



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 16.03.76 (P. 187967)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 24.10.77

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Int. Cl.<sup>2</sup> C08J 7/08  
B01D 53/02

**CZYTELNIA**

Urzędu Patentowego  
w Warszawie

Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Rohm and Haas Company, Filadelfia (Stany  
Zjednoczone Ameryki)

## **Sposób wytwarzania częściowo spirolizowanych polimerów**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania częściowo spirolizowanych polimerów w postaci ziarnistej.

Ziarna te znajdują zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń, takich jak związki siarki, monomery i inne substancje zanieczyszczające, z gazów, a także do oczyszczania cieczy, jak na przykład usuwanie pochodnych fenoli ze ścieków oraz barbituranów z krwi. Częściowo rozłożone materiały szerokoporowate znalazły również zastosowanie jako adsorbenty do usuwania chlorku winylu, oczyszczania krwi, odzysku fenoli oraz, w połączeniu z metalami, jako katalizatory procesów przemysłowych i laboratoryjnych.

Obecnie najbardziej rozpowszechnionym adsorbentem jest węgiel aktywny. Do wytwarzania węgla aktywnego o zastosowaniach przemysłowych stosuje się rozmaite materiały węglonośne, takie jak antracyt, węgiel bitumiczny, koks, zwęglone łupiny, torf itd. Odpowiednie są materiały o niskiej zawartości popiołu, dostępne w postaci produktów jednorodnych o takiej samej ciągle jakości.

Znane są dwa zasadnicze sposoby aktywowania. Pierwszym z nich jest sposób „aktywowania chemicznego”, według którego węglonośne materiały lub, czasami, węgle odbarwiające, impregnujące się co najmniej jednym środkiem aktywującym, takim jak chlorek cynku, węglany, siarczany i wodorosiarczany metali alkalicznych, kwas siarkowy lub fosforowy, po czym poddaje pirolizie. Wydaje się, że działanie tych materiałów polega na odwodnieniu, z wysoką wydajnością, węgla, czemu nie towarzyszy zesmałanie.

Do drugiej kategorii należą sposoby uznane pod nazwą „obróbki cieplnej”, według których węgle odbarwiające

2

ogrzewa się do temperatury 350—1000°C w obecności CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i innych gazów. Część surowca ulega powierzchniowemu spalaniu, wskutek czego wzrasta „aktywność” węgla. Regulując dokładnie parametry aktywowania wytwórcy mogą obecnie produkować jednoodne wyroby o dużej powierzchni właściwej (800—2000 m<sup>2</sup>/g) i rozmaitych rozmiarach.

Wyżej opisanymi sposobami można otrzymać materiały o największej dostępnej zdolności adsorpcyjnej, stosowane jako adsorbenty do cieczy i gazów. Materiały te wykazują jednak następujące wady: termiczna regeneracja jest trudna i kosztowna, duże straty materiału podczas regeneracji, około 10% na cykl, kruchość cząstek węgla aktywnego, brak kontroli surowców.

Adsorbenty wytwarzane sposobem według wynalazku, tzn. drogą pirolizy syntetycznych polimerów organicznych mają, korzystnie, postać kulek o dużym stopniu integralności strukturalnej. Nielatwo pękają z wytworzeniem pyłu, jak to ma miejsce w przypadku węgla aktywnego. Ze względu na tę niełamlivość straty materiału podczas regeneracji są często niższe niż przy stosowaniu węgla aktywnego.

W przypadku pirolizy syntetycznych polimerów organicznych możliwa jest dokładniejsza kontrola jakości surowców, a zatem i produktu finalnego, niż to ma miejsce przy wytwarzaniu węgla aktywnych z surowców naturalnych.

Łatwo można wprowadzić do produktu pożądane pierwiastki lub grupy funkcyjne w celu wzmocnienia adsorpcyjnego działania w stosunku do pewnych adsorbatów. Stosując dokładnie zdefiniowane surowce syntetyczne znacznie łatwiej można kontrolować średnie rozmiary

3

porów oraz rozkład rozmiarów porów w produkcji. Umożliwia to wytwarzanie adsorbentów przeznaczonych do stosowania w odniesieniu do określonych adsorbentów, charakteryzujących się pojemnością większą niż pojemność węgla aktywnych.

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania częściowo spirolizowanych cząstek polimerów, korzystnie w postaci perelek lub kulek, wytwarzanych drogą degradacji termicznej syntetycznego polimeru o pewnej porowatości. W korzystnej odmianie spirolizowane cząstki otrzymuje się przez termiczny rozkład szerokoporowatej żywicy jonowymiennej o strukturze makroporowatej.

Ogólnie biorąc, piroliza polega na poddaniu polimeru termicznej degradacji z jednoczesnym usuwaniem powstających lotnych produktów.

Maksymalna temperatura pirolizy może wynosić około 300–900°C, zależnie od rodzaju polimeru poddawanego obróbce oraz pożądanego składu otrzymywanych w końcu spirolizowanych cząstek. W wyższych temperaturach, na przykład powyżej około 700°C, następuje znaczna degradacja polimeru z utworzeniem produktu, zawierającego pory o rozmiarach takich, jak w sitach cząsteczkowych.

Termiczny rozkład, zwany też „pirolizą” lub „obróbką cieplną” prowadzi się, najkorzystniej, w atmosferze obojętnej, takiej jak na przykład argon, neon, hel, azot itp. Obróbce tej poddaje się zgranulowany, szerokoporowaty polimer syntetyczny, podstawiony wiążącą węgiel grupą umożliwiającą przeprowadzenie polimeru w materiał aktywny bez stopienia i tym samym, zachowanie struktury szerokoporowatej i uzyskanie wysokiej wydajności w przeliczeniu na węgiel. Do odpowiednich grup wiążących węgiel należy grupa sulfonowa, karboksylowa, aminowa, atom chlorowca, tlenu grupa sulfonianowa, karboksylanowa i czwartorzędowa grupa amoniowa. Grupy te wprowadza się do polimeru dobrze znanymi, konwencjonalnymi sposobami, takimi jak reakcje wprowadzania grup funkcyjnych do polimerów, stosowane przy wytwarzaniu żywic jonowymiennych.

Grupy wiążące węgiel można także uzyskać wprowadzając ich reaktywne prekursorzy do porów szerokoporowatego polimeru, do którego natychmiast, lub po podgrzaniu, przylaczają się chemicznie grupy wiążące węgiel. Przykładami takich reaktywnych prekursorów są: kwas siarkowy, środki utleniające, kwas azotowy, kwasy Lewisa, kwas akrylowy i inne.

Pirolizę sposobem według wynalazku dogodnie jest prowadzić, na ogół, w temperaturze około 300–900°C, choć można także stosować temperatury wyższe, w zależności od rodzaju polimeru poddawanego obróbce i pożądanego składu otrzymywanych w końcu, spirolizowanych cząstek. W temperaturze powyżej 700°C następuje znaczna degradacja polimericznego surowca z utworzeniem produktu zawierającego pory o rozmiarach takich, jak w sitach cząsteczkowych, tj. średnio około 4–6 angstrémów, należącego do korzystnej klasy adsorbentów według wynalazku. W niższych temperaturach podczas obróbki cieplnej powstają zwykle pory o rozmiarach, średnio, około 6–50 angstrémów. Korzystna temperatura pirolizy zawiera się w granicach 400–800°C. Jak to wyjaśniono dalej bardziej szczegółowo, kontrola temperatury decyduje o uzyskaniu częściowo spolimerizowanego materiału o pożądanym składzie, powierzchni właściwej, strukturze porów i innych własnościach fizycznych.

