

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

212 975 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 92 02703

(22) A bejelentés napja: 1992. 08. 19.

(30) Elsőbbségi adatok:
P 41 27 861.5 1991. 08. 22. DE

(51) Int. Cl.⁶

B 01 J 41/12

C 02 F 1/42

C 08 F 8/32

(40) A közzététel napja: 1993. 08. 30.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 01. 28.

(72) Feltalálók:

Heller, Harold, Köln (DE)
Hoffmann, Heiko, Bergisch Gladbach (DE)
Klipper, Reinhold M., Köln (DE)
Minz, Franz-Rudolf, Dormagen (DE)
Mitschker, Alfred, Odenthal-Holz (DE)

(73) Szabadalmas:

Bayer AG., Leverkusen (DE)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás enyhén bázikus anioncserélők előállítására és szulfátionoknak vizes folyadékokból történő eltávolítására

(57) KIVONAT

A találmány poliaminocsoportokat tartalmazó poli(met)akrilamid típusú enyhén bázikus anioncserélő előállítására poli(met)akrilnitril és/vagy poli(met)akrilát poliaminnal végzett aminolízise során az alkalmazott poliamin

- molekulánként 4–8 nitrogénatomot tartalmazó,
- molekulánként legalább egy primer aminocsoportot tartalmazó,
- heterociklikus izomer részt tartalmaz és
- legfeljebb 556 móltömegű

ahol a heterociklikus izomer rész mennyisége a
 $x = 100 - (A \cdot B^{n-4})$ [tömeg%]

képlettel számolható, ahol

A értéke 70–99,

B értéke 0,7–0,9 és

n a molekulában található nitrogénatomok számát jelenti.

Vizes folyadékból szulfátionok találmány szerinti eltávolítása során a fenti enyhén bázikus anioncserélőt alkalmazzák.

A találmány magas szelektív szulfátion-felnevődépeséggel rendelkező poli(met)akrilamid típusú, enyhén bázikus anioncserélő előállítására vonatkozik poli(met)akrilnitril, illetve poli(met)akrilát meghatározott poliáminnal végzett aminolízisével. A találmány kiterjed szulfátionok vizes folyadékból, elsősorban alkálisó oldatokból és szennyvizekből történő eltávolítására.

Ismert, hogy a poli(met)akrilamid típusú, enyhén bázikus anioncserélők térhálósított poli(met)akrilnitrilből, vagy térhálósított poli(met)akrilátból aminolízissel, vagyis poliaminokkal végzett reakcióval előállíthatók, amelynek során a nitril-, illetve észtercsoportokból amidcsoportok (és részben – nemkívánatos módon – karboxilcsoportok) keletkeznek. Az aminolízis után a termék nitril- vagy észtercsoportokat gyakorlatilag nem tartalmaz.

Az aminolízishez általában olyan poliaminokat alkalmaznak, amelyek molekulánként legalább egy primer aminocsoportot tartalmaznak. Az aminolízis során keletkező amidcsoportok ioncserére nem képesek, de a visszamaradó primer, szekunder és terciér aminocsoportok erre a célra felhasználhatók.

A poli(met)akrilamid típusú, enyhén bázikus anioncserélőknek szulfátionok vizes oldatból (tengervíz, sósvíz, nyersvíz) történő eltávolítására alkalmazhatók. Ilyen megoldást ismertet a 36 03 602 számú német közrebocsátási irat, ahol példaként az A 374 jelű terméket (a hivatkozás szerint a Duolite cég terméke, helyesen a termék neve Duolite A 374, előállítója Diaprosim, újabban Rohm and Haas) és az IRA 60 terméket (helyesen Amberlite IRA 60, előállítója Rohm and Haas) ajánlják (2. oldal 10–13. sor). Ezek a termékek a megadott célra elvileg alkalmazhatók, kloridionok jelenlétében azonban olyan szulfátion-felnevődékeséget mutatnak, amelyek növelése mindenképp kívánatosnak mondható.

Meglepő módon azt találtuk, hogy kloridionokat is tartalmazó oldatok esetében fokozott szulfátion-felnevődékeséget mutató anioncserélő állítható elő térhálósított poli(met)akrilnitril és/vagy térhálósított poli(met)akrilát poliaminokkal végzett aminolízisével, ha az aminolízist meghatározott poliaminokkal végezzük.

