

Den foreliggende opfindelse angår delvist pyrolyserede partikler af en makroporøs syntetisk polymer, hvilke partikler har egenskaber, som er egnede til brug ved adsorption, molekylsigtning og/eller katalyse, og har stor modstandsdygtighed over for knusning og partikelafstødning, samt en fremgangsmåde til fremstilling af de delvist pyrolyserede partikler.

De delvist pyrolyserede partikler kan anvendes til fjernelse af urenheder såsom svovlforbindelser, monomere og andre industrielle kontaminanter eller forureninger fra gasser, og til rensning af forureningsholdige væskestrømme såsom fjernelse af phenolforbindelser fra spildevandsstrømme og barbituater fra blod. De kan endvidere benyttes som adsorptionsmidler til vinylchloridfjernelse, blodrensning, phenolgenvinding og, når metaller inkorporeres, specielt til brug som katalytiske midler til industrielle og laboratoriemæssige fremgangsmåder.

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.

Fremgangsmåderne til aktivering kan betragtes som tilhørende to kategorier. Den første kategori omfatter "kemiske aktiveringsfremgangsmåder", hvorved de carbonholdige materialer, eller af og til de forkullede materialer, imprægneres med et eller flere aktiverende midler såsom zinkchlorid, alkalicarbonater, sulfater, bisulfater, svovl- eller phosphorsyre, hvorefter de pyrolyseres (carboniseres). Virkningen af disse materialer synes at være, at de bevirker dehydrogenering med højt udbytte af carbon uden følgeskab af tjæreagtige materialer. Den anden kategori omfatter fremgangsmåder kendt som "varmebehandling", hvorved forkullede materialer opvarmes til temperaturer mellem 350 og 1000°C i nærværelse af CO₂, N₂, O₂, HCl, Cl₂, H₂O og andre gasser. En del af det forkullede materiale brændes, da overfladearealet og "aktiviteten" af carbonet forøges. Ved hjælp af omhyggelig kontrol af aktiveringsparametre er producenter idag i

stand til at fremstille produkter med stort overfladeareal (800-2000 m²/g) i et bredt område af ensartede partikelstørrelser.

Fremstilling af aktiveret carbon ved de ovenfor beskrevne fremgangsmåder giver materialer med de højest opnåelige carbonkapaciteter for et bredt spektrum af adsorbater i både flydende fase og gasfase. Disse materialer har imidlertid følgende ulemper:

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

Adsorptionsmidlerne fremstillet ifølge opfindelsen ved hjælp af pyrolyse af syntetiske organiske polymere er fortrinsvis kugleformede partikler, da denne form besidder en høj grad af strukturel integritet. De brækker ikke let i stykker eller afstøder støvpartikler, som det er tilfældet med aktivt carbon. Fordi de således ikke er skrøbelige, er det regenerative tab hyppigt lavere, end hvad der er sædvanligt for aktivt carbon.

Pyrolyse af syntetiske organiske polymere tillader ydermere en meget højere grad af kontrol med udgangsmaterialerne og dermed med slutproduktet, end det er muligt med naturligt forekommende råmaterialer, som anvendes til fremstilling af aktiverede carbontyper.

Inkorporering af ønskelige elementer og funktionelle grupper til forbedring af adsorptionsevnen over for specifikke adsorbater gennemføres let. Kontrol af den gennemsnitlige porestørrelse og porestørrelsefordelingen 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.

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer delvist pyrolyserede partikler, fortrinsvis i form af perler eller kugler, som er fremstillet ved kontrolleret dekomponering af en syntetisk polymer med specifik initialporøsitet.

De delvist pyrolyserede partikler ifølge opfindelsen er således ejendommelige ved, at de er dannet ved kontrolleret termisk nedbrydning af en makroporøs syntetisk polymer, som indeholder en carbonfikserende gruppe, dvs. en gruppe, der tillader polymeren at forkulle uden at smelte, og som er afledt af en eller flere ethylenisk umættede monomere eller monomere, som kan kondenseres til frembringelse af makroporøse polymere, eller blandinger deraf, hvilke delvist pyrolyserede partikler har (a) et carbonindhold på i det mindste 85 vægt-%, (b) en multimodal porefordeling med makroporer af størrelse i området fra ca. 50 Å til ca. 100.000 Å i gennemsnitlig porediameter, og (c) et carbon-til-hydrogen atomforhold på mellem ca. 1,5:1 og ca. 20:1.