Regulując odpowiednio warunki rozkładu termicznego, a zwłaszcza temperaturę można uzyskać ziarnisty produkt

4

o pożądanym składzie pierwiastkowym, a co najważniejsze, o żądanym stosunku atomowym węgla do wodoru (C/H). W wyniku kontrolowanej obróbki cieplnej otrzymuje się cząstki, dla których stosunek C/H przybiera wartość pośrednią między wartościami dla węgla aktywnego i znanych adsorbentów polimerycznych.

Dane zamieszczone w tablicy I uwidaczniają wpływ maksymalnej temperatury pirolizy na stosunek C/H w produkcie otrzymywanym z szerokoporowatych polimerów z grupami funkcyjnymi.

Można wytwarzać spirolizowane żywice zmieniające porowatość i/lub skład chemiczny surowca, a także warunki rozkładu termicznego. Na ogół, stosunek węgla do wodoru w spirolizowanych żywicach według wynalazku wynosi od 1,5:1 do 20:1, korzystnie od 20:1 do 10:1, podczas gdy wielkość ta dla węgla aktywnego jest zwykle znacznie większa, co najmniej 30:1 (Carbon and Graphite Handbook, Charles L. Mantell, Interscience Publishers, N.York 1968, str. 198). Cząstki produktu zawierają co najmniej 85% wagowych węgla, zaś pozostałość stanowi głównie wodór, metale ziem alkalicznych, azot, tlen, siarka, chlor, itd, pochodzące z polimeru lub grup funkcyjnych (grupy wiążące węgiel) oraz wodór, tlen, siarka, azot, metale alkaliczne, metale przejściowe, metale ziem alkalicznych i inne pierwiastki wprowadzone do porów polimeru jako składniki wypełniacza, który może służyć jako katalizator i/lub źródło grup wiążących węgiel lub spełniać inne funkcje.

W produkcji muszą znajdować się co najmniej dwa różne rodzaje porów o różnych średnicach rozmiarach, tzn. produkt winien odznaczać się wielomodalnym rozkładem porów. Większe pory pochodzą od makroporów żywicznego surowca, których rozmiary wnoszą, korzystnie średnio około 50–100000 angstrémów. Mniejsze pory mają rozmiary, jak wspomniano uprzednio, na ogół około 4–50 angstrémów, w zależności od maksymalnej temperatury pirolizy. Taki wielomodalny rozkład porów uważa się za nowość i stanowi on istotną cechę wyrobów według wynalazku.

Spirolizowane polimery według wynalazku odznaczają się dość dużą powierzchnią właściwą wynikającą z istnienia makroporów surowca i mniejszych porów utworzonych podczas pirolizy. Na ogół, całkowita powierzchnia właściwa, mierzona przez adsorpcję N<sub>2</sub>, wynosi około 50–1500 m<sup>2</sup>/g. Udział makroporów, obliczony na podstawie pomiarów ilości rtęci wynikającej do cząstek, wynosi około 6–700 m<sup>2</sup>/g, korzystnie 6–200 m<sup>2</sup>/g, zaś pozostała powierzchnia przypada na pory utworzone podczas obróbki cieplnej. Nieporowate polimery, typu żelowatych żywic, poddawane obróbce cieplnej znanymi sposobami (patrz, na przykład, opis patentowy NRD nr 27022 z dnia 12 lutego 1964 i nr 63768 z 20 września 1968) nie mają dużych porów istotnych dla adsorbentów według wynalazku. Produkty z nich otrzymywane nie działają tak skutecznie, jak opisane tu spirolizowane polimery. Dane z poniższej tablicy ilustrują wpływ obecności makroporów na własności produktu.

Na podstawie tych danych można stwierdzić, że powierzchnia właściwa produktu nie zawsze pozostaje w bezpośrednim związku z porowatością surowca. Powierzchnie właściwe surowców różnią się między sobą niemal 100-krotnie, natomiast po obróbce termicznej — zaledwie około dwukrotnie. Powierzchnia właściwa nieporowatej żywicy typu żelu jest znacznie mniejsza niż powierzchnia surowców stosowanych w niniejszym wynalazku; daje ona produkt o powierzchni właściwej znacznie mniejszej

Tablica I

|    | Skład substratu                                                                            | Maksymalna temperatura pirolizy, 0°C | Stosunek C/H w produkcie      |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1. | Adsorbent z kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem (materiał odniesienia)                  |                                      | 1                             |
| 2. | Jonowymienna żywica styren (dwuwinylobenzen z grupami sulfonowymi (forma R <sup>+</sup> )) | 400                                  | 1,66                          |
| 3. | j.w.                                                                                       | 500                                  | 2,20                          |
| 4. | j.w.                                                                                       | 600                                  | 2,85                          |
| 5. | j.w.                                                                                       | 800                                  | 9,00                          |
| 6. | węgiel aktywny                                                                             |                                      | wodór w ilości zaniedbywalnej |

Tablica II

Adsorbenty uzyskiwane z sulfonowanych\*) kopolimerów styren/dwuwinylobenzen o różnych makroporach

| Numer próbki | Przed pirolizą |                    |                                |                                          | Po pirolizie |
|--------------|----------------|--------------------|--------------------------------|------------------------------------------|--------------|
|              | typ polimeru   | % dwuwinylobenzenu | średni rozmiar porów angstromy | powierzchnia właściwa, m <sup>2</sup> /g |              |
| 1            | nieporowaty    | 8                  | 0                              | 0                                        | 32           |
| 2            | z makroporami  | 20                 | 300                            | 45                                       | 338          |
| 3            | „              | 50                 | około 100                      | 130                                      | 267          |
| 4            | „              | 80                 | 50                             | 570                                      | 570          |
| 5            | „              | 6                  | 20000                          | 6                                        | 360          |

\*) Wszystkie kopolimery sulfonowane do co najmniej 90% teoretycznie możliwej wartości i ogrzewano do temperatury 800 °C w atmosferze obojętnej.

od powierzchni poddawanych obróbce cieplnej żywicy mającej makropory.

Czas pirolizy zależy od czasu niezbędnego do usunięcia lotnych części z polimeru i warunków wymiany ciepła w wybranym sposobie. Zazwyczaj piroliza zachodzi bardzo szybko, jeżeli wymiana ciepła jest intensywna, jak to ma miejsce, na przykład, w piecu z cienką warstwą pirolizowanego materiału lub w złożu fluidalnym.

W celu zapobieżenia spalania pirolizowanego polimeru, polimer utrzymuje się zwykle w temperaturze poniżej 400 °C, korzystnie poniżej 300 °C, przed zetknięciem materiału z powietrzem.

Najbardziej pożądanym sposobem polega na szybkim ogrzaniu do temperatury maksymalnej, utrzymywaniu materiału w tej temperaturze w ciągu krótkiego okresu czasu (0—20 minut) i szybkim oziębieniu do temperatury pokojowej przed ekspozycją próbki.

Produkty według wynalazku wytwarzano tym właśnie korzystnym sposobem, ogrzewając materiały do temperatury 800 °C i oziębiając w ciągu 20—30 minut. Zadowalające produkty uzyskuje się również utrzymując surowce dłużej w podwyższonej temperaturze, bowiem nie następuje dodatkowy rozkład.

Aktywujące gazy, takie jak CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O lub ich kombinacje, użyte w niewielkich ilościach wykazują tendencję do reagowania z polimerem podczas pirolizy, w skutek czego wzrasta powierzchnia właściwa produktu. Stosowanie tych gazów nie jest konieczne; używa się je w celu uzyskania adsorbentów o specyficznych właściwościach.