A találmány tárgya tehát eljárás poliaminocsoportokat tartalmazó poli(met)akrilamid típusú, enyhén bázikus anioncserélők előállítására poli(met)akrilnitril és/vagy poli(met)akrilát poliáminnal végzett aminolízisével, ahol az alkalmazott poliamin

- molekulánként 4–8, előnyösen 4 vagy 5 nitrogénatomot tartalmaz,
- molekulánként legalább egy primer aminocsoportot tartalmaz,
- heterociklikus izomer részt tartalmaz és
- legfeljebb 556 móltömegű, ahol a heterociklikus rész mennyisége a

$$x = 100 - (A \cdot B^{n-4}) \text{ [tömeg\%]}$$

képlettel számolható, ahol

- A értéke 70–99, előnyösen 75–97, elsősorban 80–95,
B értéke 0,7–0,9 és

n a molekulában lévő nitrogénatomok számát jelenti.

A „poli(met)akrilnitril” és/vagy „poli(met)akrilát” kifejezés alatt poli(met)akrilnitrileket, poli(met)akril-sav-észtereket, ezek elegyeit és kopolimerjeit értjük, ahol a keverési arány, vagy kopolimer arány tömegarányban kifejezve (0–100):(100–0).

A poli(met)akrilnitril és a poli(met)akrilát előállításán olefines kettőskötést tartalmazó és kopolimerizálható monomerként előnyösen alkalmazható az akrilnitril, metakrilnitril és a $\text{CH}_2=\text{CHR}^1-\text{COOR}^2$ általános képletű észterek, a képletben

R^1 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

R^2 jelentése 1–8 szénatomos szénhidrogén maradék, előnyösen legfeljebb 8 szénatomos alifás, cikloalifás, aralifás vagy aromás maradék.

Az ilyen észterekre példaként említhető az akrilsav és metakrilsav metil-észtere, etil-észtere, izopropil-észtere, n-, izo- és terc-butil-észtere, n-, szek- és terc-amil-észtere, n-oktil-észtere, 2-etil-hexil-észtere, ciklohexil-észtere, benzil-észtere és fenil-észtere, ezen belül előnyösen az akrilsav- és metakrilsav-metil- és -etil-észter.

A poli(met)akrilnitril és a poli(met)akrilát kopolimerizáló egységként nem térhálósító, olefines kettőskötést tartalmazó monomereket tartalmazhat, amelyekre példaként említhető a sztírol, etil-sztírol, vinil-toluol, vinil-acetát, butadién és kloroprén. Az ilyen kopolimerizálható egység mennyisége általában legfeljebb 10 tömeg% a nem térhálósító monomer össztömegére vonatkoztatva.

A poli(met)akrilnitrilt és a poli(met)akrilátot térhálósítjuk, amelyhez előnyösen molekulánként legfeljebb egy kopolimerizálható olefines kettőskötést tartalmazó térhálósító monomereket alkalmazunk. Az ilyen térhálósító monomerekre példaként említhetők a polifunkciós vinilaromások, így a di- és trivinil-benzol, divinil-etil-benzol, divinil-toluol és divinil-naftalin; a poli-

funkciós allilaromások, így di- és triallil-benzol; a poli-funkciós vinil- és allil-heterociklikus származékok, így trivinil- és triallil-cianurát és -izocianurát; az alkilrészében 1–6 szénatomos $\text{N,N}'$ -alkilén-diakril-amid és -dimetakril-amid származékok, így $\text{N,N}'$ -metilén-diakril-amid és -dimetakril-amid, valamint $\text{N,N}'$ -etilén-diakril-amid és -dimetakril-amid; a molekulánként ket-

tő-négy hidroxilcsoportot tartalmazó 2–20 szénatomos, telített polioloikkal képzett polivinil- és poliallil-éterek, így etilén-glikol-divinil- és -diállil-éter és dietilén-glikol-divinil- és -diállil-éter; 3–12 szénatomos, telítetlen monokarbonsavak, és 3–12 szénatomos, telítetlen egyértékű alkoholok, és molekulánként kettő-négy hid-

