СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1126576 A

(51) C 08 G 14/06; C 08 J 5/20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕСОЮЗНАЯ ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА 13

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3596501/23-05
(22) 27.05.83
(46) 30.11.84. Бюл. № 44
(72) В.А. Вакуленко, И.М. Старкова, Е.П. Кузнецова и Н.Г. Бородина
(53) 661.183.128.3(088.8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР № 204576, кл. С 08 J 5/20, 1966.
2. Авторское свидетельство СССР № 667562, кл. С 08 G 14/06, 1976.
3. Авторское свидетельство СССР № 114845, кл. С 08 G 14/06, 1952 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНИОНИТА путем поликонденсации фенола алифатического амина и формальдегида в две стадии, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью увеличения сорбционных свойств анионита по отношению к органическим окрашенным соединениям и упрощения технологии процесса, на первой стадии осуществляют конденсацию фенола с формальдегидом в присутствии едкого натра при их молярном соотношении 1:(2,0-2,3):(0,04-0,06) соответственно в среде органического растворителя - этиленгликоля или диэтиленгликоля, взятого в количестве 40-80 мас.% в расчете на массу реагентов, при 92-95°С и pH среды 7-8 в течение 50-80 мин, а на второй стадии вводят алифатический амин, содержащий в своей структуре первичные аминогруппы, в количестве, соответствующем 1,4-1,5 моль аминогрупп на 1 моль фенола,

(19) SU (11) 1126576 A

Изобретение относится к получению ионитов, предназначенных для сорбции окрашенных примесей в производстве аминокислот и антибиотиков, при получении продуктов гидролитического разложения древесины, а также для сорбции гумусовых веществ из природных вод, и может быть использовано на предприятиях микробиологического синтеза аминокислот и антибиотиков, предприятиях по производству гидролизатов.

Известен способ получения анионита ИА-1р на основе ароматического амина и формальдегида в солянокислой среде [1].

Ионит обладает хорошей сорбционной способностью к красящим веществам как естественного, так и искусственного происхождения, но отличается недостаточной механической прочностью.

Конденсацией фенола, уротропина, формалина в сернокислой среде получают ионит ИА-3 [2].

Ионит обладает хорошей избирательной сорбцией гуминовых веществ из природных вод, но использование в качестве катализатора при его синтезе значительных количеств серной кислоты приводит к преждевременному износу технологического оборудования.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения ионита АН-20 поликонденсаций полиэтиленамина с фенолом и формальдегидом. Конденсацию проводят в 2 стадии: на первой стадии первоначально нейтрализуют амины 1,22 моль соляной кислоты, при охлаждении добавляют фенол, формальдегид и при 55-60°С массу выдерживаюь 2 ч. На второй стадии добавляют еще 0,24 моль соляной кислоты и выдерживают массу при 70°С 5 ч. Отверждение массы до техмера ведут при 70°С, а сушку - при 100°С в течение 24 ч [3].

Способ получения отличается простотой технологического процесса, но полученный ионит имеет низкие сорбционные характеристики по окрашенным высокомолекулярным веществам. Кроме того, использование в качестве катализатора больших количеств соляной кислоты ведет к образованию кислых стоков на стадии отмывки ионита и получения товарной формы.

Цель изобретения - увеличение сорбционных свойств анионита по отношению к органическим окрашенным соединениям и упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения анионита путем поликонденсации фенола алифатического амина и формальдегида в две стадии, на первой стадии осуществляют конденсацию фенола с формальдегидом в присутствии едкого натра при их молярном соотношении 1:(2-2,3):(0,04-0,06) соответственно в среде органического растворителя - этиленгликоля или диэтиленгликоля, взятого в количестве 40-80 мас.% в расчете на массу реагентов, при 92-95°С и pH среды 7-8 в течение 50-80 мин, а на второй стадии вводят алифатический амин, содержащий в своей структуре первичные аминогруппы, в количестве соответствующем 1,4-1,5 моль аминогрупп на 1 моль фенола.

Количество амина рассчитывается по азоту титруемому-активному и берется в количестве 1,40-1,50 г-атом азота на 1 моль фенола. Введение большего количества амина мешает отверждению смолы. Особое значение имеет время прилива амина в конденсационной массе. Одновременное смешение всех компонентов приводит к вскипанию и расслоению массы вследствие реакции свободного фенола с аминами. 2-часовая выдержка конденсационной массы приводит к сшивке образовавшихся фенолоспиртов и отслоению воды. За оптимальное время выбрана приблизительно 1-часовая выдержка конденсационной массы, при этом в ней отсутствует свободный фенол, а содержание формальдегида 2,0-5,8%. Количество парообразователя составляет 40-80% к общей конденсационной массе. Введение в реакционную массу порообразователя в количестве 40% приводит к получению ионита с невысокой пористостью, а увеличение выше 80% - к ухудшению механических свойств сорбента.