Do polimericznych surowców, które można stosować

do wytwarzania spirolizowanych żywic według wynalazku, należą szerokoporowate homopolimery lub kopolimery monomeru z co najmniej jednym wiązaniem podwójnym lub monomerów, które mogą ze sobą kondensować z utworzeniem szerokoporowatych polimerów lub kopolimerów. Szerokoporowate żywice stosowane jako prekursorzy szerokoporowatych, obrabianych termicznie polimerów nie są zastrzeżone jako kompozycje nowe. Odpowiedni jest każdy uznany materiał tego typu zawierający odpowiednie grupy wiążące węgiel. Korzystne są alifatyczne i aromatyczne monomery z wiązaniami podwójnymi.

Jako monomery nienasycone zawierające jedno wiązanie podwójne, odpowiednie do otrzymywania granulowanych żywic szerokoporowatych, można wymienić estry kwasu akrylowego i metakrylowego, takie jak ester metylowy, etylowy, 2-chloroetylowy, propylowy, izobutyłowy, izopropylowy, butylowy, III-rzęd.-butylowy, II-rzęd.-butylowy, etyloheksylowy, amylowy, heksylowy, oktyłowy, decylo-  
 50 wy, dodecyłowy, cykloheksylowy, izobornylowy, benzylowy, fenyłowy, alkilofenyłowy, etoksymetyłowy, etoksyetyłowy, etoksypropylowy, propoksymetyłowy, propoksyetyłowy, propoksypropylowy, etoksyfenylowy, etoksybenzylowy, etoksycykloheksylowy, hydroksyetyłowy oraz hydroksypropylowy, etylen, propylen, izobutylen, dwuizobutylen, styren, etylowinylobenzen, winylotoluen, chlorek winylobenzylu, chlorek winylu, octan winylu, chlorek winylidenu, dwucyklopentadien, akrylonitryl, metakrylonitryl, akrylamid, metakrylamid, dwuacetoakrylamid, monomery takie, jak winylobenzen, kwas sulfonowy, estry winylowe takie  
 55 jak octan winylu, propionian winylu, maślan winylu,

laurynian winylu, winyloketony, takie jak winylometyloketon, winyloetyloketon, winyloizopropylketon, winylo(n-butyl)keton, winyloheksyloketon, winylooktyloketon, metyloizopropenyloketon, winyloaldehydy, takie jak akroleina, metakroleina, aldehyd krotonowy, etery winylowe, takie jak eter winylowometylowy, eter winylowoetylowy, eter winylowopropylowy, eter winylo-izobutylo-  
 5 winylowy, związki winylidenowe, takie jak chlorobromek winylidenu lub bromochlorek, a także obojętne lub półkwaśne polestry lub wolne dwukwasy nienasycone, takie jak kwas itakonowy, cytrakonowy, akonitynowy, fumarowy i maleinowy, podstawione akryloamidy, takie jak N-jednoalkilo-, N,N-dwu-  
 10 alkilo- i N-dwualkiloamidoalkiloakryloamidy lub metaakryloamidy, w których rodnik alkilowy zawiera 1—18 atomów węgla, taki jak rodnik metylowy, etylowy, izopropylowy, butylowy, heksylowy, cykloheksylowy, oktylowy, dodecylowy, heksadecylowy i oktadecylowy, estry aminoalkilowe kwasu akrylowego lub metakrylowe takie jak akrylany i metakrylany  $\beta$ -dwumetyloaminoetylu,  $\beta$ -dwuetyloaminoetylu lub 6-dwumetyloaminoheksylu, akrylany i metakrylany alkitioetylu, takie jak metakrylan etylotioetylu, winylopirydyny, takie jak 2-winylopirydyna, 4-winylopirydyna, 2-metylo-5-winylopirydyna.

Kopolimery zawierające metakrylan etylotioetylu można utleniać, w razie potrzeby, do odpowiednich sulfotlenków lub sulfonów.

Nienasycone monomery zawierające kilka wiązań podwójnych, które działają zazwyczaj tak, jak monomery zawierające jedynie jedno wiązanie, takie jak izopren, butadien i chloropren, można traktować tak jak związki nienasycone zawierające jedno wiązanie podwójne.

Jako nienasycone monomery zawierające kilka wiązań nienasyconych stosować można dwuwinylobenzen, dwuwinylopirydynę, dwuwinylo-naftalen, ftalan dwualkilowy, dwuakrylan, glikolu etylenowego, dwumetakrylan glikolu etylenowego, trójmetakrylan trój(hydroksymetylo)propanu, dwuwinylosulfon, etery poliwinylowe i poli-  
 35 alkilowe glikolu, gliceryny, pentaerytrytu, dwu(glikolu etylenowego), jednotio- i dwutio pochodnych glikoli, rezorcyny, dwuwinyloketon, dwuwinylosulfotlenek, akrylan allilu, maleinian dwuallilowy, fumaran dwuallilowy, bursztynian dwuallilowy, węglan dwuallilowy, malonian dwuallilowy, szczawian dwuallilowy, adypinian dwuallilowy, sebacynian dwuallilowy, sebacynian dwuwinylowy, winian dwuallilowy, krzemian dwuallilowy, trójkarbali-  
 40 lan trójallilowy, trójester allilowy kwasu akonitowego, cytrynian trójallilowy, fosforan trójallilowy, N,N'-metylenodwukarylamid, N,N'-metylenodwumetakrylamid, N,N'-etylenodwukarylamid, trójwinylobenzen, trójwinylo-naftalen i poliwinylantracyen.

Korzystną grupą monomerów są związki aromatyczne zawierające wiązania podwójne, takie jak styren, winylopirydyna, winylo-naftalen, winylotoluen, akrylan fenylu winyloksyleny i etylowinylobenzen.

Przykładem korzystnych nienasyconych związków zawierających kilka wiązań podwójnych jest dwuwinylopirydyna, dwuwinylo-naftalen, dwuwinylobenzen, trójwinylobenzen, alkilodwuwinylobenzeny podstawione 1—4 rodnikami alkilowymi zawierającymi 1—2 atomów węgla do pierścienia benzenowego oraz alkitotrójwinylobenzeny podstawione 1—3 rodnikami alkilowymi zawierającymi 1—2 atomami węgla do pierścienia benzenowego.

Oprócz homopolimerów i kopolimerów takich mono-  
 65 merów poliwinyllobenzenowych, można otrzymać kopoli-

mery jednego lub więcej takich monomerów z, do 98% wagowych całej mieszaniny monomerów, nienasyconych monomerami zawierającymi jedno wiązanie nienasycone (1) lub z nienasyconymi monomerami zawierającymi  
 5 więcej wiązań podwójnych innymi niż już opisane poliwinyllobenzeny (2) z mieszaniną (1) i (2).

Jako przykład dwu- i trójwinylobenzenów podstawio-  
 10 nych rodnikiem alkilowym można wymienić różne winylo-tolueny, dwuwinyloetylobenzen, 1,4-dwuwinylo-2,3,5,6-czterometylobenzen, 1,3,5-trójwinylo-2,4,6-trójmetylo-benzen, 1,4-dwuwinylo-2,3,6-trójetylobenzen, 1,2,4-trójwinylo-2,5-dwuetylobenzen oraz 1,3,5-trójwinylo-2-metylo-benzen.

Najkorzystniejsze są kopolimery styrenu, dwuwinylo-  
 15 benzenu i etylowinylobenzenu.