Opfindelsen tilvejebringer desuden en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne delvist pyrolyserede partikler, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at en makroporøs syntetisk polymer, som indeholder en carbonfikserende gruppe, dvs. en gruppe, der tillader polymeren at forkulle uden at smelte, og som er afledt af en eller flere ethylenisk umættede monomere eller monomere, som kan kondenseres til frembringelse af makroporøse polymere eller blandinger deraf, nedbrydes termisk ved en temperatur mellem ca. 300°C og ca. 900°C i en inert gasformig atmosfære, som eventuelt indeholder en aktiverende gas, i et tidsrum, som er tilstrækkeligt til fra den syntetiske polymer at afdrive en mængde flygtige komponenter under dannelse af partikler, som har (a) et carbonindhold på i det mindste 85 vægt-%, (b) en multimodal porefordeling med makroporer af størrelse i området fra ca. 50 Å til ca. 100.000 Å i gennemsnitlig porediameter, og (c) et carbon-til-hydrogen atomforhold på mellem ca. 1,5:1 og ca. 20:1, hvorefter partiklerne afkøles i den inerte atmosfære til en temperatur, som er tilstrækkelig lav til, at oxidation i luft ikke indtræffer.

I en foretrukket udførelsesform frembringes de pyrolyserede partikler ved termisk dekomponering af makroporøse ionbytningsharpikser, som indeholder en makroporestruktur.

Pyrolyse omfatter i almindelighed, at udgangspolymeren underkastes kontrollerede temperaturer i kontrollerede tidsrum under visse

omgivelsesbetingelser. Det primære formål med pyrolyse er termisk nedbrydning under effektiv fjernelse af de frembragte flygtige produkter.

Maksimumtemperaturerne kan variere fra ca. 300°C til op til ca. 900°C, afhængigt af polymeren, som skal behandles, og den ønskede sammensætning af de færdige pyrolyserede partikler. Højere temperatur, f.eks. 700°C og derover, resulterer i vidtgående nedbrydning af polymeren med dannelse af porer af molekylsigttestørrelse i produktet.

Det er højst ønskeligt, at termisk dekomponering (alternativt betegnet "pyrolyse" eller "varmebehandling") 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 de egnede carbonfikserende grupper er sulfonat, carboxyl, amin, halogen, oxygen, sulfonatsalte, carboxylatsalte og kvaternære ammoniumsalte. Disse grupper indføres i udgangspolymeren ved hjælp af velkendte konventionelle teknikker, såsom de omsætninger, der anvendes til at gøre polymere funktionelle til fremstilling af ionbytningsharpikser. Carbonfikserende grupper kan også frembringes ved opsugning af en reaktiv prækursor derfor i porerne af den makroporøse polymer, som derefter, eller under opvarmning, kemisk binder carbonfikserende grupper til polymeren. Eksempler på disse sidste reaktive prækursorer omfatter svovlsyre, oxidationsmidler, salpetersyre, Lewis syrer, acrylsyre og lignende.

Temperaturer, som er passende for udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ligger i området fra ca. 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 dannelse af porer af molekylsigttestørrelse i produktet, dvs. en gennemsnitlig porediameter på ca. 4 - 6 Å, hvorved en foretrukket klasse af adsorptionsmidler

ifølge opfindelsen frembringes. Ved lavere temperaturer ligger de termisk dannede porer sædvanligvis i området fra ca. 6 Å til så højt som 50 Å i gennemsnitlig porediameter. Området mellem ca. 400°C og 800°C er et foretrukket område for pyrolysetemperaturer. 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, forudsat at en minimumsindvirkningstid af den forhøjede temperatur overholdes.

Ved kontrol af betingelserne for den termiske dekomponering, og i særdeleshed af temperaturen, fikseres grundstofsammensætningen, og særligt vigtigt carbon-til-hydrogen atomforholdet (C/H) i de færdigfremstillede partikler på den ønskede sammensætning. Kontrolleret varmebehandling giver partikler, som med hensyn til værdien af C/H forholdet er en mellemtung mellem aktiveret carbon og de kendte polymer-adsorptionsmidler.

Den efterfølgende tabel illustrerer virkningen af maksimumpyrolysetemperatur på C/H forholdet af slutproduktet under anvendelse af makroporøse funktionaliserede polymere som udgangsmaterialer.

TABEL I

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

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. De pyrolyserede harpikser ifølge opfindelsen har i almindelighed et carbon-til-hydrogen forhold på 1,5:1 til 20:1, fortrinsvis 2,0:1 til 10:1, hvorimod aktiveret carbon sædvanligvis har et C/H forhold, som er meget højere, i det mindste større end 30:1 (Carbon and Graphite Handbook, Charles L. Mantell, Interscience Publishers, N.Y. 1968, side 198). Produktpartiklerne indeholder i det mindste 85 vægt% carbon, idet resten i det væsentlige udgøres af hydrogen, alkalimetaller, jordalkalimetaller, nitrogen, oxygen, svovl, chlor, etc. hidrørende fra polymeren eller den funktionelle gruppe (carbonfikserende gruppe), som er indeholdt deri, og hydrogen, oxygen, svovl, nitrogen, alkalimetaller, overgangsmetaller, jordalkalimetaller og andre grundstoffer, som er indført i polymerporerne som komponenter i et fyldstof (kan tjene som en katalysator og/eller carbonfikserende gruppe eller have et hvilket som helst andet funktionelt formål).

