



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 217 528 A1

4(51) C 08 F 8/02
C 08 F 8/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 254 809 2

(22) 14.09.83

(44) 16.01.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Hauptmann, Rüdiger, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Frölich, Peter, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Weber, Herbert, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung nitratselektiver Anionenaustauscher

(57) Verfahren zur Herstellung nitratselektiver Anionenaustauscher. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Ionenaustauschern, welche vorteilhaft zur selektiven Entfernung von Nitraten aus wäßrigen Lösungen, vorzugsweise Trinkwasser, eingesetzt werden können. Ziel der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Synthese von Anionenaustauschern zu erarbeiten, die eine hohe Selektivität für Nitrat besonders gegenüber Sulfat- und Chloridionen aufweisen und deshalb vorteilhaft zur selektiven Nitratenentfernung aus wäßrigen Lösungen verschiedener Salze eingesetzt werden können. Die Harze sollten eine hohe Kapazität besitzen, und die Trennfaktoren sollten in Bereichen liegen, die eine effektive Regenerierung des Harzes mit Salzlösungen ermöglichen. Die nitratselektiven Anionenaustauscher können durch Umsetzung von vernetzten Copolymeren von monovinyl- und divinylaromatischen Verbindungen, die aktive Gruppen tragen, mit 3-Amino-1,2,4-triazolen unter Zusatz starker Alkalien und anschließender Alkylierung erhalten werden. Sie lassen sich vorteilhaft zur selektiven Nitratenentfernung aus wäßrigen Lösungen verschiedener Salze anwenden, besitzen hohe Kapazitäten und sind durch wäßrige Salzlösungen regenerierbar.

Verfahren zur Herstellung nitratselektiver Anionenaustauscher

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Ionenaustauschern, die vorteilhaft zur selektiven Nitratentfernung aus wäßrigen Lösungen eingesetzt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kommerzielle Ionenaustauscherharze haben für das Sulfation eine höhere Selektivität als für das Nitration. Eine selektive Entfernung von Nitrationen aus wäßrigen Lösungen verschiedener Salze ist deshalb mit herkömmlichen Anionenaustauscherharzen nicht möglich.

In der DE-OS 2729418 werden Ionenaustauscher beschrieben, die Nitrationen gegenüber Chloridionen bevorzugen. Diese Eigenschaft weisen auch eine Reihe bereits bekannter handelsüblicher Ionenaustauscherharze auf, jedoch in keinem Fall liegt eine Selektivität für Nitrat gegenüber Sulfat vor.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Verfahren zur Synthese von Anionenaustauschern zu erarbeiten, die eine hohe Selektivität für Nitrat, besonders gegenüber Sulfat und Chlorid, aufweisen, und deshalb vor allem vorteilhaft zur selektiven Nitratentfernung aus wäßrigen Lösungen eingesetzt werden können.

Die Harze sollten eine hohe Kapazität besitzen. Die Trennfaktoren sollten in Bereichen liegen, die eine effektive Regenerierung des Harzes mit wäßrigen Salzlösungen ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, Polymere mit aktiven Gruppen mit heterocyclischen Verbindungen umzusetzen und Wege zu hohen Umsatzgraden zu finden, wobei die Reaktionsprodukte selektiv für Nitrationen gegenüber Sulfat- und Chloridionen und im Interesse einer Neutralsalzsplaltung stark basisch sein sollten.

Es wurde nun gefunden, daß bei einer Reaktion einer hochpolymeren Matrix, die reaktionsfähige Gruppen, wie zum Beispiel Chlormethylgruppen, enthält, in Gegenwart starker Alkalien, wie zum Beispiel NaOH, KOH, Alkoholate, mit 3-Amino-1,2,4-triazolen schwach basische Ionenaustauscher entstehen. Die Reaktion wird vorzugsweise in protischen Lösungsmitteln (wie CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) bei Temperaturen von 40 bis 150°C und Reaktionszeiten von 2 bis 15 Stunden, vorzugsweise 10 Stunden, günstig unter Druck des siedenden Lösungsmittels durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird anschließend alkyliert. Hierzu eignen sich zum Beispiel Alkylhalogenide und Alkylsulfate, als Lösungsmittel können polare Lösungsmittel wie Alkohol, Nitromethan oder Nitrobenzen verwendet werden.

