



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 201

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 01 06 78  
(21) PV 3569-78

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> B 01 D 53/02  
// C 01 B 17/60

(40) Zveřejněno 31 12 80  
(45) Vydáno 01 06 84

(75)

Autor vynálezu

BELJAKOVA LJUBOV DMITRIJEVNA, KISELEV ANDREJ VLADIMIROVIČ, PLATONOVA NATALIA PETROVNA, MOSKVA, (SSSR), HRADIL JIŘÍ, KÁLAL JAROSLAV, PRAHA, ŠVEC FRANTIŠEK, HŘEBEČ, (ČSSR)

(54) Způsob odstraňování kysličníku siřičitého ze směsi plynů

1

Vynález se týká způsobu odstraňování kysličníku siřičitého ze směsi plynů makroporézními kopolymerem glycidylmethakrylátu a ethylendimethakrylátu.

Pro sorpci kyselých plynů bylo použito různých sorpčních materiálů, jako je aktivní uhlí, zeolity, silikagel, porézní sklo a molekulová síta. Jejich hlavní nevýhodou je nízká absorpční kapacita, špatná regenerace. Z polymerních sorbentů je znám sorbent pro pohlcování kysličníku siřičitého, který je tvořen kopolymerem heterocyklického, dusík obsahujícího vinylického kopolymeru (US Pat. 3 816 355). V analytické chromatografii (Lukáš J., Švec F., Votavová E., Kálal J., J. of chromatogr. v tisku) a pro odstraňování stopových koncentrací kovů z roztoků (Kálalová E., Radová Z., Švec F., Kálal J., Europ. Polymer J. 13, 293, 1977) se používají kopolymerem glycidylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem, pro pohlcování kysličníku siřičitého dosud použity nebyly. Pro pohlcování kysličníku siřičitého se používá také neporézních anexu (Vulich A. J., Zagorskaja M. K., Sorpcija gazov i parov inoobměnnymi smolami, Sbornik Gincvetmata 31, 1970).

Nedostatkem těchto sorbentů je nízká efektivnost procesu čištění jako důsledek malé kapacity pro kysličník siřičitý (0,7 mmol/g) při pohlcování kysličníku siřičitého ze suchých směsí plynů.

Výše uvedené nedostatky procesu čištění plynných směsí od kysličníku siřičitého jsou odstraněny způsobem podle vynálezu, jehož podstatou je, že se použije pro odstraňování kyslič-

níku siřičitého ze směsi plynů jako adsorpčního činidla makroporévního kopolymeru glycidylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem chemicky modifikovaných alifatickými aminy a aminoalkoholy.

Použití makroporévních kopolymerů glycidylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem modifikovaných chemickými reakcemi s alifatickými aminy a aminoalkoholy jako sorbentů zajišťuje následující přednosti před sorbenty používanými v současné době:

dosažení vysoké kapacity pro pohlcovaný plyn

možnost termické regenerace sorbentu

zachování vysoké kapacity pro pohlcovaný plyn i v dalších cyklech adsorpce - desorpce

Zkoumáním adsorpčních vlastností polymerů získaných na bázi glycidylmethakrylátu a ethylendimethakrylátu se ukázalo, že kysličník siřičitý pohlcují dobře pouze ty polymery, které obsahují hydroxy a aminoskupiny.

Na přiloženém výkrese jsou graficky znázorněny výsledky sorpce kysličníku siřičitého na zkoumaných polymerech.

Na ose úseček je vynesena doba ochranného působení polymeru, na ose pořadnic koncentrace kysličníku siřičitého v proudu plynu u výtoku z adsorpční kolony. Je zřejmé, že výchozí kopolymer glycidylmethakrylát s ethylendimethakrylátem pohlcuje kysličník siřičitý špatně (křivka 1), chemické modifikace polymerů amoniakem (křivka 2), monoethanolaminem (křivka 3), diethanolaminem (křivka 4) a diethylentriaminem (křivka 5) vede k prodloužení doby ochranného působení a tedy i k zvýšení kapacity polymeru pro kysličník siřičitý.

