



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101352670 B

(45) 授权公告日 2012.09.12

(21) 申请号 200810134735.8

(22) 申请日 2008.07.23

(30) 优先权数据

102007034733.4 2007.07.23 DE

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 赖因霍尔德·克利佩尔

米夏埃尔·舍尔哈斯

斯特凡·诺伊曼 沃尔夫冈·察格斯

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 章社杲 李丙林

(51) Int. Cl.

B01J 13/14 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 41/14 (2006.01)

C02F 1/62 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1286144 A, 2001.03.07,

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

单分散螯合树脂的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及单分散螯合树脂的生产方法。本发明涉及生产包含氨基基团和 / 或氨基氮杂环基团作为官能团的单分散螯合树脂的方法, 它们通过邻苯二甲酰亚胺法生产, 避免了卤烷基化中间体, 并且在与卤甲基氮杂环反应期间维持 pH 值在 4 至 9 范围内。本发明的单分散螯合树脂具有对重金属的高吸收能力和快速动力学。

1. 生产包含氨甲基氮杂环基团作为官能团的单分散螯合树脂的方法,其特征在于它们通过邻苯二甲酰亚胺法生产,避免了一种卤烷基化的中间体,并且在与一种卤甲基氮杂环反应的过程中将 pH 值维持在 4 至 9 范围内。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于

a) 使至少一种单乙烯基芳香族化合物、至少一种聚乙烯基芳香族化合物和一种引发剂或一种引发剂组合以及可任选的一种生孔剂的单体液滴进行反应,得到单分散交联聚合物珠粒,

b) 用邻苯二甲酰亚胺衍生物类使这些单分散交联聚合物珠粒酰胺甲基化,

c) 将这些酰胺甲基化的聚合物珠粒转化为氨甲基化的聚合物珠粒,并且

d) 使这些氨甲基化的聚合物珠粒进行反应以形成包含氨甲基氮杂环基团作为官能团的螯合交换剂而不发生后交联。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于该单体液滴包含生孔剂,并在聚合后形成了大孔的交联聚合物珠粒。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于该单体液滴用一种复合凝聚层进行微胶囊化。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于方法步骤 a) 在一种保护性胶体存在下进行。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,作为单乙烯基芳香族化合物,所使用的是单烯键地不饱和化合物。

7. 根据权利要求 2 的方法,其特征在于,在方法步骤 b) 中,首先形成了一种苯二甲酰亚胺醚。

8. 单分散螯合交换剂,由如下步骤可获得:

a) 使至少一种单乙烯基芳香族化合物、至少一种聚乙烯基芳香族化合物和一种引发剂或一种引发剂组合以及可任选的一种生孔剂的单体液滴进行反应以得到单分散交联聚合物珠粒,

b) 用邻苯二甲酰亚胺衍生物使这些单分散交联聚合物珠粒酰胺甲基化,

c) 将这些酰胺甲基化的聚合物珠粒转化为氨甲基化的聚合物珠粒,并且

d) 将该氨甲基化的聚合物珠粒与卤甲基氮杂环类进行反应,形成包含氨甲基氮杂环基团作为阴离子交换基团的螯合交换剂而不发生后交联,使反应 pH 值维持在 4 至 9 范围内。

9. 根据权利要求 8 的螯合交换剂用于从碱土金属或碱金属水溶液中或其蒸气中,从碱金属氯化物电解盐水中,从盐酸水溶液中,从废水或废气洗涤物、地下水或填埋废水中,从气态或液态烃类、天然气、天然气凝聚物类、矿物油类,也从液态或气态卤代烃类中除去重金属或贵金属的用途。

10. 从碱土金属或碱金属的蒸汽或水溶液、碱金属氯化物电解盐水、盐酸水溶液、废水或废气洗涤物、地下水或填埋废水、液态或气态烃类、羧酸类、或者液态或气态卤代烃类中除去重金属或贵金属的方法,其特征在于使用了根据权利要求 8 的离子交换剂。

11. 根据权利要求 10 的方法,其特征在于所除去的这些重金属或贵金属是汞、铁、钴、镍、铜、锌、铅、镉、锰、铀、钒、铂族元素、金或银。

单分散螯合树脂的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新颖的单分散螯合树脂的生产方法,该单分散螯合树脂基于包含氨基甲基基团和 / 或氨基甲基氮杂环基团的交联聚合物珠粒,它们具有对重金属的高吸收效能和快速动力学。

背景技术

[0002] 相对很长一段时间以来,使用离子交换剂,尤其从水中用于除去有价值金属和重金属,如锡、钴、镍、铜、锌、铅、铀、铋、钒,铂族元素如钌、铑、铈、铟、铂,以及还有贵金属金和银。为此目的,除了阳离子交换剂或者阴离子交换剂之外,也优选使用螯合树脂。