Slutproduktets porestruktur skal indeholde i det mindste to forskellige sæt af porer med forskellig gennemsnitlig størrelse, dvs. multimodal porefordeling. De større porer hidrører fra det makroporøse harpiksagtige udgangsmateriale, som fortrinsvis indeholder makroporer i området fra ca. 50 til ca. 100.000 Ångstrøm i gennemsnitlig kritisk dimension. De mindre porer har som tidligere nævnt i almindelighed størrelser i området fra ca. 4 til ca. 50 Å, stort set afhængende af maksimumtemperaturen under pyrolysen. Denne multimodale porefordeling må betragtes som en hidtil ukendt og væsentlig egenskab ved materialet ifølge opfindelsen.

De pyrolyserede polymere ifølge opfindelsen har et relativt stort overfladeareal, som skyldes makroporøsiteten af udgangsmaterialet og de mindre porer, som er udviklet under pyrolyse. Overfladearealet, målt ved N_2 -adsorption, ligger i almindelighed mellem ca. 50 og 1500 m^2/g . Af dette vil makroporerne normalt bidrage med ca. 6 til ca. 700 m^2/g , fortrinsvis 6 - 200 m^2/g , bestemt ved kviksølvadsorptionsteknikken, mens det resterende hidrører fra den termiske behand-

ling. Porefri polymere, såsom harpikser af "gel"-typen, som er blevet underkastet termisk behandling i den kendte teknik (jfr. f.eks. østtysk patentskrift nr. 27.022 og nr. 63.768) har ikke de store porer, som er væsentlige for adsorptionsmidlerne ifølge opfindelsen, lige så lidt som de udviser samme effektivitet som de pyrolyserede polymere beskrevet heri. Den efterfølgende tabel illustrerer makroporøsitetens virkning på produktsammensætningen:

Tabel II

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

Prøve nr.	Polymer-type	Før pyrolyse			Efter pyrolyse
		% DVB	Gennemsnitlig porestørrelse Å	Overfladeareal (m ² /g)	Overfladeareal
1	ikke-porøs	8	0	0	32
2	makroporøs	20	300	45	338
3	"	50	ca.100	130	267
4	"	80	50	570	570
5	"	6	~ 20.000	6	360

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

Som det kan ses af dataene i tabel II, står det endelige 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 de varmebehandlede 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 væsentligt under de varmebehandlede makroporøse harpiksers.

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 leje. For at forhindre den pyrolyserede polymer i at brænde reduceres polymerens temperatur sædvanligvis til ikke mere end 400°C , fortrinsvis ikke mere end 300°C , før det pyrolyserede materiale udsættes for luft. Den mest ønskede gennemførelse af fremgangsmåden omfatter hurtig opvarmning til maksimumtemperaturen, fastholdelse af temperaturen på maksimumet i et kort tidsrum (af størrelsesordenen 0 - 20 minutter) efterfulgt af hurtig reduktion af temperaturen til stuetemperatur før udtagning af prøven. Produkter 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 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. Det er valgfrit at anvende sådanne gasser, og de kan anvendes til opnåelse af specielle karakteristika af adsorptionsmidlerne.

De polymere, der kan anvendes som udgangsmaterialer til fremstilling af de pyrolyserede harpikser ifølge opfindelsen, omfatter makroporøse homopolymere eller copolymere af én eller flere monoethylenisk eller polyethylenisk umættede monomere eller monomere, som kan være omsat ved kondensation til frembringelse af makroporøse polymere og copolymere. De makroporøse harpikser, der anvendes som prekursorer ved dannelsen af de makroporøse varmebehandlede polymere, kræves ikke i sig selv beskyttet som nye materialer. Et hvilket som helst af de kendte materialer af denne type, som har en passende carbonfikserende gruppe, er egnet. De foretrukne monomere er sådanne alifatisk og aromatiske materialer, som er ethylenisk umættede.