Jako monomery do procesu kondensacji odpowiednie są:

a) dwuzasadowe kwasy alifatyczne, takie jak kwas maleinowy, fumarowy, itakonowy, cyklobutanodwukarboksylowy-1,1 itp.;

b) dwuaminy alifatyczne, takie jak piperazyna, 2-metylopiperazyna, cis,cis-dwu(4-aminocyklo)metan, meta-  
 25 ksyliłenodwuamina itp.;

c) glikole, takie jak dwu(glikol etylenowy), trój(glikol etylenowy), butanodiol-1,2, neopentanodiol itp.;

d) dwuchloromrówczany, takie jak cis- i trans-dwuchloromrówczan cykloheksylu-1,4, dwuchloromrówczan 2,2,2,4-  
 30 -czterometylo-cyklobutylu-1,3 oraz dwuchloromrówczan innych wyżej opisanych glikoli itp.;

e) hydroksykwasy, takie jak kwas salicylowy, kwas m- i p-hydroksybenzoesowy i ich laktany, takie jak propio-  
 35 laktony, walerolaktony, kaprolaktony itp.;

f) dwuizocyjaniany, takie jak cis- i trans-dwuizocyjanian cyklopropylu-1,2, cis- i trans-dwuizocyjanian cyklo-  
 40 butylu-1,2 itp.;

g) aromatyczne dwukwasy i ich pochodne (estry, bezwodniki i chlorki kwasowe), takie jak kwas ftalowy, bezwodnik ftalowy, kwas tereftalowy, kwas izoftalowy, ftalan dwumetylowy itp.;

h) dwuaminy aromatyczne, takie jak benzydyna, 4,4'-metylenodwuamina, eter 4-aminofenylowy itp.;

i) dwufenole, takie jak bisfenol A, bisfenol C, bisfenol F, fenoloftaleina, rezorcyna itp.;

j) dwu(chloromrówczan)bisfenolu, taki jak dwu(chloromrówczan bisfenolu A), dwu(chloromrówczan)4,4'-dwu-  
 45 hydroksybenzofenonu itp.;

k) związki karbonylowe i tiokarbonylowe, takie jak formaldehyd, acetaldehyd, tioaceton, aceton itp.;

l) fenol i pochodne, takie jak fenol, alkilofenole itp.;

l) wielofunkcyjne środki sieciujące, takie jak trój- lub  
 55 wielozasadowe kwasy, takie jak trójmelitowy, trój- lub poliole, takie jak gliceryna, trój- lub poliaminy, takie jak dwuetylenotrójamina, i inne monomery lub ich mieszaniny.

Żywice jonowymienne otrzymane z monomerów aromaticznych i/lub alifatycznych są korzystną klasą poli-  
 60 merów — surowców do wytwarzania porowatych adsorbentów. Żywica jonowymienna może również zawierać grupy funkcyjne, kationowe, anionowe takie jak silna i słaba grupa zasadowa, grupa sulfonowa, grupa karboksylowa, tlenowa, chlorowcowa i ich mieszaniny. Ponadto takie żywice jonowymienne mogą ewentualnie zawierać

środki utleniające, substancje reaktywne, kwas siarkowy, kwas azotowy, kwas akrylowy itp.; co najmniej częściowo wypełniające makropory polimeru przed obróbką cieplną.

Syntetyczny polimer może być przed pirolizą impregnowany wypełniaczem, takim jak sadza, węgiel aktywny, węgiel kostny, trociny lub inny materiał węglonośny. Takie wypełniacze są ekonomicznym źródłem węgla; można je dodawać w ilości do 90% wagowych polimeru.

Polimery — surowce w postaci żywic jonowymiennych mogą ewentualnie zawierać różne metale zdyspergowane dokładnie przy centrach jonowych. Jako te metale stosuje się żelazo, miedź, srebro, nikiel, mangan, pallad, kobalt, tytan, cyrkon, sól, potas, wapń, cynk, kadm, ruten, uran i ziemie rzadkie, takie jak lantan. Wykorzystując mechanizm wymiany jonowej można regulować ilości metalu znajdującego się w żywicy oraz jego rozmieszczenia. Wprowadzanie metali do żywicy zwiększa przede wszystkim ich zdolność działania jako środków katalizujących, przy czym użyteczne adsorbenty mogą również zawierać metale.

Polimery syntetyczne w postaci żywic jonowymiennych są dostępne na rynku zarówno w formie kwasowej i zasadowej, jak i w postaci soli metali.

Stwierdzono, na przykład, że silnie kwaśna żywica jonowymienna na bazie kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu w postaci wodorowej, soli żelaza (III), miedzi (II), srebra (I) lub wapnia (II), niezależnie od w.w. postaci, może obniżać zawartość chlorku winylu w powietrzu, korzystnie w suchym, od początkowego, stężenia 2—300000 części na milion do poniżej 1 części na milion przy objętościowej szybkości przepływu 1—600 godz.<sup>-1</sup>, (liczonej na całą objętość zajmowaną przez złożę), korzystnie 10—200 godz.<sup>-1</sup>.

W porównaniu z węglem aktywnym adsorbenty według wynalazku odznaczają się pewnymi cechami dodatnimi, takimi jak mniejsze ciepło adsorpcji, mniejszy stopień polimeryzacji adsorbowanych monomerów na powierzchni, mniejsze zapotrzebowanie na środek regenerujący dzięki szybciej zachodzącemu procesowi dyfuzji, mniejsza strata pojemności adsorpcyjnej podczas wielokrotnego użycia w cyklu regeneracyjno-adsorpcyjnym oraz mniejszy wyciek przed przebiegiem. Stwierdzono, że złoża materiału według wynalazku działają podobnie również w przypadku innych usuwanych zanieczyszczeń, takich jak SO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S.

Adsorbenty według wynalazku są szczególnie użyteczne przy zmniejszaniu zanieczyszczenia powietrza takimi składnikami jak cząsteczki zawierające siarkę, chlorowcowane węglowodory, kwasy organiczne, aldehydy, alkohole, ketony, alkany, aminy, amoniak, akrylonitryle, aromaty, pary olejów, chlorowce, rozpuszczalniki, monomery, produkty rozkładu organicznego, cyjanowodor, tlenek węgla i pary rtęci.

Spśród chlorowanych węglowodorów można wymienić 1,2,3,4,10,10 - sześciokloro - 1,4,4a,5,8,8a - sześciowodoro- - 1,4 - endo - ekso - 5,8 - dwumetylnaftalen, 2 - chloro- - 4 - etyloamino - 6 - izopropylamino - 1,3,5 - triazyna, izomery polichlorobicyklopentadienu, izomery sześcioklorobenzenu, 60% ósmiokloro - 4,7 - metanoczworowodorindan, 1,1 - dwuchloro - 2,2 - dwu(p-etylofenylo)etan, 1,1,1 - trójkloro - 2,2 - dwu(p - chlorofenylo)etan, dwuchlorodwufenylo-dwuchloroetylen, 1,1 - dwu(p - chlorofenylo)- 2,2,2 - trójkloroetylen, fosforan 2,2 - dwuchlorowinylo-dwumetylowy, 1,2,3,4,10,10 - sześciokloro - 6,7-epoksy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-ośmiowodoro-1,4-endo-endo - 5,8-dwumetylnaftalen, 74% 1,4,5,6,7,8,8a - siedmiokloro-

-3,2,4,7a - czterowodoro - 4,7 - metanoinden, 1,2,3,4,5,6-sześcioklorocykloheksan, 2,2 - dwu(p-metoksifynylo)- -1,1,1 - trójkloroetan, chlorowany kamfen zawierający 67—69% chloru.

Na adsorbentach według wynalazku można adsorbować inne składniki z mediów ciekłych, takie jak chlorowane fenole, nitrofenole, środki powierzchniowo-czynne, takie jak detergenty, emulgatory, dyspergatory i środki zwilżające, węglowodory, takie jak toluen i benzen, organiczne i nieorganiczne odpady barwnikowe, barwne składniki cukru, oleje i tłuszcze, estry zapachowe i monomery.

