



MD 1027 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1027⁽¹³⁾ G2
(51) Int. Cl.⁶: C 08 F 8/42

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: 97-0332 (22) Data depozit: 1997.12.24.	(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 1998.09.30, BOPI nr. 9/98
(71) Solicitant: Universitatea Tehnică a Moldovei, MD (72) Inventatori: Guțanu Vasile, MD; Druță Raisa, MD (73) Titular: Universitatea Tehnică a Moldovei, MD	

(54) **Procedeu de modificare cu Cr(III) a polimerilor ionogeni reticulați ce conțin grupe R_4N^+**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la procedeul de obținere a rășinilor schimbătoare de ioni modificate cu compuși metalici și poate fi utilizată în procesele de sorbție și separare a substanțelor, în cataliză.

Procedeul constă în aceea că polimerii se tratează cu o soluție de alauni de crom sau de sulfat de Cr(III) ce conține 2,0...2,5 g/L de Cr(III), cu pH 4...4,3, în raport de 0,2...1,0 g de polimer/100 mL de soluție, la temperatura de 55...65°C, timp de 18...20 ore.

2
Efectuarea procedurii în aceste condiții permite obținerea anioniților modificați cu Cr(III) având un conținut sporit de metal în faza polimeră.

5
Rezultatul tehnic constă în modificarea specifică a polimerilor, care astfel devin selectivi în sorbția ionilor NCS^- , NCO^- , CN^- și alții.

Revendicări: 1

10

MD 1027 G2

MD 1027 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la procedeul de obținere a rășinilor schimbătoare de ioni modificate cu compuși metalici și poate fi utilizată în procesele de sorbție și separare a substanțelor, în cataliză, etc.

5 Este cunoscut procedeul de modificare a anionitului puternic bazic, care constă în tratarea anionitului AV-17 ce conține grupe funcționale R_4N^+ în formă de OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} cu soluții de 0,005...0,3 M CrO_3 cu pH 0,6...1,5. Procedeul permite reținerea pe polimer a unei cantități supraechivalente de $Cr(VI)$, care este de 1,9 ori mai mare decât capacitatea de schimb a ionitului [1]

10 Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că el nu permite modificarea anioniților puternic bazici cu compuși de $Cr(III)$ și că anionitul modificat nu posedă proprietăți de sorbție selectivă.

Cel mai apropiat de procedeul propus este procedeul de modificare a schimbătorului de anioni puternic bazici cu compuși de crom și aluminiu [2]. Procedeul constă în aceea că la soluția ce conține 10 mg $Cr(III)$ și $Al(III)$ se adaugă 50 mL soluție caldă de 10% $NaOH$ și 2 mL soluție de 30% H_2O_2 . După aceea, soluția se fierbe până când se oxidează tot cromul și culoarea soluției devine galbenă. 15 După răcire în soluție se adaugă 300 mL de apă, apoi ea se trece cu viteza de 5 mL/min prin coloana ce conține 15 mL anionit puternic bazic Amberlite IRA-400, care prealabil a fost trecut în forma OH^- prin tratare cu 100 mL soluție de 0,5% $NaOH$. Ionitul reține din soluție cromul în forma de cromat-ion, iar aluminiul în forma de aluminat-ion.

20 Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că nu permite modificarea anionitului puternic bazic cu compuși de $Cr(III)$, efectuarea lui necesită multe etape, polimerul modificat nu capătă proprietăți de sorbție selectivă.

Problema pe care o rezolvă invenția dată constă în posibilitatea modificării cu compuși de $Cr(III)$ a polimerilor ionici reticulați ce conțin grupe R_4N^+ ca rezultat al căreia ei devin selectivi față de sorbția unor anioni cum ar fi NCS^- , NCO^- , CN^- ș. a., pot să catalizeze unele procese chimice.

25 Rezultatul tehnic obținut constă în modificarea specifică a polimerilor, care astfel devin selectivi în sorbția ionilor NCS^- , NCO^- , CN^- etc.