Som eksempler på passende monoethylenisk umættede monomere, som

kan anvendes til fremstilling af den granulære makroporøse harpiks, kan nævnes: styren, methylacrylat, ethylacrylat, propylacrylat, isopropylacrylat, butylacrylat, tert-butylacrylat, ethylhexylacrylat, cyclohexylacrylat, isobornylacrylat, benzylacrylat, phenylacrylat, alkylphenylacrylat, ethoxymethylacrylat, ethoxyethylacrylat, ethoxypropylacrylat, propoxymethylacrylat, propoxyethylacrylat, propoxypropylacrylat, ethoxyphenylacrylat, ethoxybenzylacrylat, ethoxycyclohexylacrylat og de tilsvarende estere af methacrylsyre, ethylen, propylen, isobutylen, diisobutylen, styren, vinyltoluen, vinylchlorid, vinylacetat, vinylidenchlorid, acrylonitril, methacrylonitril, acrylamid, methacrylamid, diacetoneacrylamid, vinylestere, inklusive vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, vinylaurat, vinylketoner, inklusive vinylmethylketon, vinylethylketon, vinylisopropylketon, vinyl-n-butylketon, vinylhexylketon, vinyloctylketon, methylisopropenylketon, vinylaldehyder inklusive acrolein, methacrolein, crotonaldehyd, vinylethere inklusive vinylmethylether, vinylethylether, vinylpropylether, vinylisobutylether, vinylidenforbindelser inklusive vinylidenchlorid, -bromid og -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-, decyl-, dodecyl-, hexadecyl- og octadecylestre af disse syrer, hydroxyalkylmethacrylater og -acrylater såsom hydroxyethylmethacrylat og hydroxypropylmethacrylat, også de tilsvarende neutrale halvsyrehalvestere af de umættede dicarboxylsyrer inklusive itakonsyre, citraconsyre, aconitsyre, fumarsyre og maleinsyre, substituerede acrylamider, såsom N-monoalkyl-, -N,N-dialkyl- og N-dialkylaminoalkylacrylamider 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 -diethylaminoethyl- eller 6-dimethylaminoethylacrylater og -methacrylater, alkylthioethylmethacrylater og -acrylater, såsom ethylthioethylmethacrylat, vinylpyridiner, såsom 2-vinylpyridin, 4-vinylpyridin, 2-methyl-5-vinyl-

pyridin, osv. Et difunktionelt methacrylat såsom ethylenglycol-dimethacrylat eller trimethylolpropandimethacrylat kan også være copolymeriseret med de førnævnte polyfunktionelle methacrylater.

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

Polyethylenisk umættede monomere, 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.

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, divinylketon, divinylsulfid, allylacrylat, diallylmaleat, diallylfumarat, diallylsuccinat, diallylcarbonat, diallylmalonat, diallyloxalat, diallyladipat, diallylsebacat, divinylsebacat, diallyltartrat, diallylsilikat, triallyltricarballat, triallylaconitat, triallylcitrat, triallylphosphat, N,N'-methylen-diacrylamid, N,N'-methylen-dimethacrylamid, N,N'-ethylen-diacrylamid, trivinyl-naphthalener og polyvinylanthracener.

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

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 homopolymere og copolymere af disse poly(vinyl)benzenmonomere kan en eller flere af dem være copolymeriseret med op til 98% (på basis af vægten af den totale monomerblanding) af (1) monoethylenisk umættede monomere eller (2) polyethylenisk umættede monomere forskellige fra de netop define-

rede poly(vinyl)benzener, eller (3) en blanding af (1) og (2). Som eksempler på de alkylsubstituerede di- og trivinylbenzener kan nævnes de forskellige vinyltoluener, divinylbenzen, 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-2-methylbenzen.

Copolymere af styren, divinylbenzen og ethylvinylbenzen er særlig foretrukne.

Som eksempler på egnede kondensationsmonomere kan nævnes: (a) alifatiske divalente syrer såsom maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, 1,1-cyclobutandicarboxylsyre, etc.; (b) alifatiske diaminer såsom piperazin, 2-methylpiperazin, cis, cis-bis(4-aminocyclohexyl)methan, metaxylylendiamin, etc.; (c) glycoler såsom diethylenglycol, triethylenglycol, 1,2-butandiol, neopentylglucol etc.; (d) bischlorformiater såsom cis- og trans-1,4-cyclohexylbischlorformiat, 2,2,2,4-tetramethyl-1,3-cyclobutylbischlorformiat og bischlorformiater, etherglycoler som nævnt ovenfor, etc.; (e) hydroxysyrer såsom salicylsyre, m- og p-hydroxybenzoesyre og lactoner afledt deraf såsom propiolactonerne, valerolactonerne, caprolactonerne, 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 syrechloriderne) såsom phthalsyre, phthalanhydrid, terephthalsyre, isophthalsyre, dimethylphthalat, etc.; (h) aromatiske diaminer såsom benzidin, 4,4'-methylendiamin, 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, thioacetone, acetone, etc.; (l) phenol og derivater såsom phenol, alkylphenoler, etc.; samt andre kondensationsmonomere og blandinger af de foranstående.

Ionbytningsharpikser fremstillet ud fra aromatiske og/eller alifatiske monomere udgør en foretrukken klasse af udgangspolymere til 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, salpetersyre, 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 carbonkilde, som kan tilsættes i mængder på op til ca. 90 vægt% af polymeren.

Udgangspolymerene 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 ionbytningsmekanismen er det muligt for fagmanden at kontrollere såvel mængden af metal, som må inkorporeres, som fordelingen.

Skønt inkorporeringen af metaller i harpikserne primært sker for at fremme deres evne til at tjene som katalytiske midler, kan nyttige adsorptionsmidler også indeholde metal.

Syntetiske polymere, ionbytningsharpikser, hvad enten disse er i syre-, base- eller metalsaltform, er kommercielt tilgængelige.