Zużyty adsorbent można zregenerować. Najodpowiedniejszy środek regenerujący zależy od natury zaadsorbowanych związków, ale zazwyczaj stosuje się solankę, rozpuszczalniki, gorącą wodę, kwasy i parę wodną. Zdolność adsorbentów do regeneracji termicznej stanowi ich wyraźną zaletę.

Stosując spirolizowane żywiczne polimery według wynalazku można otrzymać doskonale adsorbenty bez konieczności ich „aktywacji”, zazwyczaj potrzebnej w przypadku wielu węglonośnych adsorbentów nazywanych „węglem aktywnym”.

Adsorbenty o własnościach lepszych i różnych od własności wszystkich innych adsorbentów otrzymuje się bezpośrednio w jednym etapie obróbki termicznej polimerów, w sposób wyżej opisany.

Aktywowanie reaktywnymi gazami można ewentualnie stosować czasami, w razie potrzeby modyfikacji właściwości adsorbentów, ale nie jest to niezbędny etap w sposobie według wynalazku. Na zdolność do adsorpcji wpływa znacznie, jak to widać z danych zamieszczonych w tablicach III i IV, maksymalna temperatura termicznej obróbki żywicy. W temperaturze 500°C (tablica III) otrzymuje się optymalny adsorbent do usuwania chloroformu z wody.

Żywice poddane obróbce cieplnej w temperaturze do 800°C odznaczają się zdolnością selektywnej adsorpcji cząsteczek w zależności od ich rozmiarów (patrz tablica III). Produkt uzyskany drogą pirolizy w temperaturze 800°C jest nawet bardziej selektywny w stosunku do heksanu w porównaniu z czterochlorkiem węgla niż inne zestawione w tabl. IV, bowiem niemal cały CCl<sub>4</sub> adsorbowany jest na powierzchni makroporów, a nie w mikroporach. Wyraźnie lepsza selektywność handlowego, węglowego sita cząsteczkowego (przykład V) wynika oczywiście ze znacznie mniejszej powierzchni właściwej makroporów. Żywica poddana obróbce cieplnej w temperaturze 500°C (nr 1 w tabl. IV) wykazuje znacznie mniejszą selektywność, co wskazuje na istotny wpływ maksymalnej temperatury obróbki cieplnej na własności adsorbenta.

Przykłady ilustrują wynalazek w niczym go nie ograniczając.

Przykład I. 40 g próbkę Amberlitu 200 (nazwa handlowa zarejestrowana przez firmę Rohm and Haas Company) dla zulfonowanej jonowymiennnej żywicy styrenu (DVB) w formie Na<sup>+</sup> (49,15% ciała stałego) umieszczono z filtrem i przemyto 200 ml wody zdeminiarizowanej. W około 1 litrze wody zdeminiarizowanej rozpuszczono 20 g FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O i przepuszczano przez próbkę żywicy w kolumnie w ciągu około 4 godzin. Stwierdzono żywialnie, równomierne i całkowite obciążenie próbki, którą przemyto 1 litrem wody zdeminiarizowanej, odsysano w ciągu 5 minut i suszono powietrzem w ciągu 18 godzin.

Następnie 10 g tej próbki poddano pirolizie, wraz z innymi próbkami, w piecu, przez który przepływał gazowy argon

11  
Tablica III

Równowaga pojemności różnych adsorbentów w stosunku do wodnych roztworów chloroformu; wszystkie adsorbenty znajdujące się w równowadze ze zdemineralizowaną wodą zawierającą 2 części na milion  $\text{CHCl}_3$  w temperaturze pokojowej

| Nr | Próbka                                                     | Pojemność równowaga Q 2 ppm |
|----|------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1  | S (DVB*) adsorbent polimeryczny                            | 6,0 mg/g suchego adsorbenta |
| 2  | Granulowany węgiel aktywny Pittsburgh                      | 10,2                        |
| 3  | Sulfonowana żywica S/DVB pirolizowana w temperaturze 800°C | 21                          |
| 4  | Jak nr 3 lecz aktywowana tlenem                            | 28                          |
| 5  | Jak nr 3 lecz pirolizowana w temperaturze 500°C            | 45                          |

\*) S/DVB — kopolimer styrenu i dwuwinylobenzenu

w ilości 7 litrów na minutę. Temperaturę próbki podniesiono do 706°C w ciągu 6 godzin, zwiększając ją o około 110°C co godzinę. W maksymalnej temperaturze próbkę utrzymywano w ciągu 1/2 godziny, po czym wyłączono zasilanie elektryczne pieca pozostawiając zawartość pieca oziębienia do temperatury pokojowej podczas przepływu argonu w ciągu następnych 16 godzin. Wydajność pirolizy w przeliczeniu na suchy materiał wynosiła 43%. Fizyczne właściwości materiału zestawiono w tablicy V, w której przedstawiono również dane dla próbek B-G i I-K, przygotowanych tym samym sposobem.

Przykład II. Zmodyfikowano sposób opisany w przykładzie I poddając 250 g Amberlitu 200 w formie wodorowej (uzyskanego z formy sodowej działaniem kwasu chlorowodorowego) pirolizie drogą stałego podnoszenia temperatury do 760°C w ciągu 6 godzin i oziębianego

w ciągu następnych 12 godzin. Powierzchnia właściwa tego produktu wynosiła 390  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Przykłady zastosowań.

Adsorpcja chlorku winylu.

5 Próbkę o objętości 10  $\text{cm}^3$  umieszcza się w kolumnie o średnicy wewnętrznej 1,69 cm, wykonanej ze stali nierdzewnej. Wysokość warstwy wynosi zatem 5,05 cm. Stosując urządzenie do rozcieńczania z komorą mieszania wytwarza się strumień gazu zawierającego 580 części chlorku winylu na milion w powietrzu i przepuszcza przez kolumnę z szybkością 800  $\text{cm}^3$  na minutę. Objętościowa szybkość przestrzenna, liczona na całą warstwę, wynosi zatem 80  $\text{minut}^{-1}$ . Wszystkie doświadczenia prowadzi się w temperaturze otoczenia, pod ciśnieniem 1,1 atn. Ze strumienia wypływającego z kolumny oddziela się strumień o natężeniu przepływu 10  $\text{cm}^3$  na minutę i kieruje go do detektora płomieniowo-jonizacyjnego w celu ciągłej analizy zawartości chlorku winylu w gazie. Badaniom poddano także adsorbenty wytwarzane przez firmę Rohm and Haas oraz węgiel aktywny Calgon. Wyniki badań przedstawiono w tablicy VI.

Tablica IV

25 Wyznaczenie zdolności rozdzielania cząsteczek drogą równowagowego wychwytywania par

| Nr | Próbki                                                        | Pojemność l/g                |                      |
|----|---------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------|
|    |                                                               | $\text{CCl}_4$ <sup>1)</sup> | heksan <sup>2)</sup> |
| 1  | Sulfonowana żywica S/DVB pirolizowana w temperaturze do 500°C | 12,1                         | 15,6                 |
| 2  | Jak nr 1, pirolizowana w temperaturze do 800°C                | 3,4                          | 15,7                 |
| 3  | Węgiel aktywny Pittsburgh                                     | 41,0                         | 40,9                 |
| 4  | Jak nr 2, aktywowana tlenem                                   | 17,6                         | 22,7                 |
| 5  | Węglowe sito cząsteczkowe z Takeda Chemical Industries        | 0,50                         | 12,1                 |

