



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201370
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 20/00

(22) Přihlášeno 21 11 78
(21) (PV 7581-78)

(40) Zveřejněno 29 02 80

(45) Vydáno 15 06 82

(75)
Autor vynálezu

VERUOVIČ BUDIMÍR ing. CSc., PRAHA, KUBÁNEK VLADIMÍR doc.
ing. CSc., KRALUPY NAD VLTAVOU, KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing.
DrSc., PRAHA a CIMBUREK ZDENĚK, KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Sorbent na bázi polymerů a způsob jeho výroby

Vynález se týká sorbentu na bázi polymerů a způsobu jeho výroby.

Použití sorbentů v průmyslové praxi patří k nejstarším způsobům dělení, resp. čištění látek. Proces spočívá v tom, že se roztok látek propouští vrstvou sorbentu, ze kterého se jedna nebo i více látek sorbuje na povrch sorbentu. I přes značný pokrok v metodice a technice dělení látek, resp. čištění zůstává sorbční proces ještě stále velmi významným způsobem čištění látek a pro některá průmyslová odvětví zatím je nenahraditelný. Například v pivovarnictví, lihovarnictví, čištění odpadních vod a v řadě dalších odvětví průmyslové praxe.

Jako sorbentů se v minulosti i v současné době používají téměř výhradně upravované přírodní anorganické materiály, jako jsou například křemelina, různé druhy linek, karbo-
rafin a podobně. V poslední době byly připraveny polymerní sorbenty, které mají nahradit přírodní, resp. anorganické materiály. Některé polymerní sorpční materiály se vyrábí v omezeném množství, zejména pro chromatografické účely, suspenzní polymerační technikou za přítomnosti inertního rozpouštědla, které se zčásti z polymeru po ukončení polymerace odstraní a které zanechává v polymeru jemné otvory.

Přírodní, anorganické sorbenty se náklad-

ným způsobem upravují a aktivují. Kromě vysokých nákladů na jejich výrobu je jejich nevýhodou i nízká sorpční schopnost.

Uvedené nedostatky odstraňuje sorbent na bázi polymerů podle vynálezu, jehož podstatou je, že na 1 hmot. díl polymeru popřípadě směsi polymerů ze skupiny poly-6-kaprolaktam, polyetylentereftalát, polyetylen, polyfenylenoxid a polystyren, obsahuje 0,01 až 10 hmot. dílů anorganického porézního materiálu, popřípadě směsi porézních materiálů, zvolených ze skupiny zahrnující perlit, molekulární síto, aktivní uhlí, infusiorové hlinky a aktivovaný kysličník hlinitý o měrném povrchu 0,5 až 130 m²/g, vyrobitelný tak, že se shora uvedený polymer s odpovídajícím množstvím shora uvedeného anorganického porézního materiálu smísí s 0,5 až 100 hmot. díly tavného rozpouštědla, vztaženo na 1 hmot. díl polymeru, polymer se v rozpouštědle rozpustí při teplotě 50 až 260 °C a po ztuhnutí směsi se tavné rozpouštědlo vyextrahuje.

Podle dalších význaků obsahuje sorbent podle vynálezu na 1 hmot. díl poly-6-kaprolaktamu a 0,05 až 3 hmot. díly perlitu, na 1 hmot. díl polyetylentereftalátu 0,1 až 5 hmot. dílů molekulárního síta, na 1 hmot. díl polyetylenu 0,05 až 6 hmot. dílů aktivního uhlí, na 1 hmot. díl polyfenyloxydu 0,08 až 8 hmot. dílů infusiorové hlinky, na 1 hmot. díl polysty-

renu 0,06 až 2 hmot. díly aktivovaného práškovitého kysličníku hlinitého. Způsob výroby sorbentu podle vynálezu spočívá v tom, že se polymer rozpustí v 0,5 až 100 hmot. dílech tavného rozpouštědla vztaženo na 1 hmot. díl polymeru při teplotě 50 až 260 °C přidá se odpovídající množství anorganického porézního materiálu a po ztuhnutí směsi se tavné rozpouštědlo vyextrahuje. Polymer se nejprve rozpustí v tavném rozpouštědle a pak se do roztoku vpraví anorganický porézní materiál a nakonec se tavné rozpouštědlo vyextrahuje extrakčním činidlem, ve kterém se rozpustí jen tavné rozpouštědlo.