De ifølge opfindelsen frembragte partikler kan anvendes ved en adsorptionsfremgangsmåde til adskillelse af komponenter fra et gasformigt eller flydende medium, som omfatter, at mediet bringes i kontakt med partikler af en pyrolyseret syntetisk polymer.

Det har f.eks. vist sig, at en styrendivinylnbenzen-baseret stærkt sur ionbytningsharpiks, som er pyrolyseret ud fra en hvilken som helst af formerne hydrogen, jern (III), kobber (II), sølv (I) eller calcium (II) kan formindske koncentrationen af vinylchlorid i luft, fortrinsvis tør luft, fra en initialkoncentration på 2 ppm - 300.000 ppm til et niveau på mindre end 1 ppm ved strømningshastigheder på 1 søjlevolumen pr. time til 600 søjlevolumen pr. minut, fortrinsvis 10 - 200 søjlevolumen pr. minut.

I sammenligning med aktiveret carbon udviser de delvist pyrolyserede partikler ifølge opfindelsen anvendt som adsorptionsmiddel fordele såsom lavere adsorptionsvarme, mindre polymerisation af adsorbereede monomere på overfladen, mindre behov for regenereringsmiddel på grund af diffusionskinetik, mindre tab af kapacitet ved multicirkulering og mindre lækage før gennembrud. Lignende egenskaber er blevet iagttaget, når andre urenheder såsom SO₂ og H₂S fjernes. Adsorptionsmidlerne ifølge opfindelsen er særligt nyttige 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, monomere, organiske nedbrydningsprodukter, hydrogencyanid, carbonmonoxid og kviksølvdampe.

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,
 polychlorbicyclopentadienisomere,
 isomere af benzenhexachlorid,
 60% octochlor-4,7-methantetrahydroindan,
 1,1-dichlor-2,2-bis-(p-ethylphenyl)ethan,
 1,1,1-trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)ethan,
 dichlordiphenyldichlorethylen,
 1,1-bis-(p-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethanol,
 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,
 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 adsorptionsmidlerne ifølge opfindelsen, 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 monomere.

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 særlig fordel.

Adsorptionsmidler uden aktivering

Opfindelsen tilvejebringer overlegne adsorptionsmidler, som ikke har behov for "aktivering", som det er almindeligt i forbindelse med mange carbonholdige adsorptionsmidler betegnet "aktivt carbon". Adsorptionsmidler, som har egenskaber, som både er bedre end og forskellige fra alle andre adsorptionsmidlers egenskaber, fremstilles direkte i ét trin ved varmebehandling af polymere som beskrevet ovenfor. Aktivering med reaktive gasser er en valgfri proces, som af og til er ønskelig af hensyn til modifikation af adsorptionsegenskaber, men det er ikke nogen nødvendig del af opfindelsen. Som det vises i tabel III og IV 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). 800°C-eksemplet er endnu mere effektivt med hensyn til hexan-selektivitet over for 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 (eksempel 5) skyldes sandsynligvis meget mindre overfladeareal i 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 varmebehandling har på adsorptionsegenskaberne.

Tabel III

Vandig chloroform ligevægtskapaciteter for
forskellige adsorptionsmidler

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

Nr.	Prøve	Ligevægtskapacitet 2 ppm
1	* S/DVB polymert adsorptions- middel	6,0 mg/g tørt adsorp- tionsmiddel
2	Pittsburgh granulært aktiveret carbon	10,2
3	Sulfoeret S/DVB harpiks pyrolyseret til 800°C	21
4	Samme som nr. 3, men oxygen- ætset	28
5	Samme som nr. 3 pyrolyseret til 500°C	45

* S/DVB = copolymer af styren og divinylbenzen

Tabel IV

Molekylsigtningsbestemmelse via ligevægtsdampoptagelse

Nr.	Prøve	Kapacitet ($\mu\text{l/g}$)	
		CCl_4 ¹	Hexan ²
1	Sulfoeret S/DVB pyrolyseret til 500°C	12,1	13,6
2	Samme som nr. 1, pyrolyseret til 800°C	3,4	15,7
3	Pittsburgh aktiveret carbon	41,0	40,9
4	Samme som nr. 2, oxygen-ætset	17,6	22,7
5	Carbonmolekylsigte fra Takeda Chemical Industries	0,50	12,1

1	Effektiv minimumstørrelse	6,1 Å
2	Effektiv minimumstørrelse	4,3 Å

Den foreliggende opfindelse illustreres yderligere ved de efterfølgende eksempler.

Eksempel 1

En prøve på 40 g af "Amberlite 200" (registreret varemærke tilhørende Rohm and Haas Company for en styren/DVB sulfonsyre-ionbytningsharpiks) i Na^+ -formen (49,15% fast stof) anbragtes i et filterrør og udvaskedes med 200 cm^3 afioniseret vand. 20 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ opløstes i ca. 1 liter afioniseret vand og ledtes gennem harpiksprøven på kolonneagtig måde i løbet af ca. 4 timer. Ensartet og fuldstændig opfyldning kunne iagttages visuelt. Prøven udvaskedes dernæst med 1 liter afioniseret vand, underkastedes 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 706°C i løbet af 6 timer under trinvis forøgelse på ca. 110°C hver time. Prøven holdtes ved maksimumtemperaturen 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.