Esența invenției constă în faptul că polimerii ionici reticulați ce conțin grupe puternic bazice se tratează cu soluție de alauni sau de sulfat de crom(III) ce conține 2,0...2,5 g/L $Cr(III)$ cu pH 4...4,3 în raport al volumului soluției (mL) cu masa polimerului (g) de 100:(0,5...1) la temperatura de 30 55...65°C timp de 18...20 ore.

Condițiile de modificare a polimerilor au fost determinate în modul următor:

1. Determinarea conținutului optim de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ în soluție pentru modificarea polimerului

35 Probe a câte 0,2 g de polimer AV-17, care conține grupe funcționale R_4N^+ , au fost tratate cu 100 mL soluție de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ cu conținutul de: 14,97, 17,96, 19,96, 21,96, 23,95, 24,95 g/L cu pH $4,1 \pm 0,1$ la temperatura de 60°C timp de 24 ore. După aceasta, probele au fost transferate pe filtru, spălate cu puțină apă distilată (20 mL). Determinarea conținutului de crom în polimer a fost efectuată fotocolorimetric cu Trilon-B, după desorbție cu soluție de 2,0 mol/L H_2SO_4 .

40 Rezultatele obținute (tab. 1) demonstrează că concentrația optimă a soluției trebuie să fie în intervalul de 20,0...24,0 g/L $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sau de 2,0...2,5 g/L $Cr(III)$. La concentrații mai mici de 2,0 g/L cantitatea de $Cr(III)$ în polimer se micșorează, iar la concentrații de $Cr(III)$ în soluție mai mari de 2,5 g/L conținutul lui în polimer practic nu se schimbă.

Tabelul 1

Concentrația $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ în soluție, g/L	14,97	17,96	19,96	21,96	23,95	24,95
Concentrația $Cr(III)$ în soluție, g/L	1,56	1,87	2,08	2,29	2,50	2,60
Conținutul de crom în polimer, mg/g	60,89	63,93	65,76	66,98	67,58	67,58

45 2. Determinarea duratei de contactare a polimerului cu soluția de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Probe a câte 0,2 g de polimer AV-17 și Varion-AD au fost tratate cu 10 mL soluție de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ cu concentrația de 20 g/L cu pH $4,1 \pm 0,15$ la temperatura de 60°C timp de 14; 16; 18; 20 și 23 ore. După filtrare și prelucrarea probelor ca în exemplul 1, au fost obținute rezultatele prezentate în tabelul 2. Aceste rezultate demonstrează că în condițiile date echilibrul procesului se stabilește în 18...20 ore.

50

MD 1027 G2

4

Durata de contactare mai mare de 20 ore a polimerului cu soluția nu mărește cantitatea de Cr(III) în polimer, iar mai mică de 12 ore o micșorează.

5

Tabelul 2

Durata tratării polimerului, ore	14	16	18	20	22	23
Conținutul de crom în polimerul AV-17, mg/g	64,54	66,98	70,02	71,24	71,85	71,85
Conținutul de crom în polimerul Varion-AD, mg/g	51,88	54,16	55,30	55,87	55,87	55,87

3. Determinarea temperaturii optime de modificare a polimerului

10 Probe a câte 0,2 g de polimer AV-17 și Varion-AD au fost tratate cu 100 mL soluție de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ cu concentrația de 20 g/L, cu pH $4,1 \pm 0,15$ timp de 20 ore la temperaturile de: 30; 40; 50; 60; 70 și 80°C.

Prelucrarea probelor pentru determinarea conținutului de Cr(III) a fost efectuată ca în exemplul 1.

15 Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3 și demonstrează că temperatura optimă de modificare a polimerului se află în intervalul 55...65°C. Temperatura mai mare de 65° și mai mică de 55°C micșorează cantitatea de Cr(III) în polimer.

Tabelul 3

Temperatura soluției cu care s-a tratat polimerul, °C	30	40	50	60	70	80
Conținutul de crom în AV-17, mg/g	20,09	31,66	44,45	54,19	43,23	30,44
Conținutul de crom în Varion-AD, mg/g	11,40	21,67	31,36	41,05	35,92	31,93

4. Determinarea pH-ului optim de modificare a polimerului

20 Probe a câte 0,2 g de polimer AV-17 au fost tratate cu 100 mL soluție de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ cu concentrația de 20 mL timp de 20 ore la temperatura de 30°C și la valori ale pH-ului de 2,0; 2,5; 3,2; 3,6; 4,0; 4,3, care s-au menținut constante. Prelucrarea probelor pentru determinarea conținutului de Cr(III) a fost efectuată ca în exemplul 1.