Jako polymerů je možno dále použít polyvinylhalogenidu, silikonů, polyakrylátů, polymetakrylátů, esterů celulózy, polykarbonátů a polyuretanů, nebo jejich směsi.

Dále se jako anorganický porézní materiál může použít křemelina, pémza, bentonit, masťek, azbest, nebo jejich směsi.

Jako tavných rozpouštědel se podle vynálezu používají zejména 6-kaprolaktam, difenylamin, acetanilid, monochloroctová kyselina, dichloroctová kyselina, kyselina benzoová, naftalen, 1-naftol, 2-naftol, dimethyltereftalát, fenyl- β -naftylamin, kalafuna, močovina, a thiomčovina.

Jako extrakční činidla pro extrakci tavného rozpouštědla se podle vynálezu používají nízkovroucí kapaliny, ve kterých se dobře rozpouští tavné rozpouštědlo a nerozpouští se polymer ani anorganická porézní látka. S výhodou se používá voda, alkoholy, etery, uhlovodíky, ketony a podobně.

Sorpční vlastnosti sorbentů podle vynálezu jsou závislé na typu polymeru, jeho chemické struktuře, typu anorganického porézního materiálu a jeho poměru k polymeru.

Kombinací anorganického porézního materiálu a polymeru se získá sorbent, který má ve srovnání s dosavadními typy vysokou sorpční kapacitu, dostatečně rychlou sedimentaci, nespěká se a snadno se solubilizuje a v silné vrstvě dobře propouští filtrovanou kapalinu a neucpává filtry, respektive kolony. Sorpční kapacita polymerních sorbentů podle vynálezu převyšuje sorpční kapacitu dosud známých sorbentů, například karborafinů, infusiorové hlínky a podobně 10 až 15krát.

Sorbenty podle vynálezu představují kompaktní homogenní hmotu, která se nesePARUJE na polymer a anorganický materiál. Další výhodou přípravy sorbentů podle vynálezu je to, že po extrakci tavného rozpouštědla se získá v práškové formě, kterou není třeba dalším procesem upravovat, například mletím, jak to bylo nutno u dosud známých sorbentů.

Některé typy polymerů, používané pro přípravu sorbentů podle vynálezu je vhodné stabilizovat proti vlivu teploty. Například polyvinylchlorid lze stabilizovat organociničitými sirnými nebo bezsirnými stabilizátory. Polyvinylové a polydienové polymery se stabilizují fenolickými antioxidanty.

Sorbenty sestávající z polymerů a anorganických porézních materiálů podle vynálezu,

způsob jejich výroby a jejich účinky jsou blíže popsány v následujících příkladech.

Příklad 1

60 hmot. dílů poly-6-kaprolaktamu se rozpustí ve 180 hmot. dílech 6-kaprolaktamu při teplotě 180 °C, přidá se 6 g práškovitého perlitu a směs se dokonale zamíchá. Tekutá směs se vyleje do mělké misky a ponechá ke ztuhnutí na destičku o síle kolem 0,5 cm. Hmotu se potom rozláme a 6-kaprolaktam vyextrahuje horkou vodou a práškový sorbent vysuší. Tento sorbent je obzvláště vhodný pro úpravu syntetického lihu, tj. k zachycování aldehydů z lihu vzhledem k jeho chemické struktuře, tvaru částic a měrnému povrchu, který činí 14,6 m²/g.

Příklad 2

60 hmot. dílů polyetylttereftalátu se rozpustí ve 240 hmot. dílech kalafuny při teplotě 200 °C, do roztoku se přidá 20 hmot. dílů rozemletého molekulárního síta a tekutina se vypustí do mělké misky připravené z hliníkové fólie. Po ztuhnutí se křehká hmota naláme na drobné kousky a kalafuna vyextrahuje etylalkoholem. Vysušený sorbentní materiál představuje jemný homogenní prášek, který se snadno smáčí v polárním i nepolárním rozpouštědle. Sorbent zhotovený podle tohoto příkladu je vhodný jako nosič biologicky aktivních látek, neboť jeho měrný povrch činí 60 m²/g a velikost částic je do 30 nm.