[0003] 用于除去重金属或具有价值金属的螯合树脂的应用例如描述于 R. Hering, Chelatbildende Ionentauscher, Akademie Verlag, Berlin, 1967, pages 150 to 157 (1967 年柏林 R. Hering 著作的《(螯合型离子交换剂)》第 150 页至 157 页)。此外,要提及的是包含亚氨基乙酸基团的螯合树脂。在许多情况下,螯合树脂显示出对重金属比例如包含强酸性磺酸基团的阳离子交换剂显著性地更高的选择性。

[0004] 常规的离子交换剂在 $\text{pH} > 4$ 下吸收水溶液中重金属。当 pH 小于约 4 时,由于螯合树脂的官能团被质子化了,其对重金属的选择性变弱。然而,从具有在约 4 至约 1 范围内强酸 pH 值的溶液或者悬浮液中除去重金属是值得考虑的技术兴趣点。

[0005] 为了回收重金属,用硫酸对岩石进行处理。有价值的金属从岩石中溶解出并存在于强酸性岩石-硫酸悬浮液中。除了有价值的金属之外,岩石中常含有铁,通常以溶解的 $3+$ 铁离子形式存在。离子交换剂很容易吸收 $3+$ 铁离子,然而随后离子交换剂再生时不能释放相同程度的铁离子。所以铁离子妨碍了离子交换剂的交换能力。

[0006] 寻找能从 pH 值范围在从 4 至约 1 内的酸性溶液和悬浮液中吸收有价值金属比吸收铁离子更具选择性的离子交换剂正在进行。

[0007] US 4,098,867 和 US 4,031,038 描述了具有甲基氨基吡啶基团的螯合树脂。

[0008] 它们通过基于苯乙烯和二乙烯基苯的卤甲基化聚合物珠粒来生产,其中,每个芳环上平均引入 0.1 至 1.0 卤甲基基团作为活性基团用于增加氨基吡啶螯合功能性。

[0009] 限制聚合物珠粒的卤甲基化程度也限制了螯合树脂中氨基吡啶基团数量,从而限制了螯合树脂的交换能力。

[0010] US 4098867 中描述的用于引入官能团的卤甲基化方法有缺点,此缺点限制了功能化程度。EP-A 0481603 描述了这些缺点。例如,卤甲基化作用时,发生后交联(post-crosslinking)导致卤甲基基团的损失,由于这些能与氨基吡啶反应的卤甲基基团的产生的损失,得到的螯合树脂具有更少的可用于回收有价值金属的官能团,这相当限制了他们在冶金方面的应用。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供高度功能化的高容量的螯合树脂,它在较低 pH 稳定存在,甚

至铁离子存在下能有效吸收酸性溶液中有价值金属。

[0012] 本发明的目的和从而主题是含有氨基基团和 / 或氨基氮杂环基团作为官能团的单分散整合树脂,其特征在于它们通过邻苯二甲酰亚胺法生产,避免了卤烷基化的中间体。

[0013] 出人意料地发现,用邻苯二甲酰亚胺方法生产的整合交换剂没有出现后交联,其结果实现了较高度度的官能团取代芳环,从而导致,实现了最后产物的较高交换能力。此外,基于所使用的单体,最终产物的产率显著高于根据现有技术生产的最终产物的产率。最后,与现有技术比较,本发明的整合树脂显示出更优的动力学行为和更好的分离效率。

[0014] 在一个优选的实施方案中,本发明涉及一种生产包含氨基基团和 / 或氨基氮杂环基团的单分散整合交换剂的方法,其特征在于

[0015] a) 使至少一种单乙烯基芳香族化合物、至少一种聚乙烯基芳香族化合物和一种引发剂或一种引发剂组合以及可选的一种生孔剂的单体液滴进行反应以得到单分散交联聚合物珠粒,

[0016] b) 用邻苯二甲酰亚胺衍生物使这些单分散交联聚合物珠粒酰胺甲基化,

[0017] c) 将这些酰胺甲基化的聚合物珠粒转化为氨基甲基化的聚合物珠粒,并且

[0018] d) 将氨基甲基化的聚合物珠粒与卤甲基氮杂环进行反应,生成包含氨基基团和 / 或氨基氮杂环基团作为阴离子交换基团的整合交换剂而未发生后交联,使 pH 值维持在 4 至 9 范围内。

[0019] 然而,本发明也涉及单分散整合交换剂,由以下步骤可获得

[0020] a) 使至少一种单乙烯基芳香族化合物、至少一种聚乙烯基芳香族化合物和一种引发剂或一种引发剂组合以及还有可选的一种生孔剂的单体液滴反应以得到单分散交联聚合物珠粒,

