



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **156265 B**

(21) Patentansøgning nr.: **3566/78**

(22) Indleveringsdag: **11 aug 1978**

(24) Løbedag: **17 feb 1976**

(41) Alm. tilgængelig: **11 aug 1978**

(44) Fremlagt: **24 jul 1989**

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: **0646/76**

(30) Prioritet: **18 feb 1975 US 550497 26 jan 1976 US 652020 18 feb 1975 US 550495**

26 jan 1976 US 652019 18 feb 1975 US 550500 18 feb 1975 US 550499

02 feb 1976 US 654265 02 feb 1976 US 654323 18 feb 1975 US 550486

02 feb 1976 US 654261

(71) Ansøger: ***ROHM AND HAAS COMPANY; Independence Mall West; Philadelphia; Pennsylvania 19105, US**

(72) Opfinder: **Laurence Ivan *Peterson; US, James Watson *Neely; US, Steven Lee *Rock; US, Carl Joseph *Kollman; US, Robert**

***Kunin; US**

(51) Int.Cl.⁴ **B 01 D 15/00**

B 01 D 53/02

C 02 F 1/28

// B 01 J 20/28

(74) Fuldmægtig: **Th. Ostenfeld Patentbureau A/S**

(54) **Fremgangsmåde til adskillelse af en komponent fra et fluidum ved hjælp af partikler af en syntetisk polymer.**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3516791

DD pat. nr. 63768

CH pat. nr. 515195

DK 156265 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til adskillelse af en komponent fra et fluidum, ved hvilken fluidet bringes i kontakt med partikler af en syntetisk polymer, som har indeholdt mindst en carbonfikserende gruppe og er blevet underkastet en varmebehandling (pyrolyse), hvilke varmebehandlede partikler har et carbonindhold på mindst 85 vægt% og et carbon-til-hydrogen atomforhold fra 1,5:1 til 20:1.

Det mest almindeligt anvendte adsorptionsmiddel er idag aktiveret carbon. Til fremstillingen af aktiveret carbon til industrielt formål anvendes et bredt spektrum af carbonholdige udgangsmaterialer såsom antracit og bituminøst kul, koks, carboniserede flager, tørv, etc. Sådanne materialers egnethed afhænger af et lavt askeindhold og tilgængelighed i en ensartet og ikke skiftende kvalitet. Disse materialer har imidlertid følgende ulemper:

- a) vanskelig og bekostelig termisk regenerering
- b) høje regenereringstab på 10% pr. cyklus
- c) skørhed af partiklerne af aktivt carbon
- d) mangel på kontrol med udgangsmaterialer.

Til undgåelse af disse ulemper anvendes sorptionsmidler opnået ved pyrolyse af syntetiske polymerer. Fra DD-patentskrift nr. 63.768 kendes f.eks. et pyrolyseprodukt af et sulfoneret styren-divinylbenzencopolymerisat.

De pyrolyserede partikler udviser et carbon-til-hydrogen forhold fra 1,5:1-20:1, fortrinsvis 2,0:1-10:1, mens aktivt carbon normalt har et meget højere C/H-forhold, som mindst er større end 30:1, jf. Carbon and Graphite Handbook, Charles L. Mantell, Interscience Publishers, N.Y. 1968, side 198). De pyrolyserede partikler indeholder mindst 85 vægt% carbon, mens den resterende del i hovedsagen udgøres af hydrogen, alkalimetaller, jordalkalimetaller, nitrogen, oxygen, svovl og chlor, idet disse stoffer hidrører fra udgangspolymeren eller de funktionelle grupper (carbonfikserende grupper). Hydrogen, oxygen, svovl, nitrogen, alkalimetaller, overgangsruppemetaller, jordalkalimetaller og andre grundstoffer kan også hidrøre fra fyldstoffer, som er sat til de porøse polymerer for at tjene som katalysator og/eller carbonfikserende grupper eller give en anden virkning.

For at øge overfladen af sådanne pyrolyserede partikler og for at muliggøre fremstillingen af adsorptionsmidler for specifikke adsorbater

med adsorptionskapaciteter som langt overgår aktivt kuls, foreslås det ifølge opfindelsen, at der som syntetisk polymer anvendes en makroporøs harpiks, og at de pyrolyserede partikler udviser et overfladeareal på 50 til 1500 m²/g, hvoraf 6 til 700 m²/g hidrører fra makroporer med en gennemsnitlig kritisk dimension fra 50 til 100.000 Å og resten af overfladearealet fra mindre porer med en gennemsnitlig kritisk dimension fra 2 til 50 Å.

I foretrukne udførelsesformer af opfindelsen adskilles enten en organisk komponent fra et væskeformigt medium eller en komponent fra en gasformig blanding, idet den makroporøse syntetiske polymer som indeholder en carbonfikserende gruppe er afledt af en eller flere etylenisk umættede monomerer eller monomerer, som kan kondenseres til den makroporøse polymer, eller blandinger deraf.

En anden foretrukket udførelsesform af opfindelsen er rettet på adskillelsen af organiske komponenter fra blod, hvortil de førnævnte pyrolyserede partikler ligeledes anvendes.

Til nærmere belysning af opfindelsen beskrives først de pyrolyserede partikler af en makroporøs syntetisk polymer og deres fremstilling. De af fortrinsvis kugler eller perler med en betydelig strukturel styrke og sammenhæng. De brækker ikke let i stykker og danner ikke nogen støvpartikler, således som det er tilfældet med aktivt carbon. Da de ikke let går i stykker, er regenereringstabet hyppigt lavere, end hvad der er sædvanligt for aktivt carbon.

Inkorporering af ønskelige elementer og funktionelle grupper til forbedring af absorptionsevnen over for specifikke adsorbater gennemføres let. Kontrol af den gennemsnitlige porestørrelse og porestørrelsesfordelingen gennemføres meget lettere med veldefinerede syntetiske udgangsmaterialer. Denne forøgede kontrol tillader fremstilling af adsorptionsmidler, som er udformet med henblik på specifikke adsorbater og med adsorptionskapaciteter, som er langt større, end hvad der er muligt med aktiverede carbontyper.

Det er højst ønskeligt, at varmebehandlingen, dvs. pyrolysen gennemføres i en inert atmosfære i form af f.eks. argon, neon, helium, nitrogen eller lignende, under anvendelse af perler af makroporøs syntetisk polymer substitueret med en carbonfikserende gruppe, som tillader polymeren at forkulle uden at smelte, således at den makroporøse struktur bevares, og et højt udbytte af carbon frembringes. Blandt egnede carbonfikserende grupper er sulfonat-, carboxyl-, amin-, halogen-,

oxygen-, sulfonatsalt-, carboxylatsalt- og kvarternær aminsaltgrupper. Disse grupper indføres i udgangspolymeren ved hjælp af velkendte konventionelle teknikker, såsom de omsætninger, der anvendes til at gøre polymerer funktionelle til fremstilling af ionbytningsharpikser. Carbonfikserende grupper kan også frembringes ved opugning af en reaktiv prækursor derfor i porerne af den makroporøse polymer, som derefter, eller under opvarmning, kemisk binder carbonfikserende grupper til polymeren. Eksempler på sådanne reaktive prækursorer omfatter svovlsyre, oxidationsmidler, salpetersyre, Lewis syrer, acrylsyre og lignende.

- 10 Temperaturer, som er passende for den termiske omdannelse, ligger almindeligvis i området fra 300°C til ca. 900°C , skønt højere temperaturer kan være egnede, afhængigt af polymeren, som skal behandles, og den ønskede sammensætning af det færdige pyrolyserede produkt. Ved temperaturer over ca. 700°C nedbrydes udgangspolymeren vidtgående under
- 15 dannelsen af porer af molekylsigtestørrelse i produktet, dvs. en gennemsnitlig kritisk dimension på ca. 4 - 6 Å, hvorved en foretrukket klasse af adsorptionsmidler ifølge opfindelsen frembringes. Ved lavere temperaturer ligger den gennemsnitlige kritiske dimension af de termisk dannede porer sædvanligvis i området fra ca. 6 Å til så meget som 50 Å. Området
- 20 mellem ca. 400°C og 800°C er et foretrukket temperaturområde for pyrolysen. Som det senere vil blive forklaret mere fuldstændigt, er temperaturkontrol væsentlig for, at det ønskede produkts sammensætning, overfladeareal, porestruktur og andre fysiske karakteristika kan frembringes. Varigheden af den termiske behandling er relativt uvæsentlig,
- 25 forudsat at en minimumsindvirkningstid af den forhøjede temperatur overholdes.