Příklad 3

60 hmot. dílů polyetyleny se rozpustí ve 240 hmot. dílech kalafuny při teplotě 160 °C, do roztoku se přidá 15 hmot. dílů aktivního uhlí a po dokonalém zamíchání se tekutá hmota nechá ztuhnout na destičku o síle asi 0,5 cm. Hmotu se rozláme a kalafuna vyextrahuje etylalkoholem. Získá se jemný prášek šedě zabarvený. Sorbent vyrobený tímto postupem je vhodný k zachycování nepolárních látek rozpuštěných v polárních látkách a dále jako nosič vonných látek a proto je obzvláště vhodný v oboru kosmetiky a podobně.

Příklad 4

60 hmot. dílů polystyrenu se rozpustí ve 140 hmot. dílech naftalenu při 140 °C a přidá 20 g aktivovaného práškovitého kysličníku hlinitého. Po zamíchání se tekutá směs vyleje do misky a nechá ztuhnout na tvar destičky, která se po ochlazení rozláme a naftalen vyextrahuje dietylerem. Získá se bílý prášek homogenní velikosti zrna. Sorbent tohoto typu je s výhodou použitelný pro čištění odpadních vod, obsahujících naftu, oleje a podobné látky, vzhledem k jeho relativně nízké ceně a vysoké sorpční kapacitě.

Příklad 5

60 hmot. dílů poly-6-kaprolaktamu se rozpustí ve 180 hmot. dílech 6-kaprolaktamu při 180 °C pod dusíkovou atmosférou a do roztoku přidá 20 hmot. dílů křemeliny. Po zamí-

chánil se tekutá směs nechá ztuhnout a kaprolaktam ze směsi vyextrahuje horkou vodou. Získá se bílá práškovitá hmota homogenní velikosti zrna, která se dobře smáčí ve vodě. Tohoto druhu je možno s výhodou použít pro stabilizaci nápojů, například piva. Vyznačuje se zejména vysokou sorpční kapacitou k polyfenolům.

Příklad 6

30 hmot. dílů polyfenylenoxidu bylo rozpuštěno ve 270 hmot. dílech kalafuny při 160 °C a k roztoku pak přidáno 10 g infusiorové hlinky a směs dokonale zamíchána. Tekutá směs byla ponechána ke ztuhnutí na destičku o síle 0,5 cm. Křehká hmota byla potom rozlámána a kalafuna vyextrahována etylalkoholem. Získaný sorbent byl ve formě jemného bílého prášku. Jako takový je vhodný zejména jako náplň do kolon plynových chromatografů, protože jeho povrch činí až 800 m²/g a je tepelně stálý až do 200 °C.

Příklad 7

40 hmot. dílů polyfenylmetylsiloxanu bylo rozpuštěno v 85 hmot. dílech kalafuny při 125 °C a k roztoku přidáno 10 g pemzy. Směs důkladně promíchána a v tekutém stavu vyлита do misky a ponechána ke ztuhnutí na destičku o síle asi 0,5 cm. Destička rozlámána na drobné kousky a kalafuna byla vyextrahována etylalkoholem. Získán objemný práškovitý materiál. Získaný sorbent je vhodný například pro zachycování olejovitých látek z vodní emulze a podobně.

Příklad 8

40 hmot. dílů polypropylenu bylo rozpuštěno ve 200 hmot. dílech kalafuny při teplotě 140 °C a přidáno 10 hmot. dílů práškovitého bentonitu. Po ochlazení byla tuhá křehká hmota podrobena extrakci etylalkoholem. Byl získán práškovitý materiál, se kterým se snadno manipulovalo. Získaný sorbent je vhodný jako nosič parfémů při jejich aplikaci v kosmetickém průmyslu.

Příklad 9

60 hmot. dílů poly-6-kaprolaktamu připraveného aktivovanou aniontovou polymerací

bylo rozpuštěno ve 170 hmot. dílech 6-kaprolaktamu při teplotě 180 °C pod inertní atmosférou. K roztoku bylo přidáno 10 g mastku. Tekutá směs ponechána ke ztuhnutí na destičku o síle 0,5 cm. Destička poté rozlámána na drobné kousky a 6-kaprolaktam vyextrahován horkou vodou. Byl získán homogenní práškový sorbent. Tento sorbent je vhodný pro stabilizaci ovocných šťáv, neboť zachycuje látky, které podléhají chemickým změnám a během doby se ze šťáv vylučují a zakalují je.