[0021] b) 用邻苯二甲酰亚胺衍生物使这些单分散交联聚合物珠粒酰胺甲基化,

[0022] c) 将这些酰胺甲基化的聚合物珠粒转化为氨基甲基化的聚合物珠粒,并且

[0023] d) 将这些氨基甲基化的聚合物珠粒与卤甲基氮杂环反应,将 pH 值维持在 4 至 9 范围内,形成包含氨基基团和 / 或氨基氮杂环基团作为阴离子交换基团的整合交换剂而未发生后交联。

[0024] 根据本发明,阶段 d) 后可得到的整合交换剂具有 $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 和 / 或 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R})_x$ 结构的官能团, R 是氢或甲基氮杂环基,并且 X 是 1、2 或 3。本发明的整合交换剂优选具有大孔结构。

[0025] 根据方法步骤 a) 中的单分散交联乙烯基芳香族碱性聚合物可以通过文献中已知的方法制得。例如,这样的方法描述于 US-A 4444961、EP-A 0046535、US 4419245 或 WO 93/12167 中,它们关于方法步骤 a) 的内容被引入本申请。

[0026] 方法步骤 a) 中,使用了至少一种单乙烯基芳香族化合物和至少一种聚乙烯基芳香族化合物。然而,也可以使用两种和多种单乙烯基芳香族化合物的混合物和两种或多种聚单乙烯基芳香族化合物的混合物。

[0027] 方法步骤 a) 中,作为本发明含义中的单乙烯基芳香族化合物,优选使用单烯键地不饱和化合物 (monoethylenically unsaturated compounds), 尤其优选苯乙烯、乙烯基甲苯、乙基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、丙烯酸烷基酯类或甲基丙烯酸

烷基酯类。

[0028] 特别优选地,使用苯乙烯或苯乙烯与上述提到的单体的混合物。

[0029] 对于方法步骤 a),本发明的含义中优选的聚乙烯基芳香族化合物是多官能烯键地不饱和化合物,尤其优选二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、三乙烯基萘、1,7-辛二烯、1,5-己二烯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸烯丙基酯。

[0030] 基于单体或单体与其它单体的混合物,聚乙烯基芳香族化合物优选按重量计 1%~20%,尤其优选按重量计 2%~12%,特别优选按重量计 4%~10%的用量使用。聚乙烯基芳香族化合物(交联剂)的种类根据聚合物珠粒以后的应用进行选择。在许多情况中,二乙烯基苯是特别优选的。对于大部分应用,除了二乙烯基苯的异构体之外,还包含乙基乙烯基苯的商业化二乙烯基苯质量是足够的。

[0031] 在本发明的优选实施方案中,步骤 a) 中采用微胶囊化单体液滴,其中对于单体液滴的微胶囊化,可以考虑用作复合凝聚层的已知材料,尤其是聚酯类、天然的和合成的聚酰胺类、聚氨酯类、聚脲类。

[0032] 作为天然聚酰胺,优选使用明胶。这里尤其用作凝聚层和复合凝聚层。本发明含义中,含明胶的复合凝聚层是尤其指明胶与合成聚合物电解质的组合。适当的合成聚合物电解质是具有如马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的固定单元的共聚体。尤其优选使用丙烯酸和丙烯酰胺。含明胶的胶囊可采用常规固化剂进行固化,例如,像甲醛或者戊二醛。EP-A 0046535 中详细描述了用明胶、含明胶的凝聚层的和含明胶的复合凝聚层将单体液滴胶囊化(包封)。采用合成聚合物胶囊化的方法是已知的。例如,相边界缩合反应是非常合适的,其中溶于单体液滴中的一种反应组份(例如,异氰酸酯(盐)或酸性氯化物)与溶于水相中的第二种组份(例如,胺)反应。

[0033] 可选地微胶囊化的单体液滴包含引发剂或引发剂混合物来引发聚合反应。本发明方法的合适引发剂优选过氧化物,尤其优选过氧化二苯酰、过氧化二月桂酰、过氧化二(对氯苯甲酰)、过氧化二碳酸二环己酯、过氧化辛酸叔丁酯、过氧基 2-乙基己酸叔丁酯、2,5-二(2-乙基己酰过氧)-2,5-二甲基己烷、或者叔戊基过氧-2-乙基己烷,以及还有偶氮化合物,尤其优选 2,2'-偶氮-二(异丁腈)或 2,2'-偶氮二(2-甲基异丁腈)。