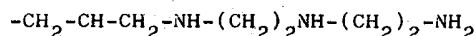
Byly zkoumány polymery získané chemickou modifikací kopolymerů glycidylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem s různou geometrickou strukturou. Tyto polymery jsou ve formě bílých kuliček s průměrem 0,08 až 0,6 mm, se specifickým povrchem od 20 do 200 m<sup>2</sup>/g a s koncentrací aminoskupin 1,1 až 2,7 mmol/g (1,5 až 7,5 % hmot. dusíku). Zkoumáním těchto polymerů byly zjištěny následující zákonitosti:

- a. kapacita pro kysličník siřičitý roste s rostoucí koncentrací aminoskupin
- b. přechodem od primárních aminoskupin ke skupinám terciárním kapacita sorbentu pro kysličník siřičitý klesá, v případě kopolymeru s 40 % ethylendimethakrylátu stoupá. Na základě získaných výsledků bylo možné učinit následující závěry:
  - všechny polymery obsahující amino- a hydroxylové skupiny dobře pohlcují kysličník siřičitý
  - po regeneraci protékajícím plynem - nosičem (dusík) při 20 °C se obnoví 10 až 20 % původní kapacity polymeru
  - úplná regenerace od kysličníku siřičitého se pro většinu polymerů dosahuje profukováním dusíkem při 100 °C za 30 až 60 minut

Vynález je dále vysvětlen na příkladech, aniž by se tím jakkoliv omezoval.

#### Příklad 1

Jako sorbent byl použit makroporévní kopolymer glycidylmethakrylátu (40 %) s ethylendimethakrylátem modifikovaný chemickou reakcí s diethylentriaminem (poměr kopolymer : amin = 1 : 3), reakční teploty 80 °C, doba 1 hod. Vzorec funkčního řetězce polymeru je



Získaný sorbent obsahoval 5,78 % dusíku, specifický povrch 117 m<sup>2</sup>/g.

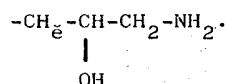
Čištění proudu plynu od kysličníku siřičitého se provádělo následujícím způsobem:

Do kolony o průměru 15 mm bylo odváženo cca 10 ml polymeru. Kolonou byl veden proud plynu obsahující 2 % obj. kysličníku siřičitého. Registraci kysličníku siřičitého u výstupu z kolony umožňoval termovodivostní detektor s automatickým záznamem průnikové křivky. Před započítím pokusů byl polymer v sušárně zahřát na 80 až 100 °C. Sorpce kysličníku siřičitého byla realizována při 20 °C. Za těchto podmínek byla kapacita polymeru s diethylentriaminovými skupinami 2,0 mmol SO<sub>2</sub>/g suchého polymeru.

Regenerace sorbentu byla provedena profukováním dusíkem při 130 °C po dobu jedné hodiny. Po regeneraci byla kapacita sorbentu 1,9 mmol SO<sub>2</sub>/g sorbentu.

#### Příklad 2

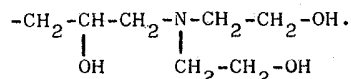
Jako sorbent byl použit makroporesní kopolymer glycidylmethakrylátu (60 %) s ethylen-dimethakrylátem modifikovaný chemickou reakcí s amoniakem. Vzorec funkčního řetězce polymeru je



Koncentrace dusíku v polymeru byla 2,6 %. Kapacita sorbentu pro kysličník siřičitý byla 2,1 mmol SO<sub>2</sub>/g. Po regeneraci při 100 °C se kapacita sorbentu po 20 min. obnovila z 90 %. Po regeneraci profukováním dusíkem při 100 °C se kapacita obnovila za 1 hod. úplně.

#### Příklad 3

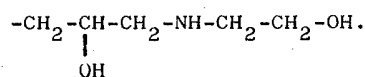
Jako sorbent byl použit makroporesní kopolymer glycidylmethakrylátu (60 %) s ethylen-dimethakrylátem modifikovaný chemickou reakcí s diethanolaminem. Vzorec funkčního řetězce polymeru je



Koncentrace dusíku byla v polymeru 3,5 %. Kapacita sorbentu pro kysličník siřičitý byla 2,3 mmol SO<sub>2</sub>/g. Po regeneraci sorbentu při 100 °C byla kapacita po 1 hod. 2,0 mmol SO<sub>2</sub>/g.

#### Příklad 4

Jako sorbent byl použit makroporesní kopolymer glycidylmethakrylátu (60 %) s ethylen-dimethakrylátem modifikovaný chemickou reakcí s monoethanolaminem. Vzorec funkčního řetězce polymeru je



Koncentrace dusíku byla v sorbentu 2,5 %. Kapacita sorbentu pro kysličník siřičitý byla SO<sub>2</sub>/g.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob odstraňování kysličníku siřičitého ze směsi plynů, vyznačující se tím, že se jako adsorpčního činidla použije makroporézních kopolymerů glycidylmethakrylátu s etylendimethakrylátem, chemicky modifikovaných alifatickými aminy a aminoalkoholy.

1 výkres

