaného roztoku kovu				
	3	4	5	6	7
Ag ⁺	0,543	0,884	0,756	0,718	0,683
Co ²⁺	0,416	0,658	0,792	0,791	0,867
Cu ²⁺	0,690	0,736	0,711	0,684	0,529
Zn ²⁺	0,535	0,614	0,684	0,816	0,857
Fe ²⁺	0,436	0,710	0,759	0,836	0,800
Hg ²⁺	0,748	0,865	0,720	-	-

T a b u l k a 3

Hmotnostní výměnné kapacity Salicyl - celulózy pro různé kovové ionty v závislosti na hodnotě pH

Kov	Hodnota pH sorbovaného roztoku kovu				
	3	4	5	6	7
Cu^{2+}	0,623	0,598	0,591	0,420	0,379
Sr^{2+}	0,430	0,521	0,524	0,500	0,486
UO_2^{2+}	0,648	0,723	0,673	0,654	0,501
Fe^{3+}	0,831	0,826	0,751	0,751	0,700

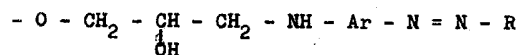
T a b u l k a 4

Hmotnostní výměnné kapacity P A R - celulózy pro různé kovové ionty v závislosti na hodnotě pH

Kov	Hodnota pH sorbovaného roztoku kovu				
	3	4	5	6	7
Ti^{+}	0,603	0,621	0,594	-	-
Co^{2+}	0,432	0,574	0,639	0,751	0,705
Cu^{2+}	0,766	0,724	0,687	0,624	0,588
Pb^{2+}	0,633	0,677	0,721	0,711	0,658

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Chelatační sorbent kovů na bázi celulózy, vyznačený tím, že 1 až 50 % hydroxylových skupin výchozí celulózy je nahrazeno strukturálními jednotkami obecného vzorce



kde

R je nakopulovaná sloučenina schopná tvorby komplexů s kovy, ze skupiny 8-hydroxychinolin, kyselina salicylová, kyselina sulfosalicylová, kyselina chromotropová, difenylthiokarbazon, 1-(2-pyridylazo)-2-naftol, 4-(2-pyridylazo)-resorcin,

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

příčemž poloha diaz skupiny může být 2, 4 a 3.