



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90101344.7

[51] Int.Cl⁵
C08F 8/24

[43] 公开日 1990年10月31日

[22] 申请日 90.3.14

[30] 优先权

[32]89.3.15 [33]GB [31]8905934

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 汉斯-彼得·施奈德

约恩·马德里·高拉奇-道特

马留斯·阿德尔伯特·玛利亚·库明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 任宗华

C08J 3/24

说明书页数: 21

附图页数:

[54] 发明名称: 制备吸附性多孔树脂珠粒的方法

[57] 摘要

流体流如空气或水通过吸附性多孔树脂珠粒回收其中的有机物质(卤化碳, 烃或卤代烃)。该珠粒制备如下: a. 苯乙烯或烷基苯乙烯和二乙烯基苯和/或三乙烯基苯合成的交联共聚物珠粒卤烷基化, b. 将卤烷基化共聚物珠粒纯化, c. 在惰性有机液体中将卤烷基化共聚物珠粒溶胀并使溶胀的珠粒催化交联。卤烷基化反应中的交联共聚物珠粒是 99.8% 到 98.2% (重量) 的苯乙烯或烷基苯乙烯和 0.2% 到 1.8% (重量) 的二乙烯基苯和/或三乙烯基苯合成的微孔共聚物珠粒。

< 21 >

1. 一种制备吸附性多孔树脂珠粒的方法，该方法是：

(a) 将由(i)苯乙烯或烷基苯乙烯和(ii)二乙烯基苯和/或三乙烯基苯合成的交联共聚物珠粒进行卤烷基化；

(b) 将卤烷基化后的共聚物珠粒纯化；

(c) 在弗列德—克拉福兹催化剂存在下在一惰性有机液体中将卤烷基化后的共聚物珠粒溶胀并进行后继交联反应；

其特征是用来进行卤烷基化的共聚物珠粒是由(i)含量为99.8%到98.2%(重量)的苯乙烯或烷基苯乙烯和(ii)含量为0.2%到1.8%(重量)的二乙烯基苯和/或三乙烯基苯合成的微孔共聚物珠粒，百分数是按(i)和(ii)的总重量为基准计算的。

2. 权利要求1中的方法，其特征是用来进行卤烷基化的共聚物珠粒是由(i)含量为99.7%到98.5%(重量)的苯乙烯或烷基苯乙烯和(ii)含量为0.3%到1.5%(重量)的二乙烯基苯和/或三乙烯基苯合成的微孔共聚物珠粒，百分数是按(i)和(ii)的总重量为基准计算的。

3. 权利要求1中的方法，其特征是用来进行卤烷基化的共聚物珠粒是由(i)含量为99.5%到99.0%(重量)的苯乙烯或烷基苯乙烯和(ii)含量为0.5%到1.0%(重量)的二乙烯基苯和/或三乙烯基苯合成的微孔共聚物珠粒，百分数是按(i)和(ii)的总重量为基准计算的。

4. 权利要求1中的方法，其特征是用来进行卤烷基化的共聚物

珠粒是由(1)苯乙烯和(11)-7-烯基苯合成的微孔共聚物珠粒。

5。权利要求1中的方法，其特征是微孔共聚物珠粒具有0.5—2.5 nm的平均孔径。

6。一种将含有有机物质的流体流通过吸附性多孔树脂珠粒来回收流体流中的有机物质的方法，其特征是所用的吸附性多孔树脂珠粒是按照权利要求1—5中的任何一种方法制备的。

7。权利要求6中的方法，其特征是有机物质是一种烃和/或卤代烃。

8。权利要求6中的方法，其特征是流体流是水溶液介质或空气。

9。权利要求6中的方法，其特征是将含有卤代烃的空气流在—25℃到+50℃温度范围内和0.5巴到2巴压力条件下通过吸附性多孔树脂珠粒。

10。权利要求6中的方法，其特征是将含有卤代烃的空气流在—25℃到+50℃温度范围内和0.5巴到2巴压力条件下通过吸附性多孔树脂珠粒，且其进一步的特征是在50℃到140℃温度范围内和10毫巴到300毫巴的压力条件下将被吸附的卤代烃从吸附性多孔树脂珠粒上脱附下来。

制备吸附性多孔树脂珠粒的方法

本发明涉及制备吸附性多孔树脂珠粒的方法以及将含有待回收有机物质的流体流通过该吸附性多孔树脂珠粒来回收有机物质的方法。

在工业化生产中通常使用的有机物质主要是有机溶剂。在使用过程中有机溶剂经常与空气、水或其它流体流相接触从而被稀释。为了避免造成环境污染问题以及在许多情况下为了回收可再次使用的有价值的有机物质，十分需要从这些流体流中回收这类有机物质。

活性炭常常被用来回收有机物质如烃类和卤代烃类。典型的方法是将气流（例如含有这类有机物质的空气流）通过填有活性炭的过滤床。吸附了烃类或卤代烃类的活性炭，可以在高温下用蒸汽处理再生。这种方法存在根本的缺陷，在水存在下加热时某些卤代烃分解。由此产生的酸如盐酸造成严重的腐蚀问题。用于活性炭再生处理的蒸汽将受到烃类的污染，从而不得不对再生处理后的蒸汽进行净化处理。此外，在活性炭，水和热的综合作用下常常破坏了添加到卤代烃中的稳定剂。