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 hævelse af temperaturen til 760°C i løbet af 6 timer. Prøven tillades dernæst at afkøle i løbet af de næste 12 timer, hvorefter den udviser et overfladeareal på $390 \text{ m}^2/\text{g}$.

FremgangsmådeeksemplerAdsorption af vinylchlorid

10 cm^3 prøve anbringes i en kolonne af rustfrit stål med en indre diameter på 1,69 cm. Søjlehigheden 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 strømningshastighed 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

Tabel V

Prøve	Materiale	Begyndelsesvægt før pyrolyse	Pyrolysefrem- gangsmåde	Overfladeareal m ² /g	Tilsyne- ladende masse- fylde 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	"		

fra afgangsgassen og indføres i en flammeionisationsdetektor til kontinuert vinylchloridanalyse. Også konventionelle Rohm and Haas adsorptionsmidler og en type Calgon aktiveret carbon undersøges. Resultaterne vises nedenfor.

Tabel VI

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

<u>Forløbet tid</u> <u>(min.)</u>	<u>Lækage</u> <u>(ppm VCM)</u>	<u>Momentan</u> <u>% lækage</u>
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

Tabel VII

Adsorption af vinylchlorid i prøve B, Fe^(III) form, pyrolyseret og udvasket med H₂SO₄, søjlevolumen - 20 cm³

<u>Forløbet tid</u> <u>(min.)</u>	<u>Lækage</u> <u>(ppm)</u>	<u>Momentan</u> <u>% lækage</u>
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

Tabel VIII

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

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

Tabel IX

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

<u>Forløbet tid</u> <u>(min.)</u>	<u>Lækage</u> <u>(ppm VCM)</u>	<u>Momentan</u> <u>% lækage</u>
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

Tabel X

Adsorption af vinylchlorid i Pittsburgh PCB 12 x 30
aktiveret carbon

<u>Forløbet tid</u> <u>(min.)</u>	<u>Lækage</u> <u>(ppm)</u>	<u>Momentan</u> <u>% lækage</u>
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

Yderligere fremgangsmådeeksempler

Adsorptionen gennemføres med en søjle på $9,5 \text{ cm}^3$ af harpiks J, som underkastes en vinylchlorid-indgangsstrøm indeholdende 350 ppm og med en strømningshastighed på 160 søjlevolumenet pr. minut. Regenerering gennemføres under anvendelse af damp ved $130 - 160^\circ\text{C}$ 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.

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
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

* 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

<u>Adsorptionsmiddel</u>	<u>Volumenkapacitet</u> <u>(mg/cm³)</u>	<u>Vægtkapacitet</u> <u>(mg/g)</u>
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
Kreha kugleformet aktiveret carbon	13,9	26,7
Prøve H ⁽¹¹¹⁾	29,2	47,1
Prøve H ⁽¹⁾	26,6	42,4
Pittsburgh PCB 12 x 30 carbon ⁽¹¹⁾	7,6	16,8
Pittsburgh PCB 12 x 30 carbon ^(1V)	11,4	25,3

- (I) Drift med en indgangskoncentration på 460 ppm ved 160 SV/min. over en 10 cm³ prøve
- (II) Drift med en indgangskoncentration på 350 ppm ved 160 SV/min. over en 10 cm³ prøve
- (III) Drift med en indgangskoncentration på 1070 ppm ved 160 SV/min. over en 10 cm³ prøve
- (IV) Drift med en indgangskoncentration på 860 ppm ved 160 SV/min. over en 10 cm³ prøve.

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

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

<u>Relativ fugtighed</u>	<u>Volumenkapacitet mg/cm³</u>	
	PCB 12 x 30	Prøve J
0	11,4	6,4
52	9,6	7,4
60	4,1	4,8
100	--	2,3

Indgangskoncentration - 850 til 1100 ppm

Phenoladsorption

20 cm³ af prøve I underkastes en indgangskoncentration på 500 ppm phenol opløst i afioniseret 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, 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 være 71% regenereret.

Prøve B vurderes med henblik på adsorptionskapacitet over for H₂S og SO₂. Resultaterne viser, at der adsorberes signifikante mængder af begge forureningskilder. Lignende målinger for en aktiveret

carbontype viser en ubetydelig adsorption af SO_2 ved 100°C .