[0034] 基于单体混合物,引发剂优选用量为按重量计 0.05%至 2.5%,尤其优选按重量计 0.1%至 1.5%。

[0035] 作为可任选微胶囊化的单体液滴的其它添加剂,可任选地使用生孔剂,以便制得在球形聚合物中的大孔结构。溶解或膨胀所产生的聚合物差的有机溶剂是适合的。优选提及的是己烷、辛烷、异辛烷、异十二烷、甲基酮、丁醇或辛醇及其异构体。

[0036] 在专业的文献中已有关于微孔、或凝胶类、或大孔的全面描述。方法步骤 a) 生成的本发明含义的优选聚合物珠粒具有大孔结构。

[0037] 本申请中的单分散性是指这些聚合物珠粒或螯合树脂中按体积计或质量计至少 90%的颗粒具有的直径是在围绕最经常的直径(the most frequent diameter)的具有该最经常的直径的 $\pm 10\%$ 宽度的区间内。

[0038] 例如,聚合物珠粒具有最经常直径 0.5mm 的情况下,按体积计或质量计至少 90%是在 0.45mm 和 0.55mm 之间的尺寸区间内;在物质具有最经常直径 0.7mm 的情况下,按体积

计或质量计至少 90%是在 0.63mm 和 0.77mm 之间尺寸区间内；

[0039] 根据本发明,步骤 a) 中采用喷射(喷嘴喷射法)或晶种送料法得到聚合物珠粒的单分散性。例如,US-A4,444,961,EP-A 0046535,US-A 4,419,245 或 WO 93/12167 中描述了此类方法和由此制得的单分散离子交换剂。

[0040] 聚合反应过程中向单体混合物中加入惰性物质(生孔剂)能进行单分散、大孔聚合物珠粒的形成。合适的材料例如尤其是能溶于单体但溶解或者膨胀聚合物差的有机物,如:脂肪族烃类(Farbenfabriken Bayer DBP 1045102,1957;DBP 1113570,1957)。

[0041] US-A 4,382,124 中用例如具有 4 个至 10 个碳原子的醇作为生孔剂用于生产基于苯乙烯/二乙烯基苯的单分散大孔聚合物珠粒。此外,还综述了大孔聚合物珠粒的合成方法。

[0042] 可任选地微胶囊化的单体液滴也可任选地包含按重量计(基于单体)达 30%的交联或非交联聚合物。优选的聚合物衍生自上面提到的单体,优选自苯乙烯。

[0043] 可任选胶囊化的单体液滴的平均粒径是 10 μm 至 1000 μm , 优选 100 μm 至 1000 μm 。在根据方法步骤 a) 单分散聚合物珠粒的制备中,水相可以可选地含有溶解的阻聚剂。本发明含义中可以考虑的阻聚剂是无机物和有机物二者。无机阻聚剂的实例是氮化合物如羟胺、肼、亚硝酸钠和亚硝酸钾,磷酸的盐如亚磷酸氢钠以及还有硫化物如连二亚硫酸钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫氰酸钠和硫氰酸铵。有机阻聚剂的实例是酚类化合物,如:对苯二酚、对苯二酚单甲醚、间苯二酚、邻苯二酚、叔丁基邻苯二酚、连苯三酚及酚类和醛类的缩合产物。此外合适的有机阻聚剂是氮化物。它们包括羟胺衍生物例如,像 N,N-二乙基羟胺、N-异丙基羟胺以及还有碘化的或羧酸化的 N-烷基羟胺或 N,N-二烷基羟胺衍生物,肼衍生物例如,像 N,N-肼基二乙酸,亚硝基化合物例如像 N-亚硝基苯胺, N-亚硝基苯胺铵盐和 N-亚硝基苯胺铝盐。阻聚剂的浓度是 5-1000ppm(基于水相), 优选 10-500ppm, 尤其优选 10-250ppm。

[0044] 如上面提到的,在水相中优选一种或多种保护性胶体存在下,进行可任选微胶囊化的单体液滴的聚合得到球形单分散聚合物珠粒。合适的保护性胶体是天然的或合成的水溶性聚合物,例如,像明胶、淀粉、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的共聚物。非常高度适合的化合物还是纤维素衍生物,尤其是纤维素酯类和纤维素醚类,如:羧甲基纤维素、甲基羟基乙基纤维素、甲基羟基丙烷纤维素、以及羟乙基纤维素。尤其非常高度适合的化合物是明胶。保护性胶体的使用率通常为基于水相按重量计 0.05%至 1%, 优选按重量计 0.05%至 0.5%。