人们花费了大量精力来研究制备交联聚合物，典型的是珠状树脂，用于各种用途。在从流体流中回收有机物质的方法中已建议采用某些交联的聚合物。

众所周知的交联聚合物是由乙烯基芳烃单体（如苯乙烯， α -甲基苯乙烯）用一种寡乙烯基苯（如二乙烯基苯或三乙烯基苯）交联而成的聚合物。

美国专利 3686827 中建议采用用二乙烯基苯交联的烷基苯乙烯聚合物来除去有机蒸汽如汽油蒸气，二氯甲烷，或三氯乙烯。

西德专利 DE-A-2027065 (对等于美国专利 3727379 号) 建议采用苯乙烯和 2~80% (重量) 的含极性基团的二乙烯基苯的聚合物来除去气体中的杂质。这些杂质的例子有二氧化硫，硫醇类，芳族、饱和的或不饱和的烃类，醇类，醚类或胺类。该种聚合物含有卤素，硝基，羧基，酯基，醛基，酮基，酰胺基，氰基，或羟甲基等基团。

美国专利 4358546 中描述了一种由氯甲基苯乙烯和二乙烯基苯制备的交联共聚物，二乙烯基苯的摩尔百分数为 9.0%—17.0%。

美国专利 3822244 中描述了一种交联聚苯乙烯的方法，先将聚苯乙烯分子中的苯环氯甲基化，再经过脱氯化氢生成甲基桥交联键，所有反应是在聚苯乙烯的非溶剂介质 (是氯甲基醚的溶剂) 中在弗列德—克拉福兹 (Fried-Crafts) 催化剂存在下进行的。

为了提高芳族聚合物珠粒的孔隙度和吸附性能，内行的人们曾建议制备轻微交联的芳香聚合物珠粒，然后在弗列德—克拉福兹催化剂存在下将这些珠粒进行后继交联。

美国专利 4263407 中披露了大网络状聚合物吸附剂以及它们从气流中回收有机溶剂的应用。这种大网络状吸附剂是将聚苯乙烯或苯乙烯和二乙烯基苯共聚物的珠粒交联成大网络 (大孔隙) 珠粒用一种多官能团烷基化或酰基化试剂在弗列德—克拉福兹催化剂存在下进行外部后继交联而制备的。这种处理的吸附树脂需要用另加的外交联剂，并显示出溶胀特性，溶胀过程中树脂的物理稳定性消失并增加了树

脂的污损。在美国专利 3 7 2 9 4 5 7 中描述了一个相类似的添加辅助的交联剂的方法，其中由二官能基苄基化合物提供交联桥基。

美国专利 4 1 9 1 8 1 3 和 4 1 9 2 9 2 0 中披露了由轻度交联的乙烯基苄基氯共聚物珠粒制备的高聚物吸附剂。这种轻度交联的共聚物在弗列德—克拉福兹催化剂存在下发生后继交联反应。由此得到大网络状吸附性聚合物珠粒。在美国专利 4 2 6 3 4 0 7 中叙述了这种珠粒的同样用途。制备这种树脂非常昂贵，原因乙烯基苄基氯的价格太贵。

美国专利 2 6 2 9 7 1 0 中披露了由 0.5%—8% 二乙烯基苯交联的卤甲基化的苯乙烯聚合物。交联的苯乙烯/二乙烯基苯共聚物用氯甲基醚和弗列德—克拉福兹催化剂处理进行氯甲基化。在卤甲基化反应过程中，会发生一些由卤甲基化试剂引起的交联作用。卤甲基化后的树脂珠粒与三甲胺气体反应转化为离子交换树脂珠粒。一些由这样制备得到的含季铵基团的离子交换树脂是高度多孔隙的，可用于吸附青霉素。

欧洲专利申请 1 5 2 7 8 0 号文件中披露了一种提高单乙烯基和多乙烯基芳香化合物的交联共聚物的孔隙度的方法。该方法包括将不含卤甲基基团的交联的芳香共聚物珠粒在有机溶剂中与一种路易士 (Lewis) 酸催化剂相接触。欧洲专利申请 1 5 2 7 8 0 号文件中建议使用公布的这种树脂来除去酸性水溶液中的头孢菌素 C。

由于这些聚合物材料中有许多种没有足够的物理稳定性，防护费用高或没有足够的 (动态的) 容量，这些聚合物材料中的绝大多数未被大规模地用来回收有机物质如从流空流 (像空气或水) 中回收卤代

烃。

民主德国专利 DD-A-249703 中披露了一种制备具有 $800 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 表面积的多孔性聚合物吸附剂的方法。在专利 DD-A-249703 中对前面提到的许多专利进行了讨论。专利 DD-A-249703 的发明者们试图克服前面提到的各种专利中披露的聚合物珠粒的缺点。根据他们的说法，由苯乙烯和二乙烯基苯共聚制备高聚物吸附剂，其中共聚物交联是用 2%~8% (重量) 用量的二乙烯基苯交联剂进行的。然后往共聚物中引入氯甲基基团，氯甲基基团的取代程度大于 0.4 (含 11.5% 的氯)。用有机溶剂洗涤共聚物，除去溶剂，用含卤素的烃类溶剂使该交联的聚苯乙烯溶胀。在弗列德-克拉福兹催化剂的存在下将溶胀后的共聚物进行后继交联反应。反应完成后除去产物中的氯代烃，然后将该产物进行亲水性的。后继交联反应所得聚合物珠粒的特点是具有良好的吸水性。