1) Efektywny rozmiar minimalny — 6,1 angstrema

2) Efektywny rozmiar minimalny — 4,3 angstrema

Tablica V

| Próbka | Skład                                  | Ciężar przed pirolizą | Sposób prowadzenia pirolizy | Powierzchnia właściwa $\text{m}^2/\text{g}$ | Ciężar usypowy $\text{g}/\text{cm}^3$ |
|--------|----------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|
| A      | Fe <sup>III</sup> na Amberlicie 200    | 10 g                  | Przykład I                  | 222                                         | 0,67                                  |
| B      | Fe <sup>III</sup> na Amberlicie XE-284 | 10 g                  | „                           | 540                                         | 0,62                                  |
| C      | Cu <sup>II</sup> na Amberlicie 200     | 10 g                  | „                           | 299                                         | 0,82                                  |
| D      | Ag <sup>I</sup> na Amberlicie 200      | 10 g                  | „                           | —                                           | 1,07                                  |
| E      | H na Amberlicie 200                    | 10 g                  | „                           | 490                                         | 0,62                                  |
| F      | Ca <sup>II</sup> na Amberlicie 200     | 10 g                  | „                           | —                                           | 0,75                                  |
| G      | H na Amberlicie IR-120                 | 10 g                  | „                           | 37                                          | 0,89                                  |
| H      | H na Amberlicie 200                    | 250 g                 | Przykład II                 | 390                                         | —                                     |
| I      | H na Amberlicie 200                    | 675 g                 | Przykład I                  | 186                                         | —                                     |
| J      | Amberlit 200 w postaci wodorowej       | 521 g                 | „                           | —                                           | —                                     |
| K      | H na Amberlicie 200                    | 20 g                  | „                           | —                                           | —                                     |

Tablica VI

Adsorpcja chlorku winylu na próbkę K w postaci wodorowej,  
po pirolizie

| Czas pracy<br>kolumny<br>min | Wyciek chlorku<br>winylu<br>(ppm) | Stosunek<br>aktualnego<br>wycieku do wycieku<br>maksymalnego,<br>% |
|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 0                            | 0                                 | 0                                                                  |
| 25                           | 0                                 | 0                                                                  |
| 50                           | 0                                 | 0                                                                  |
| 75                           | 0                                 | 0                                                                  |
| 100                          | 0                                 | 0                                                                  |
| 125                          | 0                                 | 0                                                                  |
| 150                          | 0                                 | 0                                                                  |
| 166                          | 1                                 | 0,1                                                                |
| 200                          | 34                                | 5,8                                                                |
| 225                          | 242                               | 42                                                                 |
| 250                          | 454                               | 78                                                                 |
| 275                          | 569                               | 98                                                                 |
| 300                          | 580                               | 100                                                                |

Tablica VII

Adsorpcja chlorku winylu na próbce B, w postaci soli FeIII,  
po pirolizie przemycy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, objętość złoża — 20 cm<sup>3</sup>

| Czas pracy<br>kolumny<br>min | Wyciek chlorku<br>winylu<br>(ppm) | Stosunek<br>aktualnego<br>wycieku do wycieku<br>maksymalnego,<br>% |
|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 0                            | 0                                 | 0                                                                  |
| 25                           | 0                                 | 0                                                                  |
| 50                           | 0                                 | 0                                                                  |
| 75                           | 0                                 | 0                                                                  |
| 100                          | 0                                 | 0                                                                  |
| 109                          | 1                                 | 0,2                                                                |
| 125                          | 284                               | 49                                                                 |
| 150                          | 521                               | 90                                                                 |
| 175                          | 568                               | 98                                                                 |
| 200                          | 580                               | 100                                                                |

Tablica VIII

Adsorpcja chlorku winylu na próbce C w postaci soli CuII,  
po pirolizie

| Czas pracy<br>kolumny<br>min. | Wyciek chlorku<br>winylu<br>(ppm) | Stosunek<br>aktualnego<br>wycieku do wycieku<br>maksymalnego,<br>% |
|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 0                             | 0                                 | 0                                                                  |
| 25                            | 0                                 | 0                                                                  |
| 50                            | 0                                 | 0                                                                  |
| 75                            | 0                                 | 0                                                                  |
| 100                           | 0                                 | 0                                                                  |
| 125                           | 0                                 | 0                                                                  |
| 143                           | 1                                 | 0,2                                                                |

cd. tablicy VIII

|     |     |     |
|-----|-----|-----|
| 150 | 2   | 0,4 |
| 175 | 68  | 12  |
| 200 | 244 | 42  |
| 225 | 401 | 69  |
| 250 | 501 | 86  |
| 275 | 564 | 97  |
| 300 | 580 | 100 |

Tablica IX

Adsorpcja chlorku winylu na próbce A w postaci soli FeIII,  
po pirolizie.

| Czas pracy<br>kolumny<br>(min.) | Wyciek chlorku<br>winylu<br>(ppm) | Stosunek<br>aktualnego<br>wycieku do wycieku<br>maksymalnego,<br>% |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 0                               | 0                                 | 0                                                                  |
| 25                              | 0                                 | 0                                                                  |
| 50                              | 0                                 | 0                                                                  |
| 75                              | 0                                 | 0                                                                  |
| 100                             | 0                                 | 0                                                                  |
| 125                             | 2,0                               | 0,3                                                                |
| 150                             | 26                                | 4,5                                                                |
| 175                             | 112                               | 19                                                                 |
| 200                             | 303                               | 52                                                                 |
| 116                             | 1                                 | 0,2                                                                |

Tablica X

Adsorpcja chlorku winylu na węglu aktywnym typu  
Pittsburgh 12 × 30

| Czas pracy<br>kolumny<br>(min) | Wyciek<br>(ppm) | Stosunek<br>aktualnego<br>wycieku do wycieku<br>maksymalnego,<br>% |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------|
| 0                              | 0               | 0                                                                  |
| 25                             | 0               | 0                                                                  |
| 50                             | 0               | 0                                                                  |
| 75                             | 0               | 0                                                                  |
| 100                            | 0               | 0                                                                  |
| 115                            | 0               | 0                                                                  |
| 117                            | 1               | 0,2                                                                |
| 200                            | 580             | 100                                                                |

Dalsze przykłady zastosowań.

Jako adsorbent stosuje się 9,5 cm<sup>3</sup> żywicy J, przez warstwę której przepuszczano, z przestrzenną szybkością objętościową 160 minut<sup>-1</sup> (licząc w stosunku do objętości całego złoża), strumień gazu zawierającego 350 części chlorku winylu na milion. Złoże regeneruje się przy użyciu pary wodnej o temperaturze 130—160 °C w ciągu 20 minut, po czym suszy się powietrzem w ciągu 10 minut. Doświadczenie prowadzone przez 15 takich cykli w celu wykazania braku spadku pojemności adsorpcyjnej w ciągu wielu cykli.

Wyniki badań przedstawiono w tablicy XI.

15  
Tablica XI

| Cykl | Czas*) | Pojemność objętościowa | Pojemność wagowa |
|------|--------|------------------------|------------------|
| 1    | 45     | 6,9                    | 11,1             |
| 3    | 42     | 6,4                    | 10,3             |
| 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              |
| 15   | 45     | 6,9                    | 11,1             |

\*) czas pracy kolumny przy wycieku 1 ppm/min.

W tablicy XII podano rezultaty porównawczych doświadczeń wykonanych przy użyciu innych, dostępnych w handlu żywici i węgli.