25 Datele obținute (tab. 4) demonstrează că pH-ul optim de modificare a polimerului se află în intervalul 4,0...4,3.

pH-ul soluției mai mic de 4,0 duce la micșorarea cantității de Cr(III) în polimer, iar mai mare de 4,3 poate cauza formarea precipitatului de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ din soluție.

Tabelul 4

pH-ul soluției la care a fost tratat polimerul	2,0	2,5	3,2	3,6	4,0	4,3
Conținutul de crom în polimer, mg/g	3,95	5,33	9,90	16,74	24,35	34,25

30 5. Determinarea raportului dintre masa polimerului (g) și volumul soluției de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (mL)

Probe a câte 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 g de polimer AV-17 au fost tratate cu 100 mL soluție de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ cu concentrația de 20 g/L cu pH $4,2 \pm 0,1$ timp de 20 ore la temperatura de 60°C. Prelucrarea probelor pentru determinarea conținutului de Cr(III) a fost efectuată ca în exemplul 1.

35 Datele obținute (tab. 5) demonstrează că pentru modificare raportul masei polimerului (g) către volumul soluției de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (mL) trebuie să fie de (0,2...1):100.

Tabelul 5

Masa polimerului, g	0,2	0,5	1	2	3	4	5	6	7
Conținutul de crom în polimer, mg/g	44,14	38,81	32,73	25,12	19,45	14,61	9,74	6,09	6,09

MD 1027 G2

5

Exemple de efectuare a procedurii de obținere a ionizilor modificali

Probe a câte 0,2 g de diferiți polimeri au fost tratate cu 100 mL soluție de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ cu concentrația de 20 g/L, cu pH $4,2 \pm 0,1$, la temperatura de $60^\circ C$, timp de 20 ore. După filtrare, pentru determinarea conținutului de Cr(III), probele au fost prelucrate ca în exemplul 1. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 6.

5

10

15

Tabelul 6

Polimerul	Grupele funcționale	Conținutul de Cr(III) în polimer, mg/g
AV-17-2-P	$>N^+(CH_3)_2$	57,5
4VP(8%-DVB) acrilonitril	$>N^+-CH_2-CH_2-CN$	67,88
4VP(8%-DVB) acrilamidă	$>N^+-CH_2-CO-NH_2$	68,38
4VP(8%-DVB) metilvinilcetonă	$>N^+-CH_2-CO-CH_3$	51,25

Rezultatele prezentate în tabelul 6 demonstrează că procedeul propus permite modificarea cu compuși de Cr(III) a diferitelor tipuri de ioniți ce conțin grupe funcționale R_4N^+ .

20

(57) Revendicare:

Procedeu de modificare cu compuși de Cr(III) a polimerilor ionogeni reticulați ce conțin grupe R_4N^+ prin tratarea polimerilor cu soluții apoase conținând Cr(III), caracterizat prin aceea că tratarea se efectuează cu o soluție de alauni de Cr(III) sau de sulfat de Cr(III) ce conține 2,0...2,5 g/L de Cr(III), cu pH 4...4,3, în raport de 0,2...1,0 g de polimer la 100 mL de soluție, la temperatura de $55...65^\circ C$, timp de 18...20 ore.

25

(56) Referințe bibliografice:

- Мелешко В.А., Евсикова Л.П., Куролап Н.С., Новиков Н.Г. Исследование закономерности сорбции хромат- и сульфат-ионов на анионите АВ-17 из разбавленных растворов. Сб. Теория и практика сорбционных процессов, 1975 г. Изд. ВГУ (Воронеж), с. 64
- Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии, ч. 2, 1985 г., Мир (Москва), с. 275-276

Șef secție: CRECETOV Veaceslav

Examinator: JOVMIR Tudor

Redactor: CANȚER Svetlana