作为上述方法的另一个例子，民主德国专利 DD-A-249703 中建议按上述方法在一个反应条件下含有 2%~8% (重量) 二乙烯基苯的未功能化的苯乙烯，与二乙烯基苯交联共聚物进行氯甲基化，并对氯甲基化后的共聚物进行后继交联反应。

专利 DD-A-249703 中提到，按所述方法制备的吸附剂树脂适用于吸附气体，液体，以及固体，并且在解决化学工业中的废水，分离，提纯等问题上是可行的。

专利 DD-A-249703 中提到了和专利 DD-A-249274 中所述的同样的树脂以及同样的制备方法。这种吸附树脂珠粒必须做成亲水性的。专利 DD-A-249274 中介绍

了用这种树脂来除去肾或肝功能失常的病人体液中的有害物质如毒素和尿键合物质。

专利 DD-A-249194 和 DD-A-249193 中建议使用亲水性吸附树脂来除去氯化氢气体中的脂肪烃，芳香烃和/或氯代烃。该亲水性吸附树脂具有 $800 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 的内表面积。这种吸附性树脂是将苯乙烯/二乙烯基苯通过“特殊”的后继交联反应制备的。不论是专利 DD-A-249194 或是 DD-A-294193 都没有说明怎样进行这种后继交联反应。“Wofatit Y 77”被提出来作为这种吸附性树脂的一个例子。使用过的树脂珠粒用蒸汽处理脱附。然而用蒸汽脱附处理存在前面述及的缺点。在水和热的作用下某些卤代烃裂解。所产生的酸例如盐酸会造成严重的腐蚀问题。用来使吸附树脂再生的蒸汽将被烃类污染从而在树脂再生后还必需将蒸汽净化。当树脂吸附的卤代烃类与水不混溶时，对蒸汽的净化处理不会有任何实际上的困难。然而与废水净化相关的主要困难是当这类有机物质可溶于水或与水混溶时难以处理。

此外，像专利 DD-A-249194，DD-A-249193，DD-A-249703 和 DD-A-249274 中述及的亲水性吸附树脂珠粒在从流体流（如水或空气）中回收有机物质时用途有限。当从水中回收有机物质时，亲水性吸附树脂也吸附水，这使得树脂吸附有机物质的容量降低。此外，亲水性树脂在水中会发生溶胀，这使得树脂的单位体积吸附能力降低。吸附水也使得脱附步骤变得困难。此外，为了避免另外的分离步骤，非常希望在对吸附树脂脱附处理时回收到无水的有机物质，例如无水的卤代烃。此外，当从空气中回收有机物质时，这类吸附树脂从潮湿空气中吸附水蒸汽，这是令人

不满意的。在脱附步骤当升高温度时，在水存在下某些卤代烃裂解。因此，如果能提供一种新的方法来制备用于从流体流中回收有机物质的吸附性多孔树脂珠粒，那将是令人满意的。

本发明的一个内容是制备吸附性多孔树脂珠粒的方法，该方法是：

- a) 将 (i) 苯乙烯或烷基苯乙烯和 (ii) 二乙烯基苯和/或三乙烯基苯的交联共聚物珠粒进行卤烷基化；
- b) 将卤烷基化后的共聚物珠粒纯化；
- c) 在弗列德—克拉福兹催化剂存在下在惰性有机溶剂中将卤烷基化后的共聚物珠粒溶胀并进行后继交联反应；

该方法的特征是，所用的卤烷基化的树脂珠粒是由按单体 i 和 ii 总重量计算的 99.8%~98.2% (重量) 的苯乙烯或烷基苯乙烯 (i) 和 0.2%~1.8% (重量) 的二乙烯基苯和/或三乙烯基苯 (ii) 合成的微孔共聚物珠粒。

本发明的另一个内容是将含有有机物质的流体流通过吸附性多孔树脂珠粒来回收流体流中的有机物质的方法，该方法的特征是其中所用的吸附性多孔树脂珠粒是按上述方法制备的。

卤烷基化后纯化的交联共聚物珠粒在溶胀状态下和适量的弗列德—克拉福兹催化剂在能够催化后继交联的条件下相接触，进行后继交联处理。树脂珠粒选用氯甲基化的苯乙烯和二乙烯基苯的共聚物珠粒为好。

按本发明方法制备的后继交联的吸附性树脂珠粒的特点是由珠粒内部的亚甲基桥基形成稳定的刚性交联键。这种刚性交联键是通过将溶胀后的卤烷基化的共聚物珠粒与弗列德—克拉福兹催化剂相接触而

生成的。在树脂高度溶胀状态下进行后继交联反应造成聚合物分子链之间发生相当大的位移（重排）。这就使得多孔性树脂珠粒具有所期望的吸附性能。

根据本发明的方法可以制得憎水性的吸附性和/或吸收性树脂珠粒，即树脂珠粒不会吸收大量的水，因此在水中不会明显溶胀。

用于进行后继交联反应制备吸附性多孔树脂珠粒的卤烷基化的交联共聚物珠粒是众所周知的一类材料，像美国专利4 297 220，4 564 644和4 382 124中所述的材料和F. Helfferich所著《离子交换树脂》一书中所述的材料（McGraw Hill出版社，1962出版，60—61页）。