Příklad 10

60 hmot. dílů polyvinylchloridu bylo stabilizováno 0,5 hmot. díly organociničitého stabilizátoru a rozpuštěno ve 180 hmot. dílech 6-kaprolaktamu při teplotě 120 °C a do roztoku přidáno 12 hmot. dílů práškového azbestu. Po ochlazení a ztuhnutí směsi byl 6-kaprolaktam vyextrahován horkou vodou a po vysušení získán objemný práškovitý sorbent, který je vhodný pro čištění odpadních vod, obzvláště pro zachycování organických rozpouštědel, například chlorovaných.

Příklad 11

60 hmot. dílů polykaprolaktamu bylo rozpuštěno ve 180 hmot. dílech 6-kaprolaktamu, k roztoku pak bylo přidáno 10 hmot. dílů křemeliny a 10 hmot. dílů rozemletého molekulárního síta. Po ochlazení a ztuhnutí směsi byl 6-kaprolaktam vyextrahován ze směsi horkou vodou. Získaný práškovitý materiál měl velmi dobrou stabilizaci ve vodě a velmi dobré sorpční vlastnosti. Proto je vhodný zejména pro stabilizaci vín.

Sorbenty sestávající z polymerů a anorganických porézních materiálů, připravované podle vynálezu mají uplatnění zejména v pivovarnictví pro stabilizaci piva, v lihovarnictví při oddělování nežádoucích chuťových látek, ve vinařství při čerání vína, dále jako náplně chromatografických kolon a při úpravách a čištění vody. Sorbenty podle vynálezu v řadě aplikací mohou plnit dvojí funkci současně, tj. jako sorbenty i jako filtrační materiály.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Sorbent na bázi polymerů, vyznačující se tím, že na 1 hmot. díl polymeru popřípadě směsi polymerů, zvolených ze skupiny zahrnující poly-6-kaprolaktam, polyetylen-tereftalát, polyetylen, polyfenylenoxid a polystyren, obsahuje 0,01 až 10 hmot. dílů anorganického porézního materiálu, popřípadě směsi porézních materiálů, zvolených ze skupiny zahrnující perlit, molekulární síto, aktivní uhlí, infusiorové hlinky a aktivovaný kysličník hlinitý o měrném povrchu 0,5 až 130 m²/g, vyrobitelný tak, že se

shora uvedený polymer s odpovídajícím množstvím shora uvedeného anorganického porézního materiálu smísí s 0,5 až 100 hmot. díly tavného rozpouštědla, vztaženo na 1 hmot. díl polymeru, polymer se v rozpouštědle rozpustí při teplotě 50 až 260 °C a po ztuhnutí směsi se tavné rozpouštědlo vyextrahuje.

2. Sorbent podle bodu 1, vyznačující se tím, že na 1 hmot. díl poly-6-kaprolaktamu obsahuje 0,05 až 3 hmot. díly perlitu.

3. Sorbent podle bodu 1, vyznačující se tím,

že na 1 hmot. díl polyetylentereftalátu obsahuje 0,1 až 5 hmot. dílů molekulárního síta.

4. Sorbent podle bodu 1, vyznačující se tím, že na 1 hmot. díl polyetyleny obsahuje 0,05 až 6 hmot. dílů aktivního uhlí.
5. Sorbent podle bodu 1, vyznačující se tím, že na 1 hmot. díl polyfenylenoxidu obsahuje 0,08 až 8 hmot. dílů infusiorové hlínky.
6. Sorbent podle bodu 1, vyznačující se tím, že na 1 hmot. díl polystyrenu obsahuje 0,06 až 2 hmot. díly aktivovaného práškovitého kysličníku hlinitého.
7. Způsob výroby sorbentu podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se polymer rozpustí

v 0,5 až 100 hmot. dílech tavného rozpouštědla vztaženo na 1 hmot. díl polymeru při teplotě 50 až 260 °C, přidá se odpovídající množství anorganického porézního materiálu a po ztuhnutí směsi se tavné rozpouštědlo vyextrahuje.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se nejprve rozpustí polymer v tavném rozpouštědle a pak se do roztoku vpraví anorganický porézní materiál.
9. Způsob podle bodů 7 a 8, vyznačující se tím, že se tavné rozpouštědlo vyextrahuje extrakčním činidlem, ve kterém se rozpouští jen tavné rozpouštědlo.