Ved kontrol af betingelserne for den termiske dekomponering, og i særdeleshed af temperaturen, indstilles grundstofsammensætningen, og særlig vigtigt carbon-til-hydrogenatom forholdet (C/H) i de færdigfrem-

30 stillede partikler på den ønskede måde. Kontrolleret varmebehandling giver partikler, som med hensyn til værdien af C/H forholdet er en mellemting mellem aktiveret carbon og de kendte polymer-adsorptionsmidler.

Den efterfølgende tabel illustrerer virkningen af maksimumpyrolysetemperaturen på C/H forholdet af slutproduktet under anvendelse

35 af makroporøse funktionaliserede polymerer som udgangsmaterialer.

TABEL I

	<u>Udgangsmateriale-</u> <u>sammensætning</u>	<u>Maksimumpyrolyse-</u> <u>temperatur</u>	<u>C/H forhold i</u> <u>produkt</u>
5	(1) Styren/divinyl- benzen copolymer- adsorptionsmiddel (kontrol)		1
10	(2) Styren/divinyl- benzen ionbytnings- harpiks <u>med</u> sulfon- syre-funktionalitet (H ⁺ form)	400 ⁰ C	1,66
15	(3) Samme som (2)	500 ⁰ C	2,20
	(4) Samme som (2)	600 ⁰ C	2,85
	(5) Samme som (2)	800 ⁰ C	9,00
	(6) Aktiveret carbon		ubetydelig mængde hydrogen
20			

Et bredt spektrum af pyrolyserede harpikser kan fremstilles ved, at porøsiteten og/eller den kemiske sammensætning af udgangspolymeren varieres, og også ved at betingelserne for den termiske dekomponering varieres.

Slutproduktets porestruktur skal have mindst to forskellige sæt af porer med forskellig gennemsnitlig størrelse, dvs. at slutproduktet skal have multimodal porefordeling. De større porer hidrører fra den som udgangsmateriale anvendte makroporøse harpiks, som fortrinsvis indeholder makroporer i området fra 50 til 100.000 Å i gennemsnitlig kritisk dimension. De tidligere nævnte mindre porer, hvis gennemsnitlige kritiske dimension i almindelighed ligger i området fra 4 til 50 Å, må i vid udstrækning tilskrives pyrolysen og maksimumtemperaturen under pyrolysen.

De pyrolyserede polymerer, der anvendes ifølge opfindelsen har et relativt stort overfladeareal. Overfladearealet, målt ved N₂-adsorption, ligger i almindelighed mellem 50 og 1500 m²/g. Af dette vil makroporerne normalt bidrage med ca. 6 til ca. 700 m²/g, fortrinsvis 6 - 200 m²/g, bestemt ved kvikslvadsorptionsteknikken, mens det resterende hidrører

fra de ved den termiske behandling frembragte mindre porer. Porefri polymerer, såsom harpikser af "gel"-typen, som er blevet underkastet termisk behandling ifølge den kendte teknik (jfr. f.eks. østtysk patentskrift nr. 27.022 og nr. 63.768) har ikke de store porer, som er væsent-

5 lige for adsorptionsmidlerne ifølge opfindelsen, lige så lidt som de udviser samme effektivitet som de her omhandlede pyrolyserede polymerer. Den efterfølgende tabel illustrerer makroporøsitetens indvirkning på produktsammensætningen:

10

Tabel II

Adsorptionsmidler fremstillet ud fra sulfonerede styren/divinylbenzen copolymerer* med varierende makroporøsitet

15

Prøve nr.	Polymer- type	Før pyrolyse			Efter pyrolyse
		% DVB	Gennemsnit- lig pore- størrelse Å	Overflade- areal (m ² /g)	Overflade- areal (m ² /g)
20					
1	ikke-porøs	8	0	0	32
2	makroporøs	20	300	45	338
25 3	"	50	ca.100	130	267
4	"	80	50	570	570
5	"	6	20.000	6	360

30

* Alle copolymerer sulfoneredes til i det mindste 90% af teoretisk maksimalværdi og opvarmedes til 800°C i inert atmosfære.

Som det kan ses af dataene i tabel II, står slutproduktets endelige

35 overfladeareal ikke altid i direkte relation til porøsiteten af udgangsmaterialet. Overfladearealet af de makroporøse polymere, der anvendes som udgangsmateriale, varierer med en faktor på næsten 100, mens overfladearealet af de pyrolyserede harpikser kun adskiller sig fra hinanden

med en faktor på ca. 2. Den ikke-porøse "gel"-harpiks har et overfladeareal, som ligger et godt stykke under området for udgangsmaterialerne ifølge opfindelsen, og den giver et produkt, som har et overfladeareal, der ligger væsentligt under de varmebehandlede makroporøse harpiksers.

- 5 Pyrolysens varighed afhænger af det tidsrum, som er nødvendigt til fjernelse af de flygtige komponenter fra den pågældende polymer og den valgte fremgangsmådes varmeoverførselskarakteristika. Pyrolysen sker i almindelighed meget hurtigt, når varmeoverførslen sker hurtigt, f.eks. i en ovn, hvor et tyndt lag materiale pyrolyseres, eller i et fluidiseret
- 10 leje. For at forhindre den pyrolyserede polymer i at brænde reduceres polymerens temperatur sædvanligvis til ikke over 400°C , fortrinsvis ikke over 300°C , før det pyrolyserede materiale udsættes for luft. Den mest foretrukne udførelse af fremgangsmåden omfatter hurtig opvarmning til maksimumtemperaturen, fastholdelse af temperaturen på maksimumet i et kort
- 15 tidsrum (af størrelsesordenen 0 - 20 minutter) efterfulgt af hurtig reduktion af temperaturen til stuetemperatur før udtagning af prøven. Produkter til anvendelse ifølge opfindelsen er blevet fremstillet ved denne foretrukne fremgangsmåde ved opvarmning til 800°C og afkøling i et tidsrum på 20 - 30 minutter. Også længere perioder ved de forhøjede temperaturer er tilfredsstillende, da der ikke synes at indtræffe yderligere
- 20 dekomponering, medmindre temperaturen forøges.

- Små mængder af aktiverende gasser såsom CO_2 , SO_3 , O_2 , H_2O eller kombinationer deraf har en tendens til at reagere med polymeren under pyrolysen og forøge overfladearealet af det færdige materiale derved.
- 25 Det er valgfrit at anvende sådanne gasser, og de kan anvendes til opnåelse af specielle karakteristika af adsorptionsmidlerne.

- De polymerer, der kan anvendes som udgangsmaterialer til fremstilling af de pyrolyserede harpikser, omfatter makroporøse homopolymerer eller copolymerer af én eller flere monoethylenisk eller polyethylenisk
- 30 umættede monomerer eller monomerer, som ved kondensation kan omsættes til frembringelse af makroporøse polymerer og copolymerer. De makroporøse harpikser, der anvendes som prækursorer ved dannelsen af de makroporøse varmebehandlede polymerer, er kendte. Et hvilket som helst af de kendte materialer af denne type, som har en passende carbonfikserende
- 35 gruppe, er egnet. De foretrukne monomerer er sådanne alifatiske og aromatiske materialer, som er ethylenisk umættede.