交联的共聚物是由（i）从99.8%，99.7%更好，最好是99.5%（重量）到98.2%，98.5%更好，最好是99.0%（重量）的苯乙烯或烷基苯乙烯和（ii）从0.2%，0.3%更好，最好是0.5%（重量）到1.8%，1.5%更好，最好是1.0%（重量）的二乙烯基苯和/或三乙烯基苯共聚而成的，所有的重量百分数是以单体（i）和（ii）总重量为基础计算的。

二乙烯基苯和/或三乙烯基苯的用量是十分关键的。二乙烯基苯或三乙烯基苯或两者一起都可以用于交联聚合物。二乙烯基苯是优选的交联剂。然而二乙烯基苯和三乙烯基苯的总用量绝不能超过1.8%，不超过1.5%更好，最好是不超过1.0%（按单体（i）和（ii）总重量计算）。如果交联聚合物中含有更多的二乙烯基苯和/或三乙烯基苯，则交联的共聚物在后继交联反应之前不能充分地溶胀，这将造成后继交联的微孔吸附树脂珠粒的孔隙度和表面积降低。

可以采用的烷基苯乙烯的例子有含 C_{1-12} 的烷基苯乙烯，其中烷基可处于苯乙烯苯环中的邻、间或对位，像甲基苯乙烯，乙基苯乙烯，正丙基苯乙烯或异丙基苯乙烯，或者是如同美国专利 3686827 中第 1 栏第 4 2—5 5 行中所述的含 C_{4-12} 烷基的苯乙烯类，主要是叔烷基苯乙烯类如叔丁基苯乙烯，叔戊基苯乙烯，叔辛基苯乙烯和叔十二烷基苯乙烯，但是也可以用正烷基苯乙烯类，如正己基苯乙烯。对位烷基取代的苯乙烯是最优选的烷基苯乙烯。

其它可用的烷基苯乙烯是 α -甲基苯乙烯和同前面所述一样在苯环上有烷基取代的 α -甲基苯乙烯。

较好的是选用未取代的 α -甲基苯乙烯，最好是选用未取代的苯乙烯进行共聚合合成聚合物珠粒。

苯乙烯和二乙烯基苯按前述的重量比例聚合成的交联的共聚物珠粒最适用于下面所述的卤烷基化反应。因此，下面参照苯乙烯/二乙烯基苯 (DVB) 共聚物珠粒进行叙述。尽管本发明的范围不限于此。

卤烷基化后的共聚物珠粒是微孔性或“凝胶状”珠粒，即珠粒的平均孔径最高达 2.8 nm，较好的为 0.5—2.5 nm，更好的是 1—2 nm。

微孔性共聚物珠粒由 99.8%—98.2%，99.7%~98.5% 更好，最好是 99.5%~99.0% (重量) 的苯乙烯和 0.2%~1.8%，0.3%~1.5% 更好，最好是 0.5%~1.0% (重量) 的二乙烯基苯共聚而成，上述百分数是以苯乙烯和 DVB 的总重量为基准计算的。

在树脂珠粒的整个径向上 DVB 含量即交联的程度不需要均匀分

布。树脂珠粒在壳层的交联程度可以比核心区域的低。交联键这种分布被称作“心/壳结构”。

“心/壳结构”一词的含义是共聚物珠粒的聚合态结构从里到外在变化。聚合物结构的这种变化可以是逐渐的，形成具有径向聚合结构梯度的珠粒。或者是，聚合结构沿珠粒的径向由里向外的变化可以相当急剧。在任何情况下，所产生的效果是使得这些微孔性树脂珠粒有一个具有某种聚合结构的相当明显的心部和具有另一种聚合物结构的相当明显的壳层部。共聚物珠粒的这种心/壳结构可以采用已知的分析技术，例如像欧洲专利申请书0 1 0 1 9 4 3中所述的分析技术测定出来。未经后继交联反应的树脂珠粒可以按照欧洲专利申请书0 1 0 1 9 4 3中所述的方法制备。

在树脂珠粒壳层区交联程度即D V B的含量，以聚合物总重量为基准计算不超过1.5%为好，最好是不超过1%。在树脂珠粒心部区交联程度即D V B的含量可以占到聚合物总重量的1.8%以上。一般在树脂珠粒心部D V B的含量，按聚合物总重量计算可以达到4%，以达到3%为好。然而在树脂珠粒中平均交联程度（D V B含量）是在前面所述的范围之内，即按聚合物总重量计算为0.2%到1.8%之间。

微多孔性共聚物可采用通常的悬浮聚合技术，如美国专利4 5 6 4 6 4 4中所述的方法制备。通常的悬浮聚合方法在F. Helfferich著的《离子交换树脂》一书中也有叙述（McGraw-Hill Book Company出版，1962年，纽约），在美国专利4 4 1 9 2 4 2和4 4 4 4 9 6 1中也有叙述。微多孔性共聚物的特征是，当树脂处于干燥状态时在进行后继交联反应之前缺少明显的孔