Tablica XII

| Adsorbent                                   | Pojemność adsorpcyjna objętościowych (mg/cm <sup>3</sup> ) | Pojemność adsorpcyjna wagowa (mg/g) |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Próbka D                                    | 14,4                                                       | 13,5                                |
| Próbka F                                    | 9,8                                                        | 13,1                                |
| Próbka G                                    | 2,9                                                        | 3,2                                 |
| Węgiel aktywny BPL 12 × 30,                 |                                                            |                                     |
| Pittsburgh                                  | 8,5                                                        | 17,0                                |
| Sferyczny węgiel aktywny Kurecha            | 13,9                                                       | 26,7                                |
| Próbka H <sup>3)</sup>                      | 29,2                                                       | 47,1                                |
| Próbka H <sup>1)</sup>                      | 26,6                                                       | 42,4                                |
| Węgiel PCB 12 × 30,                         |                                                            |                                     |
| Pittsburgh <sup>2)</sup>                    | 7,6                                                        | 16,8                                |
| Węgiel PCB 12 × 30 Pittsburgh <sup>4)</sup> | 11,4                                                       | 25,3                                |

<sup>1)</sup> Probka 10 cm<sup>3</sup>, objętościowa szybkość przestrzenna 160 min<sup>-1</sup>, stężenie przy wlocie 460 części na milion

<sup>2)</sup> Probka 10 cm<sup>3</sup>, objętościowa szybkość przestrzenna 160 min<sup>-1</sup>, stężenie przy wlocie 350 części na milion

<sup>3)</sup> Probka 10 cm<sup>3</sup>, objętościowa szybkość przestrzenna 160 min<sup>-1</sup>, stężenie przy wlocie 1070 części na milion

<sup>4)</sup> Probka 10 cm<sup>3</sup>, objętościowa szybkość przestrzenna 160 min<sup>-1</sup>, stężenie przy wlocie 860 części na milion

Warto zaznaczyć, że próbka H, wyprodukowana sposobem opisanym w przykładzie II, stanowi korzystną odmianę wyrobu otrzymanego sposobem według wynalazku.

Spadek pojemności adsorpcyjnej próbki J ze wzrostem wilgotności względnej jest mniejszy niż dla węgla PCB 12 × 30, czego dowodem są dane w tab. XIII, uzyskane dla gazów o stężeniu 850—1100 części na milion.

Tablica XIII

| Wilgotność względna | Pojemność objętościowa, mg/cm <sup>3</sup> |          |
|---------------------|--------------------------------------------|----------|
|                     | PCB 12 × 30                                | Próbka J |
| 0                   | 11,4                                       | 6,4      |
| 52                  | 9,6                                        | 7,4      |
| 60                  | 4,1                                        | 4,8      |
| 100                 | —                                          | 2,3      |

Adsorpcja fenolu. Przez 20 cm<sup>3</sup> próbki I przepuszcza się strumień o stężeniu 500 części fenolu na milion, rozpuszczonego w zdeminalizowanej wodzie. Objętościowa szybkość przestrzenna wynosi 4 godz.<sup>-1</sup>. Wyciek z próbki wynosi poniżej 1 części na milion w cieczy o objętości równej 38 objętościom złoża. Pojemność wynosi 25 mg/cm<sup>3</sup> lub 25,0 mg/g przy wcieku wynoszącym 3 części na milion.

Pojemność Amberlitu XAD-4, dostępnego w handlu adsorbenta użytego do porównania, wynosi 14,4 mg/cm<sup>3</sup>, tzn. 14,4 mg/g przy wycieku 6 części na milion.

Próbkę I regeneruje się metanolem przepuszczając go z szybkością objętościową 2 godz.<sup>-1</sup>; po przepuszczeniu metanolu w ilości równej 6 objętościom warstwy stopień regeneracji wynosi 71%.

Oceniano pojemność adsorpcyjną próbki B w odniesieniu do H<sub>2</sub>S i SO<sub>2</sub>. Wyniki wskazują, że adsorbują się znacznie ilości obu zanieczyszczeń. Podobne pomiary przy użyciu węgla aktywnego wykazują, że adsorpcja SO<sub>2</sub> w temperaturze 100°C jest niemal zaniedbywana.

Badano także pojemność adsorpcyjną syntetycznych polimerów organicznych, innych niż żywice jonowymienne.

Pirolizie w różnych warunkach poddano próbki poliakrylonitrylu usieciowanego dodatkiem 15% dwuwinylobenzenu i badano adsorpcję SO<sub>2</sub>. Warunki prowadzenia doświadczeń i wyniki zestawiono w tablicy XIV.

Tablica XIV

Zdolność adsorpcyjna poddanego pirolizie poliakrylonitrylu usieciowanego 15% dwuwinylobenzenu w stosunku do SO<sub>2</sub>

| Próbka | Warunki pirolizy w Argonie |                   |                              | Wydajność | Powierzchnia właściwa | Pojemność w stanie nasycenia | Stopień regeneracji*) |
|--------|----------------------------|-------------------|------------------------------|-----------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|
|        | temp. max.                 | czas w temp. max. | czas do uzyskania temp. max. |           |                       |                              |                       |
| L      | 570°C                      | 1 godzina         | 5 godzin                     | 54,4%     | —                     | 0,20 mmol/g                  | 80%                   |
| M      | 320°C                      | 1 godzina         | 3 godziny                    | 91,2%     | —                     | 0,23 mmol/g                  | 73%                   |
| N**    | 600°C                      | 1 godzina         | 5 godzin                     | 46,6%     | 243 M <sup>2</sup> /g | 0,60 mmol/g                  | 20% w 140°C           |

\*) Nasyceny w temp. 70°C przy użyciu gazu zawierającego 10% H<sub>2</sub>O, 5% O<sub>2</sub>, 85% N<sub>2</sub>, stężenie SO<sub>2</sub> — 2000 ppm

\*) N<sub>2</sub> w 200°C

\*\*) Próbkę ogrzewano stopniowo w powielaczu do temp. 340°C w ciągu 3,5 godziny przed pirolizą.

Ponownie stwierdzono, że adsorpcji ulegają duże ilości  $\text{SO}_2$ . Szczególnie interesująca jest próbka N, której pojemność adsorpcyjna w stosunku do  $\text{SO}_2$  zwiększona została znacznie wskutek utlenienia kopolimeru na powietrzu przed pirolizą.

Wytrzymałość na zgniatanie.

Fizyczna integralność perelek spirolizowanego polimeru jest większa niż integralność innych sferycznych adsorbentów i granulowanego węgla aktywnego, co uwidaczniają dane zamieszczone w tablicy XV. Można się spodziewać, iż większa odporność na rozdrabnianie będzie się przejawiać w większej żywotności w porównaniu z granulowanym węglem, dla którego duże mogą być straty wynikające ze ścierania. Brak łuszczenia się ziarnistych spirolizowanych polimerów pozwala na ich użycie w przypadkach, w których nie do przyjęcia jest węgiel aktywny, jak na przykład przy leczeniu krwi.

1) Grupy wiążące węgiel. Stwierdzono, że wiele grup powoduje wiązanie węgla podczas pirolizy. Niekompletną listę tych grup i skuteczność ich działania przedstawiono w tabl. XVI. Natura chemiczna grupy nie jest istotna, bowiem każda grupa zapobiegająca ulatnianiu węgla podczas pirolizy jest zadawalająca.

2) Pochłanianie środków wiążących węgiel. Utlenianiu węgla zapobiega też wypełnienie porów szerokoporowatego kopolimeru reaktywną substancją przed pirolizą. W przypadku kwasu siarkowego materiał ulegał sulfonowaniu podczas ogrzewania, wskutek czego otrzymano produkt podobny do surowca stosowanego do wyrobu próbki 1 (tabl. XVI). Większa wydajność w przeliczeniu na węgiel (w porównaniu z materiałem wstępnie sulfonowanym), uzyskiwana przy pochłanianiu jest zjawiskiem nieoczekiwanym, wskazującym, że sposób ten może być lepszy niż inne sposoby wiązania węgla.