Som eksempler på passende monoethylenisk umættede monomerer, som kan anvendes til fremstilling af den makroporøse harpiks, kan nævnes:

styren, methylacrylat, ethylacrylat, propylacrylat, isopropylacrylat, butylacrylat, tert-butylacrylat, ethylhexylacrylat, cyclohexylacrylat, isobornylacrylat, benzylacrylat, phenylacrylat, alkylphenylacrylat, ethoxymethylacrylat, ethoxyethylacrylat, ethoxypropylacrylat, propoxy-

5 methylacrylat, propoxyethylacrylat, propoxypropylacrylat, ethoxyphenylacrylat, ethoxybenzylacrylat, ethoxycyclohexylacrylat og de tilsvarende estere af methacrylsyre, ethylen, propylen, isobutylen, diisobutylen, styren, vinyltoluen, vinylchlorid, vinylacetat, vinylidenchlorid, acrylonitril, methacrylonitril, acrylamid, methacrylamid, diacetoneacryl-

10 amid, vinyllestere, inklusive vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, vinylaurat, vinylketoner, inklusive vinylmethylketon, vinylethylketon, vinylisopropylketon, vinyl-n-butylketon, vinylhexylketon, vinyl-octylketon, methylisopropenylketon, vinylaldehyder inklusive acrolein, methacrolein, crotonaldehyd, vinylethere inklusive vinylmethylether, vinyl-

15 ethylether, vinylpropylether, vinylisobutylether, vinylidenforbindelser inklusive vinylidenchlorid, -bromid eller -bromchlorid, estere af acrylsyre og methacrylsyre såsom methyl-, ethyl-, 2-chlorethyl-, propyl-, isopropyl-, n-butyl-, isobutyl-, t-butyl-, sec-butyl-, amyl-, hexyl-, glycidyl-, ethoxyethyl-, cyclohexyl-, octyl-, 2-ethylhexyl-,

20 decyl-, dodecyl-, hexadecyl- og octadecylestrener af disse syrer, hydroxyalkylmethacrylater og -acrylater såsom hydroxyethylmethacrylat og hydroxypropylmethacrylat, også de tilsvarende neutrale halvsyre-

halvestere af de umættede dicarboxylsyre inklusive itakonsyre, citraconsyre, aconitsyre, fumarsyre og maleinsyre, substituerede acrylamider, såsom N-monoalkyl-, -N,N-dialkyl- og N-dialkylaminoalkylacrylamider

25 eller -methacrylamider, hvor alkylgrupperne kan have fra 1 til 18 carbonatomer, såsom methyl-, ethyl-, isopropyl-, butyl-, hexyl-, cyclohexyl-, octyl-, dodecyl-, hexadecyl- og octadecylaminoalkylestere af acryl- eller methacrylsyre, såsom β -dimethylaminoethyl, β -diethylamino-

30 ethyl eller 6-dimethylaminoethylacrylater og -methacrylater, alkylthioethylmethacrylater og -acrylater, såsom ethylthioethylmethacrylat, vinylpyridiner, såsom 2-vinylpyridin, 4-vinylpyridin, 2-methyl-5-vinylpyridin, osv. Et difunktionelt methacrylat såsom ethylenglycol-

dimethacrylat eller trimethylolpropandimethacrylat kan også være copoly-

35 meriseret med de førnævnte polyfunktionelle methacrylater.

Når det drejer sig om copolymerer, som indeholder ethylthioethylmethacrylat, kan produkterne om ønsket oxideres til det tilsvarende sulfoxid eller sulfon.

Polyethylenisk umættede monomerer, som sædvanligvis virker, som om de kun indeholder én sådan umættet gruppe, såsom isopren, butadien og chloropren, kan anvendes som del af den monoethylenisk umættede kategori.

- 5 Som eksempler på polyethylenisk umættede forbindelser kan nævnes: divinylbenzen, divinylpyridin, divinyl-naphthalener, diallylphthalat, ethylenglycoldiacrylat, ethylenglycoldimethacrylat, divinylsulfon, polyvinyl- eller polyallylethere af glycol, af glycerol, af pentaerythritol, af monothio- eller dithioderivater af glycoler og af resorcinol,
- 10 divinylketon, divinylsulfid, allylacrylat, diallylmaléat, diallylfumarat, diallylsuccinat, diallylcarbonat, diallylmalonat, diallyloxalat, diallyladipat, diallylsebacat, divinylsebacat, diallyltartrat, diallylsilikat, triallyltricarballat, triallylaconitat, triallylcitrat, triallylphosphat, N,N'-methyldiacrylamid, N,N'-methylen-
- 15 dimethacrylamid, N,N'-ethyldiacrylamid, trivinyl-naphthalener og polyvinylanthracener.

Aromatiske ethylenisk umættede molekyler såsom styren, vinylpyridin, vinyl-naphthalen, vinyltoluen, phenylacrylat og vinylxylener er en foretrukken klasse af monomerer af denne type.

- 20 Som eksempler på foretrukne polyethylenisk umættede forbindelser kan nævnes: divinylpyridin, divinyl-naphthalen, divinylbenzen, trivinylbenzen, alkyldivinylbenzener med fra 1 til 4 alkylgrupper på 1 til 2 carbonatomer som substituent i benzenkernen, og alkyltrivinylbenzener med 1 til 3 alkylgrupper på 1 til 2 carbonatomer som substituent i benzenkernen. Ud over de homopolymerer og copolymerer af
- 25 disse poly(vinyl)benzenmonomerer kan en eller flere af dem være copolymeriseret med op til 98% (på basis af vægten af den totale monomerblanding) af (1) monoethylenisk umættede monomerer eller (2) polyethylenisk umættede monomerer forskellige fra de netop definerede poly(vinyl)-
- 30 benzener, eller (3) en blanding af (1) og (2). Som eksempler på de alkylsubstituerede di- og trivinylbenzener kan nævnes de forskellige vinyltoluener, divinylethylbenzen, 1,4-divinyl-2,3,5,6-tetramethylbenzen, 1,3,5-trivinyl-2,4,6-trimethylbenzen, 1,4-divinyl-2,3,6-triethylbenzen, 1,2,4-trivinyl-3,5-diethylbenzen, 1,3,5-trivinyl-
- 35 2-methylbenzen.

Copolymerer af styren, divinylbenzen og ethylvinylbenzen er særligt foretrukne.

Som eksempler på egnede kondensationsmonomerer kan nævnes: (a) ali-

fatiske divalente syrer såsom maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, 1,1-cyclobutandicarboxylsyre, etc.; (b) alifatiske diaminer såsom piperazin, 2-methylpiperazin, cis, cis-bis (4-aminocyclohexyl)methan, metaxylylen-diamin, etc.; (c) glycoler såsom diethylenglycol, triethylenglycol, 1,2-
5 butandiol, neopentylglucol, etc.; (d) bischlorformiater såsom cis- og trans-1,4-cyclohexylbischlorformiat, 2,2,2,4-tetramethyl-1,3-cyclobutyl-bischlorformiat og bischlorformiater, etherglycoler som nævnt ovenfor, etc.; (e) hydroxysyrer såsom salicylsyre, m- og p- hydroxybenzoesyre og lactoner afledt deraf såsom propiolactonerne, valerolactonerne, capro-
10 lactonerne, etc.; (f) diisocyanater såsom cis- og trans-cyclopropan-1,2-diisocyanat, cis- og trans-cyclobutan-1-2-diisocyanat, etc.; (g) aromatiske divalente syrer og deres derivater (estrene, anhydriderne og syre-chloriderne) såsom phthalsyre, phthalanhydrid, terephthalsyre, iso-phthalsyre, dimethylphthalat, etc.; (h) aromatiske diaminer såsom benzi-
15 din, 4,4'-methyldiamin, bis(4-aminophenyl)ether, etc.; (i) bisphenoler såsom bisphenol A, bisphenol C, bisphenol F, phenolphthaleinresorcinol, etc.; (j) bisphenol-bis(chlorformiater) såsom bisphenol A-bis(chlorformiat), 4,4'-dihydroxybenzophenon-bis(chlorformiat), etc.; (k) carbonyl- og thiocarbonylforbindelser såsom formaldehyd, acetaldehyd, thio-
20 acetone, acetone, etc.; (l) phenol og derivater deraf såsom phenol, alkylphenoler, etc.; samt andre kondensationsmonomerer og blandinger af de foranstående.

Ionbytningsharpikser fremstillet ud fra aromatiske og/eller alifatiske monomerer udgør en foretrukket klasse af udgangspolymerer til
25 fremstilling af porøse adsorptionsmidler. Ionbytningsharpiksen kan også indeholde en funktionel gruppe i form af kation, anion, stærk base, svag base, sulfonsyre, carboxylsyre, oxygenholdig gruppe, halogen og blandinger deraf. Sådanne ionbytningsharpikser kan ydermere eventuelt indeholde et oxidationsmiddel, en reaktiv substans, svovlsyre, salpeter-
30 syre, acrylsyre eller lignende, som i det mindste delvis udfylder polymerens makroporer før varmebehandling.