隙度。

在本发明方法的 (a) 步骤中, 交联的苯乙烯 / D V B 共聚物珠粒通过往该共聚物珠粒中引进卤烷基基团 (最好为氯甲基基团) 进行卤烷基化。对共聚物珠粒进行氯甲基化的方法是内行人所熟悉的方法, 如同在上述的《离子交换树脂》一书第 5 3 页中所述的方法, 以及在美国专利 2 6 4 2 4 1 7; 2 9 6 0 4 8 0; 2 5 9 7 4 9 2 和 3 3 3 1 6 0 2 中所述的方法。卤烷基化反应的典型方法包括用卤烷基化试剂将共聚物珠粒溶胀, 选用溴甲基甲醚, 氯甲基甲醚, 或甲醛和盐酸混合物为好。最好是在有弗列德—克拉福兹催化剂存在的烷基化反应条件下将氯甲基甲醚与共聚物珠粒相接触, 催化剂的例子有氯化锌, 氯化铁, 氯化铝, 或氯化锡。卤甲基化反应在温和条件下进行为好, 低于 5 0 °C 较好, 在 4 0 ~ 4 8 °C 之间进行更好, 以防止在相邻两个芳香环之间发生次反应生成亚甲基桥键。据信这种额外的交联反应降低本发明方法中所用的树脂珠粒的吸附性能。

共聚物树脂珠粒卤烷基化后, 将树脂珠粒纯化 (本发明方法中的 (b) 步骤)。 “纯化” 的含义是除去弗列德—克拉福兹催化剂和氯甲基化试剂, 以及水和任何当作洗涤液使用的含氧有机液体。最好是用含氧有机液体洗涤珠粒, 从卤烷基化的共聚物珠粒中除去弗列德—克拉福兹催化剂及卤烷基化试剂, 选用醇, 酮或缩醛类如甲醇, 丙酮或甲醛缩二甲醇等有机液体较好。内行人都熟知且在 G. A. Olah 所著的《Friedel—Crafts and Other Related Reaction》 (“弗列德—克拉福兹及其它有关反应”) 一书 (John Wiley & Sons 公司出版, 1 9 6 2 年, 纽约及伦敦) 中有叙述, 金属卤化物 (弗列德—克拉福兹催化剂) 与含氧的卤烷基

化试剂像氯甲基甲醚和反应付产物复合或反应生成金属卤化物复合物。

虽然不十分清楚为什么，但确信由于金属卤化物（弗列德—克拉福兹催化剂）和含氧卤烷基化试剂反应，使得有必要在进行后继交联反应之前除去弗列德—克拉福兹催化剂复合物。这种金属卤化物的复合物没有足够的催化活性来促进芳族弗列德—克拉福兹烷基化反应，像脱烷基化反应，烷基转移反应，异构化反应和重排反应，这些反应对于增加共聚物的膨胀性并进而增加最终产品的孔隙度是需要的。经过洗涤步骤后，从卤烷基化了的聚合物珠粒中除去水或上述的含氧的有机液体。为达此目的可以采用已知方法，例如在减压下将树脂珠粒干燥，升高温度或简单地用空气干燥，或者可以进行蒸馏。可以在一种有机溶胀液的存在下进行蒸馏。优选的溶胀液体如后面所述。进行干燥或蒸馏所要达到的条件是使得含氧有机液体和水的含量减少到不会使用来进行后继交联反应的弗列德—克拉福兹催化剂失活为准。

经纯化后，按照本发明方法中的（ \cdot ）步骤将卤烷基化了的树脂珠粒进行后继交联反应。将卤烷基化了的共聚物珠粒在一惰性有机液体中溶胀。“惰性”这个词是指该有机液体在反应条件下不与树脂珠粒或催化剂反应。可使用的有机液体范围广泛，包括氯代烃像氯苯，二氯乙烷，二氯甲烷，二氯丙烷，和二氯代苯，或者芳族硝基化合物如硝基苯。该有机液体选用二氯乙烷为好。

当卤烷基化了的共聚物珠粒在有机溶胀液中处于溶胀状态时，加入弗列德—克拉福兹催化剂，溶胀的树脂珠粒发生后继交联反应。较为可取的是将混合物加热到 $20 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之间维持足够的时间（较可取的是 $0.5 \sim 30$ 小时之间）使树脂珠粒进行后继交联反应。更

为可取的反应温度是从60℃到有机溶剂液体的回流温度之间，反应时间为0.5~8小时之间。最可取的是反应温度为60~85℃之间。反应温度和反应时间根据反应混合物中的活性物质和催化剂的不同而变化。

任何弗列德—克拉福兹类型的催化剂都可用来催化后继交联反应，像酸性金属卤化物包括氯化铝，氯化锡，溴化铝，氟化硼，氯化锌或氯化铁。该类催化剂的有效用量范围一般是聚合物材料总重量的0.001%~50%（重量），最好是5%~30%（重量）。最佳用量依照进行反应所选用的反应试剂和条件而定。

反应之后，即当判断后继交联反应充分完成之后，最好使反应混合物迅速停止反应。将所制得的后继交联后的吸附性树脂珠粒进行彻底洗涤，首先用非质子有机液体为好，如酮类（像丙酮）、醚类或缩醛类（如二甲醇缩甲醛）；然后用质子有机液体像醇类（如甲醇）或羧酸类；然后再用稀无机酸类，像稀的盐酸、硫酸或磷酸的水溶液和水进行洗涤。然后将后继交联后的树脂珠粒从液体中分离出来。