Проведение реакции в нейтральной среде исключает кислые отходы производства и позволяет снизить коррозию технологического оборудования.

Использование в качестве порообразователя полярных растворителей с т. кип. выше 100°С (этиленгликоль,

диэтиленгликоль) позволяет получить продукт с высокой пористостью (0,6-1,0 мл/мг), имеющую основное значение при сорбции гуминовых кислот из природных вод. Использование в качестве алифатических алкиламинов, содержащих в своей структуре первичные аминогруппы, таких как полиэтиленполиамины, моноэтаноламин, диэтилентриамин, позволяет получить ионит с высокими сорбционными свойствами по окрашенным примесям в аминокислотах.

Таким образом, предложенный способ обеспечивает получение макропористого ионита с высокими сорбционными свойствами по высокомолекулярным окрашенным веществам по простой технологии с минимальным количеством отходов.

Пример 1. В реактор, снабженный обратным холодильником и устройствами для перемешивания, замера температуры и охлаждения, загружают 94 г (1 моль) фенола, 162 г (2,0 моль) 37%-ного раствора формальдегида, 169 г (40,0%) этиленгликоля и 66,6 г (0,05 моль) 3%-ного раствора едкого натра. При непрерывном перемешивании поднимают температуру до 92 ± 5°С, выдерживают при этой температуре 1 ч, охлаждают конденсационную массу до 80 ± 5°С и приливают 100 г полиэтиленполиаминов (1,43 г-атом азота активного). Выдерживают при 92 ± 5°С 1,5 ч и ставят на отверждение в сушильный шкаф, нагретый до 110°С. Сушку ведут при 110°С в течение 20 ч. Высушенную смолу подвергают дроблению и рассеву.

Пример 2. Последовательность операций та же, что и в примере 1, но количество 37%-ного раствора формальдегида 186 г (2,3 моль), 3%-ного раствора едкого натра 53,3 (0,04 моль), полиэтиленполиаминов 107 г (1,50 г-атом азота активного), этиленгликоля 357 г (80%), а время выдержки конденсационной массы в реакторе 2,5 ч.

Пример 3. Последовательность операций та же, что и в примере 1, но количество 37%-ного раствора формальдегида 174 г (2,15 моль) 3%-ного раствора едкого натра 80 г (0,06 моль), полиэтиленполиаминов 98,0 г (1,4 г-атом азота активного) этиленгликоля 261 г (60%), а время выдержки массы в реакторе 2,0 ч.

Пример 4. Последовательность операций та же, что и в примере 1, но вместо полиэтиленполиаминов используют моноэтаноламин в количестве 87,3 г (1,43 моль).

Пример 5. Последовательность операций та же, что и в примере 1, но вместо этиленгликоля используют диэтиленгликоль в количестве 169 г (40%).

Свойства полученных образцов в сравнении с известными ионитами приведены в табл. 1.

Физико-химические свойства сорбента находятся на уровне известных ионитов или лучше (см. табл. 2).

Таблица 1

Ионит	pH первой промывной воды	Статическая обмен. емк. по 0,1 раствору HCl	Сорбционная емкость		Пористость
			по пигментам триптофана, %	по гумусовым веществам, мг/мл	
По способу-прототипу	1,5	4,5	10	0,1	Нет
Ионосорбент ИА-1р	2,0	4,0	60	0,3	То же
Ионосорбент ИА-3	2,0	5,0	40	0,6	0,2
Предлагаемый по примеру					
1	7,0	7,0	55	0,8	0,4
2	7,0	6,5	75	1,5	1,2

Продолжение табл. 1

Ионит	pH первой промывной воды	Статическая обмен. емк. по 0,1 раствору HCl	Сорбционная емкость		Пористость
			по пигментам триптофана, %	по гумусовым веществам, мг/мл	
3	7,0	6,8	65	0,8	0,5
4	7,0	7,0	70	0,7	0,4
5	7,0	7,0	70	0,5	0,4

Таблица 2

Показатели качества	Сорбент				
	Предлагаемый по примерам			По прототипу и базовому объекту	Ионосорбент ИА-1р
	1	2	3		
Емкость по органическим веществам, мг/мл	0,75	0,65	0,65	0,65	0,35
Удельный объем, мл/г	3,5	3,0	3,4	2,8	7,0
Размер частиц, мм	0,3-2	0,3-2	0,3-2	0,3-1,6	0,3-2
Окисляемость фильтрата после контакта с кислотой, мг кислорода/г	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0
Осмотическая стабильность, %	95	95	95	95	90
Пористость, $см^3/г$	0,3	0,2	0,2	0,2	Нет

Составитель В. Мкртычан
Редактор Т. Колб Техред Т.Фанта Корректор А. Тяско

Заказ 8635/19 Тираж 468 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4