Den syntetiske polymer kan imprægneres med et fyldstof såsom "carbon black", trækul, bentjære, savsmuld eller andet carbonholdigt materiale forud for pyrolysen. Sådanne fyldstoffer udgør en økonomisk
35 carbonkilde, som kan tilsættes i mængder på op til ca. 90 vægt% af polymeren.

Udgangspolymererne kan, når de er ionbytningsharpikser, eventuelt indeholde forskellige metaller, som i atomar form er fordelt deri på

ionpladserne. Disse metaller kan omfatte jern, kobber, sølv, nikkel, mangan, palladium, kobolt, titan, zirconium, natrium, kalium, calcium, zink, cadmium, ruthenium og uran. Ved anvendelse af ionbytningsprincippet er det muligt for fagmanden at kontrollere såvel mængden af metal,
5 som inkorporeres, som fordelingen.

Skønt inkorporeringen af metaller i harpikserne primært sker for at fremme deres evne til at tjene som katalysatorer, kan nyttige adsorptionsmidler også indeholde metal. De i betragtning kommende syntetiske polymerer og ionbytningsharpikser, hvad enten disse er i syre-, base- eller
10 metalsaltform, er kommercielt tilgængelige.

Ifølge opfindelsen anvendes de delvis pyrolyserede partikler til adskillelse af en komponent fra et fluidum. Herved kan komponenter adskilles fra et gasformigt eller flydende medium ved, at mediet bringes i kontakt med pyrolyserede partikler af en makroporøs syntetisk polymer.

15 Det har f.eks. vist sig, at en pyrolyseret styrendivinylden-baseret stærkt sur makroporøs ionbytningsharpiks opnået ved pyrolyse af hydrogen-, jern(III)-, kobber(II)-, sølv(I)- eller calcium(II)-formen kan formindske koncentrationen af vinylchlorid i luft, fortrinsvis tør luft, fra en initialkoncentration på 2 ppm - 300.000 ppm til et niveau
20 på mindre end 1 ppm ved strømningshastigheder på 1 søjlevolumen pr. time til 600 søjlevolumener pr. minut, fortrinsvis 10 - 200 søjlevolumener pr. minut.

I sammenligning med aktiveret carbon udviser de ifølge opfindelsen anvendte adsorptionsmidler en række fordele såsom lavere adsorptions-
25 varme, mindre polymerisation af adsorberede monomerer på overfladen, mindre behov for regenereringsmiddel på grund af diffusionskinetik, mindre tab af kapacitet ved multicirkulering og mindre lækage før gennembrud. Lignende virkninger er blevet iagttaget, når andre urenheder såsom SO_2 og H_2S fjernes. Adsorptionsmidlerne er særligt nyttige
30 inden for luftforureningsbekæmpelsesområdet til fjernelse af komponenter såsom svovlholdige molekyler, halogenerede carbonhydrider, organiske syrer, aldehyder, alkoholer, ketoner, alkaner, aminer, ammoniak, acrylonitril, aromater, oliedampe, halogener, opløsningsmidler, monomerer, organiske nedbrydningsprodukter, hydrogencyanid, carbonmonoxid og kvik-
35 sølvdampe.

Af specifikke chlorerede carbonhydrider kan nævnes:

1,2,3,4,10,10-hexachlor-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-endo-exo-5,

- 8-dimethannaphthalen,
 2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin,
 polychlorbicyclopentadienisomerer,
 isomerer af benzenhexachlorid,
- 5 60% octochlor-4,7-methantetrahydroindan,
 1,1-dichlor-2,2-bis-(p-ethylphenyl)ethan,
 1,1,1-trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)ethan, dichlordiphenyldichlor-
 ethylen,
 1,1-bis-(p-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethanol,
- 10 2,2-dichlorvinyldimethylphosphat,
 1,2,3,4,10,10-hexachlor-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7-dimethannaphthalen,
 1,2,3,4,10,10-hexachlor-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-endo-
 endo-5,8-dimethannaphthalen,
 74% 1,4,5,6,7,8,8a-heptachlor-3,4,7a-tetrahydro-4,7-methaninden,
- 15 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyclohexan
 2,2-bis(p-methoxyphenyl)-1,1,1-trichlorethan,
 chloreret kamfen med 67-69% chlor.

Som andre komponenter, som kan adsorberes fra væsker ved hjælp af
 20 disse adsorptionsmidler, kan nævnes chlorerede phenoler, nitrophenoler,
 overfladeaktive midler såsom detergenter, emulgatorer, dispergerings- og
 befugtningsmidler, carbonhydrider såsom toluen og benzen, spildprodukter
 fra organiske og uorganiske farvestoffer, farvestoffer fra sukkerarter,
 olier og fedtstoffer, vellugtende estere og monomerer.

25 Adsorptionsmidlerne kan regenereres, når kapaciteten er opbrugt.
 Det specielle regenereringsmiddel, som vil være mest egnet, afhænger af
 naturen af det adsorberede materiale, men regenereringsmidlerne omfatter
 i almindelighed saltvand, opløsningsmidler, varmt vand, syrer og damp.
 Adsorptionsmidlernes evne til at kunne termisk regenereres udgør en sær-
 30 lig fordel.

Adsorptionsmidler uden aktivering

Opfindelsen anvender overlegne adsorptionsmidler, som ikke har be-
 35 hov for "aktivering", som det er almindeligt i forbindelse med mange
 carbonholdige adsorptionsmidler betegnet "aktivt carbon". Adsorp-
 tionsmidler, som har egenskaber, der både er bedre end og forskellige
 fra alle andre adsorptionsmidlers egenskaber, fremstilles direkte i ét

trin ved varmebehandling af polymerer som beskrevet ovenfor. Aktivering med reaktive gasser er en proces, som af og til kan være ønskelig af hensyn til modifikation af adsorptionsegenskaberne, men det er ikke nogen nødvendig del af opfindelsen. Som det vises i tabel III og IV

5 nedenfor, influeres adsorptionsegenskaberne markant af maksimumtemperaturen, som harpiksen udsættes for. Som vist i tabel III, frembringer en temperatur på 500°C et adsorptionsmiddel, som er optimalt til fjernelse af chloroform fra vand.

Harpikser, som er varmebehandlet ved 800°C , er i stand til selektivt at adsorbere molekyler efter størrelse (se tabel IV). Den ved

10 800°C behandlede harpiks er endnu mere effektiv til adskillelse af hexan og carbontetrachlorid end vist i tabel IV, da næsten alt CCl_4 adsorberes på overfladen af makroporerne og ikke i mikroporerne. Den tilsyneladende bedre selektivitet af den kommercielle carbonmolekylsigte

15 (eksempel 5) skyldes sandsynligvis meget mindre overfladeareal af makroporerne. Harpiksen, som er varmebehandlet ved 500°C (nr. 1 i tabel IV) udviser meget mindre selektivitet over for de to molekyler med forskellig størrelse og understreger således den vigtige indflydelse, som maksimumtemperaturen under varmebehandlingen har på adsorptionsegenskaberne.

20

Tabel III

Vandig chloroform ligevægtskapaciteter for
forskellige adsorptionsmidler

5

Alle adsorptionsmidler i ligevægt med 2 ppm CHCl_3
i deioniseret vand ved stuetemperatur.

10	Nr.	Prøve	Ligevægtskapacitet 2 ppm
15	1	* S/DVB polymert adsorptions- middel	6,0 mg/g tørt adsorptions- middel
	2	Pittsburgh granulært aktiveret carbon	10,2
	3	Sulfooneret S/DVB harpiks pyrolyseret til 800°C	21
20	4	Samme som nr. 3, men oxygen- ætset	28
	5	Samme som nr. 3 pyrolyseret til 500°C	45
25	* S/DVB = copolymer af styren og divinylbenzen		

Tabel IV

Molekylsigtningsbestemmelse via ligevægtsdampoptagelse

5

Kapacitet ($\mu\text{l/g}$)

Nr.	Prøve	CCl ₄ ¹ Hexan ²	
10	1	Sulfo­neret S/DVB pyrolyseret til 500 ⁰ C	12,1 13,6
	2	Samme som nr. 1, pyrolyseret til 800 ⁰ C	3,4 15,7
	3	Pittsburgh aktiveret carbon	41,0 40,9
15	4	Samme som nr. 2, oxygen-ætset	17,6 22,7
	5	Carbonmolekylsigte fra Takeda Chemical Industries	0,50 12,1

20

¹ Effektiv minimumdimension 6,1 Å² Effektiv minimumdimension 4,3 Å

Den foreliggende opfindelse illustreres yderligere ved de efter-
 25 følgende eksempler.