roxilcsoportot tartalmazó 2–20 szénatomos, telített poliolo-észterei, így allil-metakrilát, etilén-glikoldi(met)akrilát, glicerin-tri(met)akrilát, pentaeritrit-tetra(met)akrilát, divinil-etilén-karbamid, divinil-propilén-karbamid és divinil-adipát; a két vagy három izo-

lált olefines kettőskötést tartalmazó alifás és cikloalifás olefinek, így hexadién-1,5, dimetil-hexadién-1,5, oktadién-1,7 és trivinil-ciklohexán. Térhálósító monomerként előnyösen alkalmazható a divinil-benzol, valamint ennek kettő vagy három olefines kettőskötést tartal-

mazó 6–12 szénatomos alifás szénhidrogénnel képzett

elegyei. A térhálósító monomert általában 2–20 tömeg%, előnyösen 2–12 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk az alkalmazott monomerek össztömegére vonatkoztatva.

A polimerizálást általában szuszpenziós eljárással gyökös iniciátor, így benzoil-peroxid vagy azo-vegyület, például azo-bisz(izobutironitril) jelenlétében 20–120 °C közötti hőmérsékleten, a szokásos szuszpenziós stabilizátorok alkalmazásával végezzük.

Alkalmazhatók továbbá mikro- és makropórusos gyöngypolimeriek is. Makropórusos gyöngypolimeriek előállíthatók, ha a monomerelegyhez pórusképző reagenst, például valamely Seidl és munkatársai: Adv. Polym. Sci. 5. kötet, 113–213 (1967) helyen ismertetett reagenst keverünk. Példaként említhetők az alifás szénhidrogének, alkoholok, észterek, éterek, ketonok, trialkil-aminok és nitro-vegyületek, előnyösen az izododekán, metil-izobutil-eton és metioizobutil-karbinol, amelynek mennyisége 1–100 tömeg%, előnyösen 10–50 tömeg%, elsősorban 3–20 tömeg% a monomerek össztömegére vonatkoztatva.

A térhálósított poli(met)akrilonitril és a térhálósított poli(met)akrilát üvegesedési hőmérséklete (az aminolízis előtt) általában 60–200 °C, előnyösen 100–170 °C.

Az aminolízis során poliaminként alkalmazható például trietilén-tetramin, tetraetilén-pentamin, pentaetilén-hexamín, valamint ezek N-metil- és N-etil-származékai, ahol a nitrogénatomok metilezése, illetve etilezése legfeljebb olyan szintet érhet el, hogy egy primer aminocsoport maradjon a molekulában. A poliamin alkalmazható technikai tisztaságban, amennyiben az a)-d) jellemzőket kielégíti, ellenkező esetben a poliamint előzetesen tisztítani kell. A heterociklikus izomer mennyiségét jelentő x határértéke általában

trietilén-tetraminnál	25 tömeg%,
tetraetilén-pentaminnál	35 tömeg%, és
pentaetilén-hexaminnál	50 tömeg%.

A poliamint az aminolizálható csoportokra vonatkoztatva általában feleslegben alkalmazzuk. Ez azt jelenti, hogy előnyösen 1,1–8 mol, elsősorban 2–6 mol poliamint használunk 1 mol nitril-, illetve észtercsoportra vonatkoztatva. Az aminolízist 120–250 °C közötti, előnyösen 130–200 °C közötti hőmérsékleten végezzük. A reakcióidőt általában úgy választjuk meg, hogy nitril-, illetve észtercsoportok kvantitatíve átalakuljanak, az amidcsoportok vonatkozásában elérendő kitermelés általában legalább 80%, előnyösen legalább 90%, elsősorban legalább 95% (a maradék karboxilcsoporttá alakul). Térhálósított poli(met)akrilonitril aminolízise során előnyösen gyöngypolimert alkalmazunk, amit alifás szénhidrogénben, így izododekánban szuszpendálunk, majd a megfelelő poliaminnal és vízzel elegyítjük, a poliamin mennyiségére vonatkoztatva legfeljebb 25 tömeg% mennyiségben.