3) Polimery impregnowane. Przykładem materiału uzyskanego drogą impregnacji jest próbka nr 4 (tabl. XVII), w przypadku której pory sadzy zawierającej kopolimer S/DVB wypełniano  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i poddawano pirolizie. Wydajność w przeliczeniu na węgiel jest wyższa niż w przypadku

Tablica XV

Wytrzymałość na zgniatanie szerokoporowatych spirolizowanych polimerów i innych adsorbentów

| Adsorbent                                                                                                                       | Nr                    | Typ                                                                                    | Wytrzymałość na zgniatanie <sup>1)</sup>                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sulfonowana żywica styrenowo/dwuwinylowo-benzenowa, poddana obróbce cieplnej w atmosferze obojętnej w podanej obok temperaturze | 1<br>2<br>3<br>4<br>5 | 400 °C<br>500 °C<br>600 °C<br>800 °C<br>1000 °C                                        | 2,3<br>3,1 <sup>2)</sup><br><3,4 <sup>2)</sup><br><3,4 <sup>2)</sup><br><3,6 <sup>3)</sup> |
| Sferyczny węgiel aktywny                                                                                                        | 6<br>7                | Kureha próbka nieznanego japońskiego wytwórcy stosowana w badaniach nad leczeniem krwi | 0,93<br>0,51                                                                               |
| Granulowany węgiel aktywny                                                                                                      | 8                     | Pittsburgh BPL <sup>4)</sup>                                                           | 0,90                                                                                       |

<sup>1)</sup> Badaną próbkę trzeba umieścić między dwoma równoległymi płytkami w celu rozdrobnienia cząstek nimi zgniatanych — co najmniej 10 prób.

<sup>2)</sup> Wartość niższa, gdyż co najmniej jedna cząstka nie była skruszona przy maksymalnym obciążeniu 3,6 kg.

<sup>3)</sup> Żadna z perelek nieskruszona przy obciążeniu maksymalnym

<sup>4)</sup> Ponieważ ziarna były nieregularne, doświadczenie przerywano, jeżeli odbity był narożnik

Tablica XVI

Grupy wiążące węgiel

| Żywica                                | Grupa                            | Wydajność pozorna <sup>1)</sup><br>% | Wydajność w przeliczeniu na węgiel <sup>2)</sup> ,<br>% | Zachowanie kształtu |
|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|
| S/DVB                                 | sulfonianowa                     | 37,0                                 | 66                                                      | tak                 |
| S/DVB                                 | karboksylanowa                   | 47,3                                 | 59                                                      | tak                 |
| S/DVB                                 | chlorometylowa                   | 34                                   | 48                                                      | dobrze              |
| AN/DVB                                | nitrylowa                        | 33                                   | 73                                                      | tak                 |
| S/DVB                                 | aminowa                          | 20,2                                 | 30                                                      | dobrze —            |
| 4-winylopirydyna (DVB <sup>3)</sup> ) |                                  | 21                                   | 26                                                      | dobrze              |
| S/DVB                                 | karboksylanowa, $\text{Fe}^{3+}$ | 51                                   | 59                                                      | tak                 |
| S/DVB                                 | sulfonianowa, $\text{Fe}^{3+}$   | 51                                   | 77                                                      | tak                 |
| S/DVB                                 | chlorowanie w fazie gazowej      | 38,4                                 | 76                                                      | tak                 |
| S/DVB                                 | czwartorzędowa grupa aminowa     | 24                                   | 46                                                      | tak                 |

<sup>1)</sup> Ciężar początkowy/ciężar końcowy  $\times 100$  po ogrzaniu do temperatury co najmniej 600 °C

<sup>2)</sup> Procent węgla pozostałego w kopolimerze po ogrzaniu

<sup>3)</sup> Grupę stanowi azot z grupy pirydynowej

Tablica XVII

Środki wchłaniane wiążące węgiel

| Przykład | Kopolimer        | Materiał wchłaniany                       | Wydajność pozorna, % | Wydajność w przeliczeniu na węgiel, % | Zachowanie kształtu |
|----------|------------------|-------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------|
| I        | S/DVB            | 98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | 66,7                 | 86                                    | doskonałe           |
| II       | S/DVB            | Kwas poliakrylowy, forma Ni <sup>2+</sup> | 42,4                 | 91*)                                  | doskonałe           |
| III      | S/DVB            | AgNO <sub>3</sub>                         | 32                   | 41                                    | doskonałe           |
| IV       | S/DVB + sadza**) | 98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | —                    | 94                                    | doskonałe           |

\*) Zakładając, że cały pozostały węgiel pochodzi z żywicy S/DVB, a cały węgiel z kwasu poliakrylowego ulatnia się.

\*\*) Impregnowany podczas polimeryzacji sadzą w ilości 20% wagowych.

odpowiedniego doświadczenia (próbka 1) wykonanego bez zastosowania sadzy.

**Przykład III.** Następującym sposobem otrzymano próbkę nr 1 opisaną w tabl. XVII.

Próbkę 30,79 g szerokoporowatego kopolimeru (20% DVB/S) umieszczono w rurze kwarcowej o średnicy zewnętrznej 30 mm, odpowiedniej do prowadzenia obróbki cieplnej materiału. Jeden koniec rury zatkało wełną kwarcową, na której ułożono kopolimer utrzymując rurę w pozycji pionowej. Następnie przez warstwę żywicy przepuszczano, kolejno, po 1 litrze izopropanolu, zdemineralizowanej wody i 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w ciągu 1,5 godziny. Nadmiar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> odsączało w ciągu 10 minut; w porach żywicy pozostało około 5,5 kg kwasu. Następnie rurę umieszczono poziomo w piecu rurowym i przepuszczano przez rurę N<sub>2</sub> z szybkością 4800 cm<sup>3</sup>/min. Podczas ogrzewania z próbki wydzielano się biały dym, a potem czerwony olej o ostrym zapachu. Produkt końcowy miał postać czarnych, lśniących, swobodnie płynących perełek o rozmiarach w przybliżeniu takich samych, jak perełki surowca.

**Przykład IV.** Następującym sposobem otrzymano próbkę nr 2 w tabl. XVII.

Kopolimer kwasu benzoowego przygotowano z chlorometylowanej żywicy (20% DVB/S) drogą utleniania kwasem azotowym. W rurze kwarcowej zatkałej z jednej strony wełną kwarcową umieszczoną 20,21 g żywicy spęcznionej rozpuszczalnikiem i wysuszonej pod zmniejszonym

ciśnieniem. Rurę utrzymywano poziomo w płaszczu grze-  
nym typu Glas-col i ogrzewano stopniowo do temperatury  
800°C w ciągu 200 minut. Następnie próbkę chłodzono do  
temperatury pokojowej w ciągu 120 minut. Podczas ogrze-  
wania przez rurę przepuszczano azot z szybkością  
4800 cm<sup>3</sup>/min; z próbki wydzielano się wówczas biały dym.  
Produkt końcowy miał postać czarnych perełek o metalicz-  
nym połysku.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania częściowo spirolizowanych  
polimerów posiadających co najmniej 85% wagowych  
węgla, wielomodalny rozkład porów o makroporach średnio  
od około 50 angstromów do około 100 000 angstromów  
w przeciętnych skrajnych średnicach, stosunek atomów  
węgla do atomów wodoru od około 1,5:1 do 20:1 i do 15%  
wagowych metalu, odpowiednich do zastosowania w pro-  
cesach adsorpcji rozdzielania cząsteczek i/lub katalizy  
odznaczających się wysoką wytrzymałością na zgniatanie  
i łuszczenia się, **znamienny tym**, że degradację termiczną  
makroporowatego syntetycznego polimeru zawierającego  
grupy wiążące węgiel przeprowadza się w temperaturze  
300—900°C w atmosferze gazu obojętnego ewentualnie  
zawierającego gaz aktywujący.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że degra-  
dację termiczną prowadzi się w temperaturze od 400 do  
800°C.