基于本发明方法中所用的经后继交联反应的吸附性多孔树脂珠粒通常是从由常规悬浮聚合方法制得的苯乙烯/DVB共聚物制备而得到这一事实，可知树脂颗粒大小可以在很宽范围内调节。一般树脂珠粒大小范围在10—2000微米之间，较可取的是在100—1200微米之间，更可取的是在200—600微米之间。

通常按本发明方法制备的后继交联后的吸附性树脂珠粒具有600 m²/g到1600 m²/g的表面积，最好是从1000 m²/g到1500 m²/g。

已经观察到，随着后继交联程度（亚甲基桥）的增加，树脂的孔

隙度增加。据信这种孔隙度的增加主要是由于在溶胀状态下聚合物链的重排和生成亚甲基桥所造成的。随着后继交联程度（亚甲基桥）增加造成表面积增加的原因是由于微孔隙（直径不大于2.8 nm的孔隙）数目增加了。后继交联后的吸附性树脂珠粒的平均孔隙直径在0.5—2.5 nm之间为好，在1—2 nm之间更好。后继交联的吸附性树脂珠粒通常具有孔隙度（比孔隙体积）在0.1 cm³/g到1.5 cm³/g之间，最好是在0.5 cm³/g到1.3 cm³/g之间。

通常将卤烷基化的共聚物珠粒进行后继交联反应的结果是得到亚甲基桥键与苯基的比例为0.1—0.9比1，较为可取的是0.4—0.8比1，最好是0.6—0.8比1。

通常按照本发明方法制备的后继交联后的吸附性树脂珠粒具有0.3—1.2 μm的平均粒径，最好是平均粒径为0.4—1.0 μm。

如此制得的树脂珠粒是经后继交联的多孔的吸附性和/或吸收性树脂珠粒。通过适当地选择单体，溶液溶剂和弗列德—克拉福兹催化剂，可以制备得到具有高表面积，高孔隙度，良好的物理稳定性和憎水行为的聚合物，正如本文中前面较为详细地讨论过的那样。

按照本发明的方法制备的上述的吸附性多孔树脂珠粒在从流体流（即气流或液流）中回收有机物质的方法中十分有用。

气流的例子有混有有机物质的氧气，氮气，二氧化碳气或它们的混合物如空气。

最常见的液体流的例子是含有溶解了的有机物质（如烃类，卤代烃类或下面所述的卤化碳类）的水溶液。

上述的吸附性多孔树脂珠粒在从流体流中回收非常少量的有机物

质(通常少于流体重量的5%,更常见的是甚至少于1%)时特别有用。因此,这种吸附性多孔树脂珠粒在气体和水的净化方法中非常有用。

在实施本发明时将含有有机物质的流体流,例如气流或液流,通过至少一个由所述的吸附性树脂珠粒组成的吸附床。树脂珠粒吸附有机物质。使流体流连续通过吸附床,直到流出吸附床的流体中所含有的有机物质的量超过了合格含量时停止。然后将树脂珠粒进行脱附处理。可以在任何已知的一般吸附设备中进行吸附和脱附处理。

可以和吸附过程中流体流流动相同方向进行脱附处理,然而较为可取的是进行逆向脱附处理。

在回收条件下处理的流体流以气流为好。按照本发明的方法可以从气体如空气中分离出来的最重要的杂质有:

a) 烃类,最好是具有4个或更多碳原子的烃类,或这些烃类的混合物如汽油,

b) 卤代烃类,特别是具有1—3个碳原子的饱和的和不饱和的卤代烃类或者芳香卤代烃类。

它们可以是部分氯化的或溴化的或氟化的烃类,如氯甲烷,二氯甲烷,三氯甲烷,三氟甲烷,氯乙烷,1,2—二氯乙烷,1,1—二氯乙烷,1,1,1—三氯乙烷,1,1,2—三氯乙烷,1,1,2,2—四氯乙烷,1,1,2,2—四氟乙烷,三氯乙烯,1,2—二氯丙烷,1,2,3—三氯丙烷,三氟甲烷,氯苯或1,2—二氯苯。部分卤代的烃类即烃中氢原子被卤素取代的烃类还包括有氯氟代烃类,像一氯二氟甲烷,二氯一氟甲烷,1—氯—1,1—二氟乙烷,1,1—二氯—1—氟乙烷,2—氯—1,1,1—三氟乙烷,

或1, 2, 2-三氟-1, 1-二氟乙烷, 溴氟代烃类和溴氯代烃类。

卤代烃可以是全卤代烃类, 即烃中所有氢原子都被卤素所取代。这里选取的例子有四氯化碳, 四氟甲烷, 全氟乙烷(C_2F_6)或四氯乙烯(全氯代乙烯)。全卤代烃类还包括氯氟代烃类, 例如二氯二氟甲烷, 三氯一氟甲烷, 1, 1, 2-三氯三氟乙烷, 1, 2-二氯四氟乙烷, 1, 1, 2, 2-四氯二氟乙烷; 溴氟代烃类, 例如一溴三氟甲烷, 以及溴氯氟代烃类如一溴一氯二氟甲烷和溴氯代烃类。

吸附过程在绝对压力至少0.5巴, 最好是至少为0.9巴的条件下进行。关于大气压力, 它意味着绝对压力在0.9-1.1巴之间, 这是十分便利的, 然而更常用的是选用大于1巴的绝对压力, 更可取的是用1-2巴的绝对压力。吸附过程在 $-25^{\circ}C$ - $+50^{\circ}C$ 之间进行较好, 最好是在 $10^{\circ}C$ - $40^{\circ}C$ 之间进行。