Die Reaktionszeiten liegen zwischen 2 und 15 Stunden, vorzugsweise bei 10 Stunden, die Temperatur sollte 40 bis 100°C betragen. Es werden stark basische, nitratselektive Ionenaustauscherharze mit hoher Austauschkapazität gewonnen, die mit wäßrigen Salzlösungen regeneriert werden können. Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 0,2 Mol KOH in 50 ml Methanol gelöst. 0,2 Mol 3-Amino-1,2,4-triazol werden zugesetzt, und nach dessen Auflösung werden 0,1 Mol chlormethyliertes poröses Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (5,5% vernetzt, 20% Chlor) zugesetzt. Die Mischung wird 10 Stunden unter Rühren bei Rückflußtemperatur gehalten, abgesaugt, mit Methanol und anschließend mit Wasser gewaschen. Das Produkt ist schwach basisch. Es besitzt eine Kapazität von 2,24 mmol Cl^-/g . 0,1 Mol dieses Produktes werden unter Rühren 10 Stunden bei Rückflußtemperatur mit 0,2 Mol Methyljodid in 30 ml Methanol zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen. Das Jodid wird mit 10%iger HCl eluiert. Das erhaltene Harz hat eine Kapazität von 2,33 mmol Cl^-/g und ist stark basisch. Die Trennfaktoren betragen: $K_{\text{SO}_4}^{\text{NO}_3} = 2$ bis 3 und $K_{\text{Cl}}^{\text{NO}_3} = 5$ bis 10.

Beispiel 2

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 0,5 Mol Natrium in 200 ml absoluten Alkohol langsam eingetragen. Nach erfolgter Reaktion werden 0,5 Mol 3-Amino-1,2,4-triazol zugesetzt, und nach dessen Auflösung werden 0,25 Mol chlormethyliertes poröses Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (5,5% vernetzt, 20% Chlor) eingetragen. Die Mischung wird 10 Stunden unter Rühren und Rückfluß gekocht. Das Produkt wird abgesaugt und mit Methanol und dann mit Wasser gewaschen. Das Produkt ist schwach basisch und hat eine Kapazität von 2,53 mmol Cl^-/g . 0,25 Mol des Harzes werden mit 0,5 Mol Ethyljodid in 200 ml Nitrobenzen 10 Stunden bei 70°C unter Rühren zur Reaktion gebracht, abgesaugt, mit Methanol und anschließend mit Wasser gewaschen. Das Jodid wird mit 10%iger HCl eluiert. Das erhaltene Harz hat eine Kapazität von 2,35 mmol Cl^-/g . Die Trennfaktoren betragen: $K_{\text{SO}_4}^{\text{NO}_3} = 3$ bis 6 und $K_{\text{Cl}}^{\text{NO}_3} = 6$ bis 11.

Beispiel 3

0,5 Mol poröses chlormethyliertes Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (5,5% vernetzt, 20% Chlor) werden in einem 1 l-Glasautoklaven mit 0,75 Mol KOH und 0,75 Mol 3-Amino-1,2,4-triazol in 300 ml Methanol eingerührt. Die Mischung wird 6 Stunden auf 100°C erwärmt. Das Produkt ist schwach basisch und hat eine Kapazität von 2,52 mmol Cl^-/g . Das Harz wird entsprechend Beispiel 2 ethyliert. Es wird eine Kapazität von 2,35 mmol Cl^-/g erreicht.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung nitratselektiver Anionenaustauscher auf der Basis chlormethylierter poröser Styren-Divinylbenzen-Copolymerer, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Copolymeren in Gegenwart starker Alkalien und/oder Alkoholaten mit 3 Amino-1,2,4-triazolen umgesetzt und anschließend alkyliert werden.