Eksempel 1

En prøve på 40 g af "Amberlite 200" (registreret varemærke til-
 hørende Rohm and Haas Company for en styren/DVB sulfonsyre-ionbytnings-
 30 harpiks) i Na⁺-formen (49,15% fast stof) anbragtes i et filterrør og ud-
 vaskedes med 200 cm³ deioniseret vand. 20 g FeCl₃·6H₂O opløstes i ca. 1
 liter deioniseret vand og ledtes gennem harpiksprøven på en kolonne i
 løbet af ca. 4 timer. Ensartet og fuldstændig opfyldning kunne iagttages
 visuelt. Prøven udvaskedes dernæst med 1 liter deioniseret vand, under-
 35 kastedes sugning i 5 minutter og lufttørredes i 18 timer.

10 g af denne prøve pyrolyseredes dernæst sammen med talrige andre
 prøver i en ovn, som var udstyret til indledning af 7 liter argongas pr.
 minut. Prøvens temperatur hævedes til 706⁰C i løbet af 6 timer under

trinvisse forøgelser på ca. 110°C hver time. Prøven holdtes ved maksimum-temperaturen i en halv time. Dernæst blev strømmen til ovnen afbrudt, og ovnen med indhold tillodes at afkøle uforstyrret til stuetemperatur under kontinuert argongennemstrømning i løbet af de næste 16 timer. Udbyttet af fast materiale efter pyrolyse var 43%. De fysiske karakteristika af denne prøve er anført i tabel V sammen med data for prøverne B til G og I til K, som fremstilledes på samme måde.

DK 156265 B

Tabel V

Prøve	Materiale	Begyndelsesvægt før pyrolyse	Pyrolyse- fremgangsmåde	Overfladeareal m ² /g	Tilsyn- ladende massefylde g/cm ³
A	Fe ^{III} på "Amberlite 200"	10 g	Eksempel 1	222	0,67
B	Fe ^{III} på "Amberlite XE-284"	10 g	"	540	0,62
C	Cu ^{II} på "Amberlite 200"	10 g	"	299	0,82
D	Ag ^I på "Amberlite 200"	10 g	"	-	1,07
E	H på "Amberlite 200"	10 g	"	490	0,62
F	Ca ^{II} på "Amberlite 200"	10 g	"	-	0,75
G	H på "Amberlite IR-120"	10 g	"	37	0,89
H	H på "Amberlite 200"	250 g	"	390	-
I	H på "Amberlite 200"	675 g	"	186	-
J	"Amberlite 200" i H ⁺ -form	521 g	"		
K	H på "Amberlite 200"	20 g	"		

Eksempel 2

Teknikken i eksempel 1 modificeres derved, at 250 g "Amberlite 200" på hydrogenform (opnået ved konvertering af natriumformen med saltsyre) pyrolyseres ved kontinuert hævnning af temperaturen til 760°C i løbet af 5 6 timer. Prøven tillades dernæst at afkøle i løbet af de næste 12 timer, hvorefter den udviser et overfladeareal på 390 m²/g.

FremgangsmådeeksemplerAdsorption af vinylchlorid

10

10 cm³ prøve anbringes i en kolonne af rustfrit stål med en indre diameter på 1,69 cm. Søjlehøjden er så 5,05 cm. Under brug af et fortyndingsudstyr med et blandekammer udvikles en gasstrøm på 580 ppm vinylchlorid i luft og ledes gennem kolonnen med en volumetrisk strøm-
15 ningshastighed på 800 ml/min. Kolonnestrømningshastigheden er derfor 80 søjlevolumener/min. Alle eksperimenter gennemføres ved omgivelsestemperatur og et overtryk på 110 kPa. En delstrøm på 10 ml/min. udtages fra afgangsgassen og indføres i en flammeionisationsdetektor til kontinuert vinylchloridanalyse. Også konventionelle Rohm and Haas adsorptionsmidler
20 og en type Calgon aktiveret carbon undersøges. Resultaterne vises nedenfor.

Tabel VI

Adsorption af vinylchlorid i prøve K, H^+ -form, pyrolyseret

5	Forløbet tid	Lækage	Momentan
	(min.)	(ppm VCM)	% lækage
	0	0	0
	25	0	0
	50	0	0
10	75	0	0
	100	0	0
	125	0	0
	150	0	0
	166	1	0,1
15	200	34	5,8
	225	242	42
	250	454	78
	275	569	98
	300	580	100
20			

Tabel VII

Adsorption af vinylchlorid i prøve B, $Fe^{(III)}$ form,
pyrolyseret og udvasket med H_2SO_4 , søjlevolumen - 20 cm^3

25	Forløbet tid	Lækage	Momentan
	(min.)	(ppm)	% lækage
	0	0	0
	25	0	0
30	50	0	0
	75	0	0
	100	0	0
	109	1	0,2
	125	284	49
35	150	521	90
	175	568	98
	200	580	100

Tabel VIIIAdsorption af vinylchlorid i prøve C, Cu^(II)form, pyrolyseret

	Forløbet tid (min.)	Lækage (ppm VCM)	Momentan % lækage
5	0	0	0
	25	0	0
	50	0	0
10	75	0	0
	100	0	0
	125	0	0
	143	1	0,2
	150	2	0,4
15	175	68	12
	200	244	42
	225	401	69
	250	501	86
	275	564	97
20	300	580	100

Tabel IXAdsorption af vinylchlorid i prøve A, Fe^(III)form, pyrolyseret

	Forløbet tid (min.)	Lækage (ppm VCM)	Momentan % lækage
25	0	0	0
	25	0	0
	50	0	0
30	75	0	0
	100	0	0
	125	2,0	0,3
	150	26	4,5
	175	112	19
35	200	303	52
	116	1	0,2

Tabel XAdsorption af vinylchlorid i Pittsburgh PCB 12 x 30 aktiveret carbon

5	Forløbet tid (min.)	Lækage (ppm)	Momentan % lækage
	0	0	0
	25	0	0
	50	0	0
10	75	0	0
	100	0	0
	115	0	0
	117	1	0,2
	200	580	100

15

Yderligere fremgangsmådeeksempler

Adsorptionen gennemføres med en søjle på 9,5 cm³ af harpiks J, som underkastes en vinylchlorid-indgangsstrøm indeholdende 350 ppm og med en strømningshastighed på 160 søjlevolumener pr. minut. Regenerering gennemføres under anvendelse af damp ved 130 - 160°C i 20 minutter efterfulgt af tørring med luft i 10 minutter. Eksperimentet foretages 15 gange for at vise, at der ikke sker kapacitetstab efter talrige cykler. Resultaterne vises i den efterfølgende tabel.

25

Tabel XI

	<u>Cyklus</u>	<u>Tid*</u>	<u>Volumenkapacitet</u>	<u>Vægtkapacitet</u>
	1	45	6,9	11,1
	3	42	6,4	10,3
30	5	49	7,5	12,1
	7	45	6,9	11,1
	9	45	6,9	11,1
	11	37	5,6	9,0
	13	40	6,1	9,8
35	15	45	6,9	11,1

* Forløbet tid i minutter ved 1 ppm lækage.

Resultaterne af sammenlignende eksperimenter med andre kommercielle harpikser og carbontyper vises i den efterfølgende tabel.