[0045] 在方法步骤 a) 中聚合得到球形、单分散、大孔聚合物珠粒的也可任选地在缓冲体系的存在下进行。优先选择聚合开始时水相 pH 值设定在 14 至 6 之间的缓冲体系, 优选在 12 至 8 之间。在这些条件下保护性胶体完全或部分羧基作为盐存在。以这种方式,保护性胶体的作用受到有利影响。尤其非常高度适合的缓冲体系包含磷酸盐类或硼酸盐类。本发明含义内表达磷酸盐和硼酸盐也包含对应原形式(ortho form)的酸和盐的缩合产物。水相中磷酸盐和硼酸盐的浓度是 0.5-500mmol/l, 优选 2.5-100mmol/l。

[0046] 聚合反应中搅拌速率从而是关键的,与通常的珠粒聚合反应比较,不影响颗粒大小(粒径)。采用这样的低搅拌速率:足以保持所悬浮的单体液滴在悬浮液中,并且足以维持聚合反应热的移除。为此目的,可以采用多种搅拌器类型,尤其适合的搅拌器是轴向作用

框式搅拌器。

[0047] 胶囊化的单体液滴与水相体积比优选为 1 : 0.75 至 1 : 20, 尤其优选 1 : 1 至 1 : 6。

[0048] 聚合温度取决于所使用的引发剂的分解温度。它通常在 50°C 至 180°C 之间, 优选 55°C 至 130°C 之间。聚合反应持续 0.5 小时至几个小时。已经证明聚合反应中使用温度控制程序是有用的, 其中聚合反应开始在低温, 例如 60°C, 随着聚合转化率的提高再提高反应温度。采用这种方法, 例如, 要求具有可靠的反应过程和高的聚合转化率是很容易满足的。聚合反应后, 用传统的方法分离聚合物, 如过滤、倾析和可任选地洗涤。

[0049] 方法步骤 b) 中首先合成酰胺甲基化试剂。为此, 例如, 将邻苯二甲酰亚胺或邻苯二甲酰亚胺衍生物溶于溶剂中, 与福尔马林混合。随即, 除去水, 得到二(邻苯二甲酰亚胺)醚。将二(邻苯二甲酰亚胺)醚可任选地转换为邻苯二甲酰亚胺酯。本发明含义中优选的邻苯二甲酰亚胺衍生物是邻苯二甲酰亚胺本身, 或者取代邻苯二甲酰亚胺类如甲基邻苯二甲酰亚胺。

[0050] 作为溶剂, 方法步骤 b) 中所使用的是适于膨胀聚合物的惰性溶剂, 优选卤代烃类, 尤其优选二氯乙烷或二氯甲烷。

[0051] 方法步骤 b) 中聚合物珠粒用邻苯二甲酰亚胺衍生物缩合。作为催化剂, 在这种情况下用的是发烟硫酸、硫酸和三氧化硫。

[0052] 在方法步骤 c) 中, 用碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液或醇溶液处理邻苯二甲酰亚胺甲基化的交联聚合物珠粒, 温度范围 100 至 250°C 之间, 优选 120 至 190°C 之间, 除去邻苯二甲酸剩余物, 从而释放氨甲基基团。氢氧化钠溶液浓度优选在按重量计 10% 至 50% 范围内, 尤其优选按重量计 20% 至 40%。此方法可生成具有芳环取代(基) 大于 1 个的含氨烷基交联聚合物珠粒。

[0053] 用去离子水洗涤所产生的氨甲基化聚合物珠粒直到无碱性。

[0054] 方法步骤 d) 中, 本发明的离子交换剂是通过使来自步骤 c) 的含有氨甲基的单分散交联乙烯基芳香族聚合物珠粒在水悬浮液中与氯甲基吡啶或其氢氯化物、或用 2- 氯甲基喹啉或 2- 氯甲基哌啶反应而生产的。

[0055] 氯甲基吡啶或其氢氯化物可以用作 2- 氯甲基吡啶、3- 氯甲基吡啶、4- 氯甲基吡啶。

[0056] 作为优选试剂, 方法步骤 d) 中使用的是 2- 氯甲基吡啶氢氯化物, 优选在水溶液中。

[0057] 方法步骤 d) 中的反应控制 pH 值在 4 至 9 范围内进行, 优选加入碱进行, 尤其优选氢氧化钾溶液或氢氧化钠溶液, 特别优选氢氧化钠溶液。通过在方法步骤 c) 得到的含有氨甲基的单分散交联乙烯基芳香族碱性聚合物在水性悬浮液中与卤甲基氮杂环、优选与氯甲基吡啶 (picolylchloride) 或其氢氯化物反应中加入碱, 反应中 pH 值维持在 4 至 9 范围内。优选 pH 值维持在 6 至 8 范围内。