Andre syntetiske organiske polymere end ionbytningsharpikser er blevet undersøgt for adsorptionskapacitet. En prøve af polyacrylonitril tværbundet med 15% divinylbenzen er blevet pyrolyseret under forskellige eksperimentelle betingelser og vurderet med henblik på SO_2 -adsorptionsevne. De eksperimentelle betingelser og resultater er præsenteret i tabel XIII. Endnu en gang adsorberes signifikante mængder af SO_2 . Eksempel N er af særlig interesse, da en oxidation af copolymeren i luft forud for pyrolysen signifikant forøger adsorptionskapaciteten for SO_2 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

23

* 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 polymere er større end for andre kugleformede adsorptionsmidler og granulært aktiveret 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 polymere tillader også deres brug inden for anvendelsesområder, hvor aktiveret carbon er uacceptabelt, såsom ved blodbehandling.

Tabel XIV

Knusestyrke af makroporøse pyrolyserede polymere og andre adsorptionsmidler.

<u>Beskrivelse</u>	<u>nr.</u>	<u>type</u>	<u>Knusestyrke</u> ¹ (kg)
Sulfoneret S/DVB	1	400°C	2,3
varmebehandlet	2	500°C	>3,1 ²
under inert at-	3	600°C	>3,4 ²
mosfære til an-	4	800°C	>3,4 ²
ført temperatur	5	1000°C	>>3,6 ³
Kugleformet			
aktiveret carbon	6	Kureha	0,93
	7	Prøve af ukendt japansk oprindelse anvendt ved blodbe- handlingseksperimenter	0,51
Granulært			
aktiveret 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 i det mindste 10 prøver.

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.

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 enhver hvilken som helst gruppe, der tjener til at forhindre forflygtigelse af carbonet under pyrolysen, er tilfredsstillende for fremgangsmåden.

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 præsulfoering, er uventet og viser, at fremgangsmåden kan være bedre end andre carbonfikseringsteknikker.

iii) Imprægnerede polymere

Imprægnering er eksemplificeret ved nr. 4 i tabel XVI, hvor porerne af en carbon black type 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.

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	nitрил	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 ammo- niumsalt	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 ₂ SO 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 ₂ SO ₄	-	94%	udmærket

27

* Forudsat at alt 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, afioniseret 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, fritløbende perler, som groft taget havde samme størrelse som udgangsharpiksen.

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 vakuamtørrede 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.

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

Tabel XVII

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

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

1 ppm CHCl₃ i Spring House ledningsvand, nedadrettet strømning
ved 0,535 liter pr. min. pr. l ved stuetemperatur

<u>Cyklus nr. 1:</u>	<u>SV ved</u>	<u>Kapacitet til</u>
<u>Adsorptionsmiddel</u>	<u>10% lækage</u>	<u>10% lækage</u>
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 tilgænge- ligt polymert adsorptions- middel)	630	2,2
 <u>Cyklus nr. 2:</u>		
<u>Adsorptionsmiddel</u>		
Pyrolyseret polymer (500°C) (a)	8.350	16,8 mg/g
"Filtrisorb 300" (aktiveret carbon)	525	1,3
"XAD-4"	1.175	4,0

Eksempel 6

Fire pyrolyserede harpikser, som er repræsentative for forskellige fremstillingsteknikker for styren/DVB-materialer, er blevet vist at have fortræffelige charge-ligevægtskapaciteter for phenol som vist i tabel XIX. De samme harpikser undersøgte 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 præ-kursor, 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 afioniseret 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	Søjlevolumen (ml)	Phenolkapacitet ved 1 ppm lækage (g/l)
1. styren/DVB	oxygen-ættet (500°C)	131	1	17,5	64
			2		49
			3		60
2. styren/DVB	(500°C)	121	1	21,0	63
			2		41
			3		32
3. styren/DVB	carbon black imprægneret H ₂ SO ₄	138	1	9,7	29
			2		22
4. styren/DVB	H ₂ SO ₄ opsuget	96	1	10,2	21
			2		20
5. XAD-4	DVB polymer- adsorptions- middel	~ 70	1		
			7		
			12		
6. Pittsburgh PCB	granulært aktiveret carbon		1		
			7		
			12		

Eksempel 7

De pyrolyserede polymeres 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-typen af pyrolyserede polymere 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.

Tabel XXPyrolyserede polymeres charge-ligevægtskapacitet for urinsyre

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

<u>Nr.</u>	<u>beskrivelse</u>	<u>kapacitet @ 10 ppm</u>
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
6	" " " " (800°C)	8,2
7	pyrolyseret sulfoneret styren/DVB H ₂ SO ₄ opsugende til 800°C	2,6
8	pyrolyseret sulfoneret styren/DVB (større makroporer) (800°C)	2,2
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 phosphatpuffer 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.