脱附过程中所选择的压力和温度取决于许多因素, 例如所期望的脱附时间, 有机物质的类型和具体的吸附性树脂珠粒, 吸附床的尺寸, 所采用的脱附过程等等。按本发明方法制备的吸附性多孔树脂珠粒在脱附过程中不需要用蒸汽, 这点是非常有利的。增高温度和/或降低压力就足可以使吸附性多孔树脂珠粒进行脱附。

为了获得适当的脱附速度, 所选用的温度至少要 $50^{\circ}C$, 最好是选用至少 $70^{\circ}C$ 。选择在不高于 $140^{\circ}C$ 的温度下进行脱附处理为宜, 温度根据要脱附的有机材料而定。选取 $80^{\circ}C$ - $120^{\circ}C$ 之间的温度是最适宜的。最好是对吸附床抽真空进行脱附处理。为了获得适当的脱附速度, 脱附过程中的绝对压力通常小于1巴, 较为可取的是低于800毫巴, 更为可取的是低于300毫巴, 最好是低于100

毫巴。脱附过程在绝对压力至少为10毫巴下进行较好，最好是在至少40毫巴下进行。

为了从吸附设备上除去脱附下来的有机物，在脱附步骤中使用清洗气体如空气是较为可取的方法。建议在脱附过程中保持上面所述的压力条件。惰性清洗气体流量以每小时每平方米吸附床面积通入1—40立方米为宜，更好的是通入5—15立方米。惰性清洗气体的流量的增加或减少可以是连续的或间断的；可以在抽真空的同时加入，但较为可取的是在吸附器内的压力显著降低后加入。以单位时间气体体积表示的清洗气流的平均流量，通常是要净化气流的平均流量的0.1%—15%，较可取的是1%—10%，最好是3%—7%。相应地，有机物质在清洗气体中的平均浓度（分压）比它在要净化的气流中的浓度要高得多。由于这种高浓度（即高分压），其中的有机物质可以按下面所述的方法凝聚起来。

将脱附出来的有机物质或有机物质与惰性清洗气体的混合物从吸附设备中释放出来并用已知的方法收集。在脱附过程中通常是气态的有机物质可以采用像在真空下、环境压力下或加压下冷却有机物质，或将有机物质压缩等手段使它凝聚。例如将卤化碳类，烃类或卤代烃类压缩到1—5巴的压力，最好的是在1—1.5巴压力下，而且最好将它们冷却到-25℃到20℃之间。凝聚后的有机物质可以被除去，残留的未凝聚的有机物质可以和清洗气体混合后混入到要净化的流体流中再循环处理。

已经发现，按照本发明方法制备的后继交联的吸附性多孔树脂珠粒对烃类和卤代烃类，尤其是对氯化碳类，氟化碳类，氯氟化碳类，氯代烃类，氟代烃类和氯氟代烃类具有相当高的吸附能力。此外，该

树脂珠粒对烃类和卤代烃类表现出低的吸附能，因此它们易于再生（脱附）。尤其是不需要用蒸汽在高温下使后继交联的吸附性树脂珠粒再生。树脂对烃类和卤代烃类具有高吸附能力和低的吸附能这种极佳的组合使得这种树脂珠粒在回收这类有机物质中极为有用。此外，还发现这种树脂珠粒吸附烃类和卤代烃的速度非常快。这一性能十分有益，结合其它有用的性能，它使得可以采用短吸附床。当从在操作温度下是气态的流体中除去有机物质时，所用吸附床的长度通常少于 100 cm，较好的是少于大约 50 cm，更好的是少于大约 30 cm。采用短吸附床使得吸附处理成本更为低廉。上述的各种性能的结合还使得经过脱附处理后的废气（液）流（例如空气或水）中残留的烃类或卤代烃类的含量降低到相当低的水平。

通过下列例子进一步阐述本发明的制备后继交联的吸附性多孔树脂珠粒的方法和从流体流中回收有机物质的方法，这些例子不能被认为是对本发明范围的限制。除了另作说明的以外，下面所有的份数和百分数都是重量份数和重量百分数。

往一个装有搅拌器，温度计和加热浴的装有 1000 g 蒸馏水的三口烧瓶中加入 1 克羧甲基纤维素。在搅拌下往混合物中加入 280g 苯乙烯，4.5 g 55% 纯度的技术级二乙烯基苯（按苯乙烯和 DVB 总重量计算含有 0.88% 的二乙烯基苯（DVB）），和 4.4 g 纯度为 75% 的湿过氧化苯甲酰。将混合物搅拌直到生成稳定的所需要大小液滴的悬浮体系为止。然后将该悬浮液加热到大约 75℃，并在 75℃ 下保持 4 小时。然后将温度升到大约 90℃ 并维持 1 小时。然后将悬浮液冷却到 50℃。然后将共聚物珠粒滤出并于 100℃ 下干燥。

共聚物珠粒的卤烷基化反应：往一个装有搅拌器，回流冷凝管（其上接有碱洗气管），温度计和一循环热水加热系统的2升三口瓶中加入150 g上面制备的共聚物珠粒，800 ml 氯甲基甲醚（C M M E）和50 g无水氯化铁。将反应器加热到46℃维持215分钟。待反应器冷却之后，用甲醇洗涤三次将C M M E浸渍掉。在最后一次用甲醇洗涤后，在过滤和干燥之前将树脂珠粒放置2小时。