[0058] 在本发明上下文中, 发现方法步骤 d) 中所述反应转化率相当程度取决于反应中的悬浮液的 pH 值。例如, 根据本发明, 最高转化率以及因而最高产率 pH 值在 4 至 9 达到, 优选在 pH 为 6 至 8, 特别在 pH 值为 7 左右 (见表 2)。

[0059] 根据方法步骤 d) 反应优选在 40 至 100°C 温度范围内进行, 尤其优选 50 至 80°C 温

度范围。

[0060] 根据本发明所生产并具有螯合官能团的离子交换剂适合从水溶液和有机溶液中, 优选从酸性水溶液中吸收金属, 尤其重金属和贵金属及他们的化合物。根据本发明所生产并具有螯合基团的离子交换剂尤其适合从水溶液中除去重金属或贵金属, 尤其是从碱土金属和碱金属水溶液、从碱金属氯化物电解盐水、从盐酸水溶液、从废水或废气洗涤物中, 还有从液态或气态烃类中, 羧酸类如脂肪酸、戊二酸或丁二酸, 天然气, 天然气冷凝物, 矿物油类和卤代烃类, 如氯化烃或氟化烃, 或氟 / 氯碳化合物类。另外本发明的离子交换剂适合从盐水中除去碱土金属, 这些盐水例如是常规地在碱金属氯化物电解液中使用的盐水。然而, 本发明的离子交换剂也适合从电解处理反应的物质中除去重金属, 尤其是铁、镉、铅, 例如: 形成己二腈的丙烯腈二聚反应。

[0061] 根据本发明所生产的离子交换剂非常尤其适合从上述提及溶液、液体和气体中除去汞、铁、钴、镍、铜、锌、铅、镉、锰、铀、钒、铂族元素、金或银。

[0062] 特别的, 本发明的离子交换剂适合从有机溶液或溶剂中除去铑或铂族元素以及还有金、银或铑或含有贵金属的催化剂剩余物。

[0063] 除了用于冶金领域中回收有价值金属, 具有氨甲基和 / 或氨甲基氮杂环基团的单分散螯合交换剂非常适用于化学工业、电子工业、废水处理 / 循环回收工业或电镀、电铸以及表面技术等最广泛的领域。

[0064] 分析方法

[0065] 交联聚苯乙烯聚合物珠粒中碱性氨甲基基团和 / 或氨甲基氮杂环基团的量的测定。

[0066] 在捣固体积计 (tamping volumeter) 上振动 100ml 氨甲基化的聚合物珠粒, 然后用去离子水移入玻璃柱中。用 1 小时 40 分钟将 1000ml 按重量计 2% 氢氧化钠溶液滤过。然后用去离子水滤过直到 100ml 洗出液用酚酞混合消耗 0. 1N (0. 1 当量) 盐酸或至多 0. 05ml。

[0067] 在玻璃烧杯中, 将 50ml 此树脂与 50ml 去离子水、100ml 1N 盐酸混合。搅拌该悬浮液 30min 然后装入玻璃柱中。排出液体。在 20 分钟内将另外 100ml 的 1N 盐酸滤过树脂。随即, 用 200ml 甲醇滤过。收集并混合所有洗出液并用 1N 氢氧化钠溶液滴定, 用甲基橙做显色指示剂。

[0068] 1 升氨甲基化的树脂中的氨甲基的数量用如下公式计算: 每升树脂的氨甲基摩尔数 = $(200 - V) \cdot 20$ 。

[0069] 螯合树脂中甲基吡啶基团数量的测定

[0070] 将 50ml 潮湿的氨甲基化的聚合物珠粒在干燥厨中于 70°C 下真空干燥至恒重。

[0071] 50ml 重 14. 78 克干燥物。

[0072] 实例 1d) 中 100ml 具有甲基吡啶的螯合树脂以硫酸盐形式装入柱中。从顶部将 400ml 按重量计 4% 强度的氢氧化钠溶液滤过。然后, 从顶部用去离子水滤过洗去剩余氢氧化钠溶液直至洗出液 pH < 10。