Tabel XII

5	Adsorptionsmiddel	Volumenkapacitet (mg/cm ³)	Vægtpacitet (mg/g)
10	Prøve D	14,4	13,5
	Prøve F	9,8	13,1
	Prøve G	2,9	3,2
	Pittsburgh BPL 12 x 30 aktiveret carbon	8,5	17,0
15	Kreha kugleformet aktiveret carbon	13,9	26,7
	Prøve H ^(III)	29,2	47,1
	Prøve H ^(I)	26,6	42,4
	Pittsburgh PCB 12 x 30 carbon ^(II)	7,6	16,8
20	Pittsburgh PCB 12 x 30 carbon ^(IV)	11,4	25,3
25	(I)	Drift med en indgangskoncentration på 460 ppm ved 160 SV/min. over en 10 cm ³ prøve	
	(II)	Drift med en indgangskoncentration på 350 ppm ved 160 SV/min. over en 10 cm ³ prøve	
	(III)	Drift med en indgangskoncentration på 1070 ppm ved 160 SV/min. over en 10 cm ³ prøve	
	(IV)	Drift med en indgangskoncentration på 860 ppm ved 160 SV/min. over en 10 cm ³ prøve.	
30			

Det må bemærkes, at prøve H, som er fremstillet ved fremgangsmåden i eksempel 2, repræsenterer en foretrukket udførelsesform.

35 Prøve J udviser ved sammenligning med PCB 12 x 30 carbon et mindre fald i kapacitet, når den relative fugtighed forøges som vist nedenfor.

Relativ fugtighed	Volumenkapacitet	mg/cm ³
-------------------	------------------	--------------------

	PCB	12 x 30	Prøve J
5			
	0	11,4	6,4
	52	9,6	7,4
	60	4,1	4,8
	100	--	2,3

10

Indgangskoncentration - 850 til 1100 ppm

Phenoladsorption

15 20 cm³ af prøve I underkastes en indgangskoncentration på 500 ppm phenol opløst i deioniseret vand. Strømningshastigheden er 4 SV/time. Prøven udviser en lækage på mindre end 1 ppm ved 38 søjlevolumener. Prøvens kapacitet beregnes at være 25,0 mg/g ved en lækage på 3 ppm.

"Amberlite XAD-4", som er et kommercielt adsorptionsmiddel, viser, 20 når det anvendes som sammenligning, en kapacitet på 14,4 mg/g ved en lækage på 6 ppm.

Prøve I regenereres med methanol med en hastighed på 2 SV/time og kræver 5 SV for at blive 71% regenereret.

25 Prøve B vurderes med henblik på adsorptionskapacitet over for H₂S og SO₂. Resultaterne viser, at der adsorberes signifikante mængder af begge forureninger. Lignende målinger for en aktiveret carbontype viser en ubetydelig adsorption af SO₂ ved 100°C.

Andre syntetiske organiske polymerer end ionbytningsharpikser er blevet undersøgt for adsorptionskapacitet. En prøve af polyacrylonitril 30 tværbundet med 15% divinylbenzen er blevet pyrolyseret under forskellige eksperimentelle betingelser og vurderet med henblik på SO₂-adsorptions-evne. De eksperimentelle betingelser og resultater er præsenteret i tabel XIII. Endnu en gang adsorberes signifikante mængder af SO₂. Eksempel N er af særlig interesse, da en oxidation af copolymeren i luft for- 35 ud for pyrolysen signifikant forøger adsorptionskapaciteten for SO₂ af det pyrolyserede produkt.

Tabel XIII

Adsorptionskapacitet for SO₂ af pyrolyseret polyacrylonitril
tværbundet med 15% divinylbenzen

Pyrolysebetingelser i argon

<u>Prøve</u>	<u>max. temp.</u>	<u>tid ved max.temp.</u>	<u>tid til max.temp.</u>	<u>udbytte</u>	<u>overflade- areal</u>	<u>mætnings- * kapacitet</u>	<u>regenerering</u>
L	570°C	1 time	5 timer	54,4%	--	0,20 m mol/g	80%
M	320°C	1 time	3 timer	91,2%	--	0,23 m mol/g	73%
N**	600°C	1 time	5 timer	46,6%	243 m ² /g	0,60 m mol/g	20% ved 140°C

* bragt i ligevægt ved 70°C med 10% H₂O, 5% O₂, 85% N₂ indgangsadsorbatkonzentration 2.000 ppm
N₂ ved 200°C

** Prøven opvarmedes jævnt i luft til 340°C over et tidsrum på 3,5 time før pyrolyse.

Modstandsdygtighed over for knusning

Den fysiske integritet af perler af pyrolyserede polymerer er større end for andre kugleformede adsorptionsmidler og granulær aktivtiveret carbon som indikeret i tabel XIV. Bedre modstandsdygtighed over for brud forventes at resultere i en stærkt udstrakt effektiv brugstid i sammenligning med granulært carbon, for hvilket nedslidningstabet kan være stort. At afstødning af partikulært materiale ikke forekommer ved de pyrolyserede polymerer muliggør også deres brug inden for anvendelsesområder, hvor aktivtiveret carbon er uacceptabelt, såsom ved blodbehandling.

Tabel XIV

Knusestyrke af makroporøse pyrolyserede polymerer og andre adsorptionsmidler.

Beskrivelse	nr.	type	Knusestyrke ¹ (kg)
Sulfoneret S/DVB	1	400°C	2,3
varmebehandlet	2	500°C	> 3,1 ²
under inert atmosfære til anført temperatur	3	600°C	> 3,4 ²
	4	800°C	> 3,4 ²
	5	1000°C	>> 3,6 ³
Kugleformet			
aktivtiveret carbon	6	Kureha	0,93
	7	Prøve af ukendt japansk oprindelse anvendt ved blodbehandlingseksperimenter	0,51
Granulært			
aktivtiveret carbon	8	Pittsburgh BPL ⁴	~ 0,90

- ¹ Masse, som må anbringes på den øvre af to parallelle plader for at fremkalde brud i partikel mellem pladerne - gennemsnit af mindst 10 prøver.
- 5 ² Nedre grænse, da i det mindste én partikel ikke blev brudt ved maksimumbelastning på 3,6 kg.
- ³ Ingen perler blev brudt ved maksimumbelastning.
- 10 ⁴ Da partiklerne har irregulær form, blev eksperimentet afbrudt, når et hjørne var slået af.

i) Carbonfikserende grupper

Det er blevet vist, at talrige grupper bevirker carbonfiksering under pyrolyse. En partiel liste over grupper og deres effektivitet er anført i tabel XV. Gruppens eksakte kemiske natur er uvæsentlig, da en hvilken som helst gruppe, der tjener til at forhindre forflygtigelse af carbonet under pyrolysen, er tilfredsstillende.

20 ii) Opsugede carbonfikserende midler

Opfyldning af en makroporøs copolymers porer med en reaktiv substans forud for pyrolysen tjener til at forhindre forflygtigelse af carbonet i copolymeren. I tilfældet, hvor der anvendes svovlsyre, er det blevet vist, at materialet gennemgår en sulfoneringsreaktion under opvarmning, som frembringer en substans lig udgangsmaterialet i prøve 1 i tabel XV. Det større carbonudbytte, der opnås via opsugning frem for ved præsulfonering, er uventet og viser, at fremgangsmåden kan være bedre end andre carbonfikseringsteknikker.

30 iii) Imprægnerede polymerer

Imprægnering er eksemplificeret ved nr. 4 i tabel XVI, hvor porerne i en type carbon black indeholdende S/DVB-copolymer opfyldtes med H_2SO_4 og pyrolyseredes. Carbonudbyttet er højere end i det tilsvarende eksperiment (prøve 1), som er gennemført uden tilstedeværelsen af carbon black.

35 black.

Tabel XV

Carbonfikserende grupper

Harpiks	gruppe	tilsyneladende udbytte 1	carbon-udbytte 2	bibeholdelse af form
S/DVB	sulfonat	37,0%	66%	ja
S/DVB	carboxylat	47,3%	59%	ja
S/DVB	chlormethyl	34%	48%	nogenlunde
AN/DVB	nitril	33%	73%	ja
S/DVB	amin	20,2%	30%	nogenlunde
4-vinyl pyridin/DVB ³		21%	26%	nogenlunde
S/DVB	carboxylat Fe ^{III}			
	+ salt	51%	59%	ja
S/DVB	sulfonat Fe ^{III}			
	+ salt	51%	77%	ja
S/DVB	gasfase- chloreret	38,4%	76%	ja
S/DVB	kvaternært ammoniumsalt	24%	46%	ja

¹ begyndelsesvægt/slutvægt x 100 efter opvarmning til mindst 600°C.