Tabel XXIUrinsyreadsorbtion fra puffer-opløsning

(50 ppm urinsyre i indgående opløsning)

Lækage efter:	<u>Prøve 1</u> <u>ppm</u>	<u>Prøve 2</u> <u>ppm</u>	<u>Prøve 3</u> <u>ppm</u>
30 minutter	7,0	0,1	0,0
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

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

<u>Porediameter Å:</u>	<u>Prøve 1</u>	<u>Prøve 2</u>	<u>Prøve 3</u>
< 4	0,08	0,0	0,05
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
>300	0,0	0,02	0,01

PATENTKRAV

1. Delvist pyrolyserede partikler af en makroporøs syntetisk polymer, hvilke partikler har egenskaber, som er egnede til brug ved adsorption, molekylsigtning og/eller katalyse, og har stor modstandsdygtighed over for knusning og partikelafstødning, KENDETEGNET ved, AT de er dannet ved kontrolleret termisk nedbrydning af en makroporøs syntetisk polymer, som indeholder en carbonfikserende gruppe, dvs. en gruppe, der tillader polymeren at forkulle uden at smelte, og som er afledt af en eller flere ethylenisk umættede monomere eller monomere, som kan kondenseres til frembringelse af makroporøse polymere, eller blandinger deraf, hvilke delvist pyrolyserede partikler har (a) et carbonindhold på i det mindste 85 vægt%, (b) en

multimodal porefordeling med makroporer af størrelse i området fra ca. 50 Å til ca. 100.000 Å i gennemsnitlig porediameter, og (c) et carbon-til-hydrogen atomforhold på mellem ca. 1,5:1 og ca. 20:1.

2. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT partiklerne er perler eller kugler med ca. samme dimensioner som ionbytningsharpikser.

3. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT partiklernes porer er bimodale med mikroporer af størrelse i området fra ca. 4 Å til ca. 50 Å og makroporer af størrelse i området fra ca. 50 Å til ca. 100.000 Å.

4. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT partiklernes overfladeareal målt ved N₂-adsorption ligger mellem ca. 50 og 1500 m²/g, hvoraf makroporerne bidrager med ca. 6 til ca. 700 m²/g bestemt ved kviksølvadsorptionsteknikken.

5. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT partiklerne indeholder mikroporer af molekylsigtestørrelse, som er mellem ca. 4 Å og 6 Å i gennemsnitlig porediameter.

6. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT carbon-til-hydrogen atomforholdet er mellem ca. 2,0:1 og 10:1.

7. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT den carbonfikserende gruppe er udvalgt blandt sulfonat, carboxyl, amin, halogen, oxygen, sulfonatsalte, carboxylatsalte og kvaternære ammoniumsalte.

8. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT partiklernes carbon-til-hydrogen atomforhold er mindst 9,0.

9. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT partiklerne indeholder op til ca. 15 vægt% af et metal.

10. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT partiklerne indeholder op til ca. 15 vægt% af et eller flere alkalimetaller, jordalkalimetaller, nitrogen, oxygen, svovl, chlor, overgangsmetaller eller blandinger deraf.

11. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT partiklerne indeholder op til ca. 15 vægt% af et metal udvalgt blandt jern, kobber, sølv, nikkel, mangan, palladium, kobolt, titan, zirconium, natrium, kalium, calcium, zink, cadmium, ruthenium

og uran.

12. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT den multimodale porefordeling udviser i det mindste én spidsfrekvens af gennemsnitlig kritisk poredimension, fortrinsvis gennemsnitlig porediameter, i området fra 50 Å til 100.000 Å.

13. Delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 12, KENDETEGNET ved, AT de har i det mindste én spidsfrekvens af gennemsnitlig kritisk poredimension i området fra 50 Å til 100.000 Å og i det mindste én anden sådan spids i området fra 2 Å til 50 Å.

14. Fremgangsmåde til fremstilling af delvist pyrolyserede partikler ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT en makroporøs syntetisk polymer, som indeholder en carbonfikserende gruppe, dvs. en gruppe, der tillader polymeren at forkulle uden at smelte, og som er afledt af en eller flere ethylenisk umættede monomere eller monomere, som kan kondenseres til frembringelse af makroporøse polymere eller blandinger deraf, nedbrydes termisk ved en temperatur mellem ca. 300°C og ca. 900°C i en inert gasformig atmosfære, som eventuelt indeholder en aktiverende gas, i et tidsrum, som er tilstrækkeligt til fra den syntetiske polymer at afdrive en mængde flygtige komponenter under dannelse af partikler, som har (a) et carbonindhold på i det mindste 85 vægt%, (b) en multimodal porefordeling med makroporer af størrelse i området fra ca. 50 Å til ca. 100.000 Å i gennemsnitlig porediameter, og (c) et carbon-til-hydrogen atomforhold på mellem ca. 1,5:1 og ca. 20:1, hvorefter partiklerne afkøles i den inerte atmosfære til en temperatur, som er tilstrækkelig lav til, at oxidation i luft ikke indtræffer.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 14, KENDETEGNET ved, AT den termiske nedbrydning gennemføres ved en temperatur mellem ca. 400°C og 800°C.

Fremdragne publikationer:

CH patent nr. 515195
DD patent nr. 63768
US patent nr. 3516791.