[0073] 将处理后 50ml 树脂在干燥厨中于 70°C 下真空干燥至恒重。

[0074] 50ml 重 18. 47 克干燥物。

[0075] 来自实例 1c) 的氨甲基化的聚合物珠粒 (300ml) 总干重是 88. 73 克。

[0076] 来自实例 1d) 的游离碱形式的含有甲基吡啶的惰性聚合物珠粒 (555ml) 总干重为

205.04 克。

[0077] 205.04 克 - 88.73 克 = 116.31 克。

[0078] 来自实例 1d) 的具有甲基吡啶的树脂包含 116.31 克甲基吡啶基团, 相当于 1.264mol 的甲基吡啶。

[0079] 实例 1c) 的 300ml 氨甲基化的聚合物珠粒包含 $300 \times 2.17 = 651\text{mmol}$ 碱性基团。

[0080] 每个碱性氨甲基包含两个能被甲基吡啶基取代的氢原子。

[0081] $1.264/0.651 = 1.94$

[0082] 统计平均两个氢原子有 1.94 个被甲基吡啶基团取代。

[0083] 实例

[0084] 实例 1

[0085] 1a) 基于苯乙烯、二乙烯基苯和乙基苯乙烯的单分散、大孔聚合物珠粒的制备

[0086] 3000g 去离子水装入 10L 玻璃反应器中, 将 10g 明胶、16g 十二水合磷酸氢二钠和 0.73g 间苯二酚溶于 320g 的去离子水的溶液加入并混合。控制混合物温度为 25°C。然后搅拌下, 加入具有窄粒度分布的 3200g 微胶囊化单体液滴的混合物, 其中按重量计 3.6% 的二乙烯基苯、按重量计 0.9% 的乙基苯乙烯 (用商购包含 80% 二乙烯基苯的二乙烯基苯异构体和乙基苯乙烯的混合物), 按重量计 0.5% 的过氧化二苯酰, 按重量计 56.2% 的苯乙烯和按重量计 38.8% 的异十二烷 (具有高分子量五甲基庚烷异构体的工业混合物), 其中微胶囊由甲醛固化的明胶复合凝聚层胶和丙稀酰胺与丙烯酸共聚物组成, 3200g 水溶液具有的 pH 为 12。单体液滴的平均粒径是 460 μm 。

[0087] 搅拌下根据温度控制程序从 25°C 开始在温度 95°C 结束来批料聚合至彻底。将批料冷却, 洗涤过 32 μm 筛, 然后 80°C 真空干燥。得到 1893g 球形聚合物, 它具有平均粒径 440 μm 、窄的粒度分布和光滑的表面。

[0088] 聚合物外观是泥灰白, 具有大约 370g/l 的堆密度。

[0089] 1b) 酰胺甲基化聚合物珠粒的制备

[0090] 室温下, 1819g 二氯乙烷, 540.7g 邻苯二甲酰亚胺和 373.65g 按重量计 30.1% 强度的福尔马林被装入。用氢氧化钠溶液调节悬浮液 pH 值在 5.5 至 6 范围。随即, 通过蒸馏除去水。然后, 加入 39.6g 硫酸。通过蒸馏除去生成的水。将批料冷却。在 30°C 下, 加入 144.9g 按重量计 65% 强度的发烟硫酸和 371.4g 根据方法步骤 1a) 生产的单分散聚合物珠粒。随即, 加入另外的 1100ml 的 1,2-二氯乙烷。加热悬浮液至 70°C 并在此温度下再搅拌 6.5 个小时。取出反应液, 加入去离子水, 并通过蒸馏除去剩余量的二氯乙烷。

[0091] 酰胺甲基化聚合物珠粒的产量: 1860ml。

[0092] 元素组成:

[0093] 碳: 按重量计 76.6% ;

[0094] 氢: 按重量计 4.9% ;

[0095] 氮: 按重量计 5.5% ;

[0096] 剩余的: 氧。

[0097] 1c) 氨甲基化的聚合物珠粒的制备

[0098] 室温下, 将 2496g 按重量计 17.4% 强度的氢氧化钠溶液加入来自实例 1b) 的 1830ml 酰胺甲基化聚合物珠粒中。将悬浮液加热至 180°C, 并在此温度下搅拌 8 个小时。然

后将混合物冷却至室温。用去离子水洗涤生成的聚合物珠粒。

[0099] 氨甲基化的聚合物珠粒的产量 :1510ml

[0100] 总估计产量 :1535ml

[0101] 元素组成

[0102] 氮 :按重量计 9.8% ;

[0103] 碳 :按重量计 80.1% ;

[0104] 氢 :按重量计 8.1% ;

[0105] 氧 :按重量计 2.5% ;

[0106] 盐酸数 :2.7mol/l。

[0107] 从氨甲基化的聚合物珠粒的元素组成可以计算出,统计平均源自苯乙烯和二乙烯基苯单元的每个芳环上有 1.0 个氢原子被氨甲基基团取代。

[0108] d) pH 7 下具有甲基吡啶的螯合树脂的制备

[0109] 室温下,向 200ml 去离子水中加入 300ml 实例 1c) 中所得氨甲基化的聚合物珠粒。加热悬浮物至 70℃。然后,在 4 小时内,加入 293.6g 按重量计 80%浓度的氯甲基吡啶盐酸盐水溶液。同时通过加入浓度按重量计 50%的氢氧化钠保持悬浮液 pH7。然后,在该温度下将混合物再搅拌 6 个小时。