例 1

（A） 制备后继交联的吸附性多孔树脂。

往一个三口瓶中加入70 g氯甲基化的微孔聚合物珠粒。三口烧瓶上装有搅拌器，回流冷凝管，和一支通向排风筒的通气管。在室温下用250 ml 1, 2-二氯乙烷将共聚物溶胀。经过30分钟溶胀后，加入21 g无水氯化铁。另外加入100 ml 1, 2-二氯乙烷以便能充分搅拌。将反应器加热到70℃并维持大约12小时。然后将混合物冷却并倾倒掉溶剂。留下的树脂珠粒随后用100 ml 丙酮洗两次，用甲醇洗涤几次。然后在20℃下用0.5 N盐酸和在50℃下用0.5 N盐酸将树脂珠粒各洗涤50分钟。用盐酸洗涤后，树脂珠粒用甲醇漂洗然后在真空下干燥。

经后继交联反应的树脂珠粒的比表面积为 $1341 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔隙度（比孔隙体积）为 $1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，平均孔径为1.6 nm（80%的树脂珠粒的孔径小于2.1 nm），平均珠粒尺寸为0.45 mm。

树脂的吸水能力为3.2%，这是根据例3—5中所述的与测定吸附烃类相同的原理测定的值。将一流速为 135 L/hr 的空气流在通过填有吸附性树脂珠粒的柱子之前先通过饱和的磷酸氢二钠水溶液。该空气流的相对湿度为95%。

(B) 吸附 1, 1, 1-三氯乙烷

一夹套玻璃管长 40 cm，直径 2.5 cm，一端装有玻璃过滤塞，将它称重并记录下来。往该玻璃柱中填入按前述方法制备的后继交联后的吸附性多孔树脂珠粒。填入的树脂珠粒的量足以将玻璃管填满约 10 cm。填装后的柱子再行称重，所装填的树脂珠粒的重量通过将填好后柱子重量减去空柱重量而求得。在柱顶上装配上一空气导入口，通入流速为 215 升/小时的空气流。用恒温槽保持柱子温度为大约 25℃。

通过一个可控的精密注射泵用气密性玻璃注射器将 1, 1, 1-三氯乙烷加入到将要通过吸附柱的空气流中去。入口处 1, 1, 1-三氯乙烷的浓度是在 2500—11000 体积 ppm 之间。在通过树脂珠粒床之后，在出口气流中用 Brockhuh1 LD 检测器以及当超出该检测器量程时在吸附循环的末端用气相色谱法来检测 1, 1, 1-三氯乙烷溶剂的浓度。当检测到入口处和出口处 1, 1, 1-三氯乙烷的浓度相同时，指示在给定的入口浓度条件下树脂珠粒已达到了最大吸附容量，将空气和 1, 1, 1-三氯乙烷的气流关闭。将柱子与空气/1, 1, 1-三氯乙烷气源断开，用丙酮和空气将夹套干燥后将柱子重新称重。

以被吸附的溶剂的多少表示的树脂珠粒的总吸附容量，是以树脂珠粒的重量为基准，用百分数表示的。

对于各种入口浓度测定的结果列表如下。

空气流在填充柱内所需的保留时间少于 1 秒。这里保留时间定义为当将空气流通过未用过的吸附性树脂珠粒时，将入口处 5000 体积 ppm 的溶剂浓度降低到用所述的方法检测不出来的浓度时所需要的

时间。

例 2

在本例中，将按照例 1 制备的后继交联后的树脂珠粒的吸附容量与可从市场上购得的聚苯乙烯型吸附树脂珠粒的吸附容量相比较。

入口浓度 (体积 ppm)	吸附百分数 后继交联反应后的树脂珠粒
50	7.4
100	9.8
200	13.0
400	17.4
800	23.1
2000	33.8
5000	49.3
7500	58.3

重复例 1 B，但是使用直径为 2.0 cm 的夹套玻璃管，在柱子顶端装有进气导口，气流速度为 135 升/小时。进口处 1, 1, 1-三氯乙烷的浓度为 6000 体积 %。

如前面所示，测得例 1 A 中后继交联后的树脂珠粒的总吸附容量为每公斤吸附性树脂珠粒吸附 430 g 1, 1, 1-三氯乙烷 (43%)。

从市场上购来的聚苯乙烯型吸附树脂珠粒 (例如 Amberlite XAD4) 的总吸附容量为 14% (对照实验)。

从市场上购买的大孔隙的二乙烯基苯/乙基苯乙烯吸附性树脂珠粒(例如Kastel S 112)的总吸附容量为10%(对照实验)。

例2结果表明,本发明方法中所用的经后继交联的树脂珠粒的吸附容量比起市售的聚苯乙烯型吸附树脂珠粒的吸附容量要高得多。

例3-5

重复例1B实验,但是所用的夹套玻璃管的直径为2.0cm,柱子顶端装有气流导入口,气流速度为135升/小时。

按例1B中所述的方法将一种卤化碳或卤代烃导入到空气流中去,入口处浓度为5000体积ppm。

实例	有机物质	吸收百分数*
3	氯乙烷	21.6
4	四氯乙烯 (全氯乙烯)	72.9
5	二氯二氟甲烷	17.3

* 至少三次实验的平均值。