² Procent carbon i copolymer, som bliver tilbage efter opvarmning.

³ Gruppen er nitrogen indeholdt i pyridingruppen.

Tabel XVI

Carbonfikserende opslugningsmidler

Eksempel nr.	copolymer	opsuget materiale	tilsyneladende udbytte	carbon- udbytte	bibeholdelse af form
1	S/DVB	98% H_2SO_4	66,7	86%	udmærket
2	S/DVB	polyacrylsyre Ni^{2+} form	42,4	91% *	udmærket
3	S/DVB	$AgNO_3$	32	41%	udmærket
4	S/DVB + carbon black	98% H_2SO_4	-	94%	udmærket

* Forudsat at al tilbageværende carbon kommer fra S/DVB og al polyacrylsyren forflygtiges.
 ≠ imprægneret under polymerisation med 20 vægt% carbon black.

Eksempel 3

Det efterfølgende eksperiment frembragte prøve nr. 1 i tabel XVI.

En prøve på 30,79 g af den makroporøse copolymer (20% DVB/S) anbragtes i et kvartsrør med en udvendig diameter på 30 mm, egnet til efterfølgende varmebehandling. Den ene ende af røret blokeredes med kvartsuld, og copolymeren anbragtes oven på kvartsulden med røret holdt vertikalt. Isopropanol, deioniseret vand og 98% H_2SO_4 (1 liter af hver) hældtes i rækkefølge gennem harpiksen i løbet af en periode på 1,5 time. Overskydende H_2SO_4 løb af under en 10 minutters pause. Ca. 5,5 g syre forblev i porerne af harpiksen. Røret anbragtes horisontalt i en rørovn, og N_2 ledtes gennem røret i en mængde på 4800 cm^3 pr. minut. Under opvarmning udvikledes først hvid røg og dernæst en rødlig stikkende lugtende olie fra prøven. Produktet var sorte, skinnende, fritstrømmende perler, som groft taget havde samme størrelse som udgangsharpiksen.

15

Eksempel 4

Følgende eksperiment frembragte prøve 2 i tabel XVI.

En benzoesyrecopolymer fremstilledes ud fra en chlormethyleret harpiks (20% DVB/S) ved oxidation med salpetersyre. En portion på 20,21 g af den opløsningsmiddelkvældede og vakuumtørrede harpiks anbragtes i et kvartsrør, som i den ene ende var lukket med kvartsuld. Røret holdtes horisontalt i en "Glas-col" varmekappe og opvarmedes gradvis til 800°C i løbet af 200 min. Prøven afkøledes til stuetemperatur i løbet af ca. 120 min. Nitrogen strømmede gennem røret under opvarmningen med en hastighed på $4800\text{ cm}^3/\text{min}$. Hvid røg udvikledes fra prøven under opvarmning. Slutproduktet bestod af skinnende metallisk sorte perler.

25

Typisk multimodal porestørrelsefordeling af de pyrolyserede polymerpartikler illustreres nedenfor i tabel XVII.

Tabel XVII

Foretørrelsefordeling af styren/divinylbenzen ("Amberlite 200") makroporøse pyrolyserede polymere (cm³/g)

ikke pyrolyseret	pyrolyseret				carbon black imprægneret/sulfo- neret (800°C)
	Porestørrelse område (Å)	"Amberlite 200"	(800°C) (500°C)	O ₂ -ætset (800°C)	H ₂ SO ₄ opsugt (800°C)
< 4	0	0,05	0	0	0,06
4-6	0	0,12	0	0,09	0,09
6-40	0	0	0,06	0,12	0,04
40-100	0,08	0	0,04	0,05	0
100-200	0,13	0,10	0,17	0,12	0,02
200-300	0,07	0,13	0,05	0,18	0,13
300-400	0	0	}	0,02	0,10
400-800	0	0		0	0,18
> 800	0	0		0	0
					ikke målt
					0,05
					0
					0,02
					0,03
					0,03
					0,08
					0,45
					0,14

Eksempel 5

Ledningsvand fra en byvandforsyning (Spring House, Pennsylvania) som var tilsat CHCl_3 til en koncentration på ca. 1 ppm ledtes under hurtig strømning på 0,535 liter pr. liter pr. minut gennem tre kolonner, som indeholdt pyrolyseret styren/divinylbenzen ("Amberlite 200") pyrolyseret polymer, og som parallelt var forbundet med en fælles kilde. Afgangsstrømmen opsamledes, og CHCl_3 -koncentrationen målt ved hjælp af GC/EC analyse. Resultaterne, som er anført i tabel XVIII, viser, at 500°C prøven udkonkurrerer kontrol-adsorptionsmidlerne med en bred margin. For at checke reproducerbarheden af disse resultater undersøgtes en anden portion 500°C harpiks under identiske omstændigheder, og den var signifikant bedre end den første prøve. Den bedste 500°C harpiksprøve kan behandle ca. 14 gange så mange søjlevolumener ledningsvand som det granulære aktiverede carbon. Ydeevneforskellen mellem de to 500°C pyrolyserede harpiksprøver kan henføres til det signifikant lavere oxygenindhold i den bedste prøve. Mindre oxygen antages at føre til en mere hydrofob overflade, hvorved overfladens tiltrækning over for tungt opløselige organiske forbindelser som chloroform forøges. Det er blevet vist, at både damp og opløsningsmiddel regenererer 500°C harpikserne effektivt. Små kolonner med charge-belastet harpiks behandledes med damp og methanol og udviste derefter samme charge-ligevægtkapacitet som før regenerering. Et andet sæt kolonneeksperimenter gennemførtes efter regenerering af kolonnerne med 5 søjlevolumener methanol. Resultaterne findes i tabel XVIII. Anden cyklus kapaciteterne af den pyrolyserede harpiks (a) og det polymere adsorptionsmiddel er højere end kapaciteterne for den første cyklus, hvilket indikerer, at methanolen ud over fuldstændig regenerering fjernede nogle forureninger, som var til stede ved begyndelsen af den første cyklus. Den lavere anden cyklus kapacitet for det aktiverede carbon indikerer ufuldstændig regenerering. Det pyrolyserede materiale regenereres knap så let som "XAD-4", idet det kræver ca. 1 søjlevolumen regenereringsmiddel mere for opnåelse af en ækvivalent regenereringsgrad. Aktiveret carbon regenereres signifikant mindre let, idet kun 62% regenerering opnås efter 5 søjlevolumener methanol (beregnet ud fra forholdet mellem kapaciteterne ved første og anden cyklus).

Tabel XVIII

Resultater af kolonnestudier over fjernelse af chloroform fra ledningsvand.

5

1 ppm CHCl_3 i Spring House ledningsvand, nedadrettet strømning ved 0,535 liter pr. min. pr. liter ved stuetemperatur

10

<u>Cyklus nr. 1:</u>	SV ved <u>10% lækage</u>	Kapacitet til <u>10% lækage</u>
----------------------	-----------------------------	------------------------------------

Adsorptionsmiddel

15

Pyrolyseret polymer (500°C) (a)	6.150	12,3 mg/g
---------------------------------	-------	-----------

Pyrolyseret polymer (500°C) (b)	11.850	24,9
---------------------------------	--------	------

"Filtrisorb 300"		
------------------	--	--

(aktiveret carbon)	850	1,8
--------------------	-----	-----

"XAD-4" (et kommercielt tilgængeligt polymert adsorptionsmiddel)	630	2,2
--	-----	-----

20

Cyklus nr. 2:Adsorptionsmiddel

25

Pyrolyseret polymer (500°C) (a)	8.350	16,8 mg/g
---------------------------------	-------	-----------

"Filtrisorb 300"		
------------------	--	--

(aktiveret carbon)	525	1,3
--------------------	-----	-----

"XAD-4"	1.175	4,0
---------	-------	-----

30

Eksempel 6

Fire pyrolyserede harpikser, som er repræsentative for forskellige fremstillingsteknikker for styren/DVB-materialer, er blevet vist at have fortræffelige charge-ligevægtpaciteter for phenol som vist i tabel

35

XIX. De samme harpikser undersøgtes i kolonnebelastnings/regenereringscykler, og resultaterne præsenteres i tabel XIX. En prøve (oxygen-ætset) beholder inden for den eksperimentelle usikkerhed sin kolonnekapacitet under alle tre cykler. De andre undersøgte prøver synes

at være regenereret ufuldstændigt under de valgte regenereringsbetingelser. Oxygen-ætsning forøger kun charge- og kolonnephenolkapaciteten lidt i sammenligning med den uætsede prækursor, men forøger regenererbarheden drastisk. Dannelse af porer i 6-40 Å-området ved ætsning kan forøge diffusionshastigheden inden for partiklerne og derved tillade mere effektiv regenerering.