[0110] 然后冷却悬浮液。用去离子水洗涤树脂无氯。

[0111] 产量 :555ml。

[0112] 50ml 树脂干燥后重 18.47g。

[0113] 统计平均每两个氢原子有 1.94 个被甲基吡啶基团取代。

[0114] 将此树脂装入柱子中,将 4000ml 浓度按重量计 4%的硫酸从上装填,转化为硫酸盐形式。

[0115] 树脂体积 :675ml

[0116] 硫酸盐形式树脂的总容量 :1.97mol/l 树脂。

[0117] 实例 2

[0118] pH8 下具有甲基吡啶的螯合树脂的制备

[0119] 除了采用 pH8,反应过程与实例 1c) 相同。

[0120] 产量 :545ml

[0121] 干燥后 50ml 树脂重 18.41g。

[0122] 统计平均每两个氢原子有 1.87 个被甲基吡啶基团取代。

[0123] 将此树脂装入柱子中,将 4000ml 浓度按重量计 4%的硫酸从上装填,转化为硫酸盐形式。

[0124] 树脂体积 :655ml

[0125] 硫酸盐形式树脂的总容量 :1.956mol/l 树脂。

[0126] 实例 3

[0127] pH9 下具有甲基吡啶的螯合树脂的制备

[0128] 除了采用 pH9 之外,反应过程与实例 1c) 相同。

[0129] 产量 :535ml

[0130] 干燥后 50ml 树脂重 18.34 克。

[0131] 统计平均每两个氢原子有 1.80 个被甲基吡啶基团取代。

[0132] 将此树脂装入柱子中,将 4000ml 浓度按重量计 4%的硫酸从上装填,转化为硫酸盐形式。

[0133] 树脂体积 :645ml

[0134] 硫酸盐形式树脂的总容量 :1.952mol/l 树脂。

[0135] 实例 4

[0136] pH10 下具有甲基吡啶的螯合树脂的制备

[0137] 除了采用 pH10 之外,反应过程与实例 1c) 相同。

[0138] 产量 :520ml

[0139] 干燥后 50ml 树脂重 18.13 克。

[0140] 统计平均每两个氢原子有 1.67 个被甲基吡啶基团取代。

[0141] 将此树脂装入柱子中,将 4000ml 浓度按重量计 4%的硫酸从上装填,转化为硫酸盐形式。

[0142] 树脂体积 :640ml

[0143] 硫酸盐形式树脂的总容量 :1.972mol/l 树脂。

[0144] 本发明上下文中去离子水的特征在于:它具有的电导率是 0.1 至 10uS,其中溶解的或不溶解的金属离子含量对于 Fe、Co、Ni、Mo、Cr、Cu 单个组分不高于 1ppm,优选不高于 0.5ppm,所述金属总和并不高于 10ppm,优选不高于 1ppm。

[0145] 实例 5

[0146] 将 10ml 实例 1d) 的螯合树脂加入到 250ml 硫酸铜溶液中,其中每升硫酸铜溶液包含 0.99 克铜,调节其 pH 值至 pH2。室温下,将悬浮液振荡 5 个小时。随即,分析溶液中剩余铜含量 :0.009g 铜 / 升溶液。

[0147] 实例 6

[0148] 将 10ml DOW M 4195 螯合树脂加入到 250ml 硫酸铜溶液中,其中每升硫酸铜溶液包含 0.99g 铜,调节其 pH 值至 pH2。室温下,将悬浮液振荡 5 个小时。随即,分析溶液中剩余铜含量为 0.09g 铜 / 升溶液。

[0149] 从实例 5 和 6 看出,根据本发明制得的含有甲基吡啶基团的螯合树脂从水溶液中吸收铜明显比具有吡啶甲基的杂分散螯合树脂的商购产品 DOW M 4195 快,见表 1。

[0150] 根据本发明制得的螯合树脂另外还显示出比 DOW M 4195 更有利的动力学行为。

[0151] 表 1

[0152]

	实例 5	实例 6
0.99g/l 初始溶液中的铜含量	0.99	0.99
振荡 5 小时后溶液中的铜含量 (g/l)	0.009	0.09

[0153] 表 2 中示出了双取代度 (degree of the double substitution) 作为 pH 的函数,在制备过程在低 pH 产量增加。

[0154] 表 2

[0155]

实例	反应 pH	最终产物产量	双取代度
1	7	555	1.94
2	8	545	1.87
3	9	535	1.80
4	10	520	1.67