A találmány szerint előállított anioncserélő előnyösen alkalmazható arra, hogy kloridionokat tartalmazó vizes oldatban szelektíven felvegye a szulfátionokat.

A találmány szerint előállított, poliaminocsoportokat tartalmazó poli(met)akrilamid típusú, enyhén bázikus anioncserélő, amelynek szulfátion-fellevő-

képessége legalább 48 g, előnyösen legalább 53 g, elsősorban legalább 60 g szulfátion 1 g ioncserélőre vonatkoztatva [OH formájú száraz anyagon 100 g/l konyhasót és 4,5 g/l (vízmentes) nátriumszulfátot tartalmazó vizes oldatban 25 °C hőmérsékleten óránként 5 gyantatérfogot áramlási sebesség mellett mérve]. A szulfátion-fellevőképesség felső határát az alkalmazott poliamin és az alap polimer határozza meg, ennek értéke lehet például 180 g szulfátion 1 kg anioncserélőre vonatkoztatva.

Különösen meglepőnek minősül az a tény, hogy a találmány szerint előállított anioncserélővel biztosítható hatás ilyen magas értéket mutat, mivel feltételezhető, hogy az eljárás során az anioncserélésre alkalmas csoportok száma nem változik.

A találmány tárgya továbbá eljárás szulfátionok kloridionokat tartalmazó vizes folyadékából, elsősorban konyhasó-oldatokból és szennyvizekből történő eltávolítására a találmány szerint előállított anioncserélő alkalmazásával.

A találmányt közelebbről az alábbi példákkal világítjuk meg anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódna.

1. (összehasonlító) példa

Sósavval kétszer átmosott 129 ml Amberlite IRA 60 anioncserélőt (az enyhén bázikus csoportok mennyisége 361 mmol/129 ml), illetve 180 ml Duolite A 374 anioncserélőt (az enyhén bázikus csoportok mennyisége 360 mmol/180 ml) szabad bázis formában főzőpohárban 100 ml vizes konyhasó-oldatban (1000 g/l nátrium-klorid) szuszpendálunk, és pH = 3 értékig 3n sósavat hozzácepegetve só formájúvá alakítjuk.

A szuszpenziót szűrőcsőbe visszük, és óránként 5 gyantatérfogot áramlási sebesség mellett vizes konyhasó-oldattal (100 g/l nátrium-klorid, sósavval pH = 3 értékre állítva) mossuk addig, míg a bevezetett oldat és az elvezetett oldat pH értéke azonosává válik.

Ezután nátrium-szulfátot tartalmazó vizes konyhasó-oldatot (100 g/l nátrium-klorid és 4,5 g/l vízmentes nátrium-szulfát, pH = 3) vezetünk az ioncserélőre óránként 5 gyantatérfogot áramlási sebességgel 25 °C hőmérsékleten. A mosást addig végezzük, míg a bevezetett oldat és az elvezetett oldat szulfát koncentrációja kiegyenlítődik. Ennek során az elvezetett oldatot 100 ml térfogatú frakciókra osztjuk, és meghatározzuk a kéntartalmat és a pH értéket. A szulfát adszorpciót az utólag mért köztes térfogat figyelembevételével a bevezetett mennyiség, az elvezetett mennyiség és az ehhez tartozó kéntartalom alapján számoljuk.

A kapott értékek szerint a Duolite A 374 gyanta kg-onként 14,1 g szulfátiont, az IRA 60 gyanta kg-onként 22,75 g szulfátiont kötött meg (a szabad bázis formájú szárazanyagra számolva).

1. példa

A. A gyöngypolimer előállítása

Egy 3 literes reakcióedényben 1081 g akrilsav-metilésztert, 146 g izododekánt (pórusképző), 96,7 g divi-

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a poliamint 1,1–8 mol mennyiségben alkalmazzuk 1 mol nitrilcsoportra, illetve észtercsoportra vonatkoztatva.

6. Eljárás szulfátionoknak vizes folyadékból történő

eltávolítására, *azzal jellemezve*, hogy 1–5. igénypontok bármelyike szerint előállított anioncserélőt alkalmazunk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szulfátionokat konyhasó-oldatokból vagy szennyvizekből távolítjuk el.