Det er interessant, at 500°C prøven, som var fremragende til chloroform-fjernelse, havde en lav kapacitet for phenol. Da der i 800°C prøven fandtes porer med molekylsigtestørrelse og ikke i 500°C materialet, er det sandsynligt, at de mindste porer er de aktive positioner for phenoladsorption.

Tabel XIX - Phenolkapaciteter af forskellige adsorptionsmidler

Belastning - 1500 ppm phenol i deioniseret vand @ 4 SV/time nedadrettet strømning @ stuetemp.
 Regenerering - 5 SV acetone @ 4 SV/time nedadrettet strømning

Prøve	beskrivelse	Charge ligevægts- kapacitet ved 500 ppm (mg/g)	Cyklus	Søjle- volumen (ml)	Phenolkapacitet ved 1 ppm længe g/l
1. styren/DVB	oxygen-ættet (500°C)	131	1 2 3	17,5	64 49 60
2. styren/DVB	(500°C)	121	1 2 3	21,0	63 41 32
3. styren/DVB	carbon black imprægneret H ₂ SO ₄	138	1 2	9,7	29 22
4. styren/DVB	H ₂ SO ₄ opsugt	96	1 2	10,2	21 20
5. "XAD-4"	DVB polymer- adsorptionsmiddel ~ 70		1 7 12		
6. Pittsburgh PCB	granulært aktiveret carbon		1 7 12		

Eksempel 7

De pyrolyserede polymerers evne til at adsorbere visse uønskede blodkomponenter er blevet undersøgt for at fastslå deres anvendelighed ved hæmodialysebehandling af nyresvigt. Et bredt spektrum af styren/DVB-typer af pyrolyserede polymerer er blevet undersøgt. Resultaterne af charge-eksperimenter, som er sammenstillet i tabel XX, indikerer, at en oxygen-ætset prøve har høj kapacitet med hensyn til urinsyreadsorption. Graden af urinsyrekapacitet svarer til volumen af porer i 6-40 Å området, som er dannet ved oxygen-ætsning.

10

Tabel XXPyrolyserede polymerers charge-ligevægtskapacitet for urinsyre

15 bragt til ligevægt ved stuetemperatur i vandig fosfatpuffer med pH 7,4, interpoleret til 10 ppm

						kapacitet
						<u>α 10 ppm</u>
<u>Nr.</u>		<u>beskrivelse</u>				
20	1	styren/DVB-ætset				18,4 mg/g
	2	pyrolyseret sulfoneret styren/DVB (800°C)				9,3
	3	"	"	"	"	9,0
	4	"	"	"	" (1000°C)	8,5
	5	"	"	"	" (800°C)	8,3
25	6	"	"	"	" (800°C)	8,2
	7	pyrolyseret sulfoneret styren/DVB H ₂ SO ₄ opslugende til 800°C				2,6
	8	pyrolyseret sulfoneret styren/DVB (større makroporer) (800°C)				2,2
30	9	pyrolyseret sulfoneret styren/DVB (500°C)				1,2

Eksempel 8

Urinsyreadsorption bestemtes for forskellige prøver af pyrolyseret polymer (alle afledt af "Amberlite 200") i en 50 ppm opløsning af urinsyre i 0,1N fosfatpuffer ved pH 7,4. Urinsyreopløsningen ledtes gennem en søjle på 5 cm³ polymer ved en strømningshastighed på 30 SV/time i opadgående retning ved en temperatur på ~25°C. Resultaterne er sammenstillet i tabel XXI.

35

Tabel XXI

Urinsyreadsorption fra puffer-opløsning
(50 ppm urinsyre i indgående opløsning)

5

	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3
Lækage efter:	<u>ppm</u>	<u>ppm</u>	<u>ppm</u>
30 minutter	7,0	0,1	0,0
10 60 "	11,0	0,1	0,0
120 "	17,0	0,3	0,5
180 "	22,2	0,9	2,0
240 "	--	1,7	4,5

15 Porefordeling svarende til ovenstående prøve-numre (cm³/g)

Porediameter Å:	<u>Prøve 1</u>	<u>Prøve 2</u>	<u>Prøve 3</u>
< 4	0,08	0,0	0,05
20 4 - 6	0,12	0,09	0,04
6 - 40	0,0	0,12	0,12
40 - 100	0,0	0,05	0,01
100 - 200	0,08	0,12	0,17
200 - 300	0,13	0,18	0,07
25 > 300	0,0	0,02	0,01

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til adskillelse af en komponent fra et fluidum, ved hvilken fluidet bringes i kontakt med partikler af en syntetisk polymer, som har indeholdt mindst en carbonfikserende gruppe og er blevet underkastet en varmebehandling (pyrolyse), hvilke varmebehandlede partikler har et carbonindhold på mindst 85 vægt% og et carbon-til-hydrogen atomforhold fra 1,5:1 til 20:1 KENDETEGNET ved, AT der som syntetisk polymer anvendes en makroporøs harpiks, og AT de pyrolyserede partikler udviser et overfladeareal på 50 til 1500 m²/g, hvoraf 6 til 700 m²/g hidrører fra makroporer med en gennemsnitlig kritisk dimension fra 50 til 100.000 Å og resten af overfladearealet fra mindre porer med en gennemsnitlig kritisk dimension fra 2 til 50 Å.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er organisk, AT fluidet er væskeformigt , og AT den makroporøse syntetiske polymer indeholdende en carbonfikserende gruppe er afledt af en eller flere ethylenisk umættede monomerer eller monomerer, 5 der kan kondenseres til frembringelse af den makroporøse polymer, eller blandinger deraf.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er en aromatisk forbindelse.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte 10 organiske komponent er en phenol.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er et farvestof.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2 KENDETEGNET ved, AT fluidet er et flydende vandigt medium.

15 7. Fremgangsmåde ifølge krav 4, KENDETEGNET ved, AT fluidet er en sukkerholdig væske.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er et overfladeaktivt middel.

9. Fremgangsmåde krav 1 eller 2 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte 20 komponent er hexan.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er chloroform.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2 KENDETEGNET ved, AT fluidet er et ikke-vandigt medium.

25 12. Fremgangsmåde ifølge krav 1 KENDETEGNET ved, AT fluidet er gasformigt, og AT den makroporøse syntetiske polymer indeholdende en carbonfikserende gruppe er afledt af en eller flere ethylenisk umættede monomerer, eller monomerer, som kan kondenseres til frembringelse af den makroporøse polymer, eller blandinger deraf.

30 13. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 12 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er et aromatisk carbonhydrid.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 12 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er et chloreret carbonhydrid.

35 15. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 12 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er en keton.

16. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 12 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er ethylacrylat.

17. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 12 KENDETEGNET ved, AT den

fraskilte komponent er toluen.

18. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 12 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er methylchloroform.

19. Fremgangsmåde ifølge krav 1 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte
5 komponent er organisk, AT fluidet er blod, og AT den makroporøse syntetiske polymer indeholdende en carbonfikserende gruppe, er afledt af en eller flere ethylenisk umættede monomerer, eller monomerer, som kan kondenseres til den makroporøse polymer, eller blandinger deraf.

20. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 19 KENDETEGNET ved, AT den
10 fraskilte komponent er en aromatisk forbindelse.

21. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 19 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er urinsyre.

22. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 19 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er et barbiturat.

15 23. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 19 KENDETEGNET ved, AT den fraskilte komponent er creatinin.

24. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, KENDETEGNET ved, AT de pyrolyserede makroporøse syntetiske polymerer indeholder porer af molekylsigtestørrelse på ca. 2-10 Å såvel som større
20 makroporer.

25

København,

30