

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239357**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415222**

(22) Data zgłoszenia: **10.12.2015**

(51) Int.Cl.

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(54) **Sposób otrzymywania mobilnych magnetycznych adsorbentów kompozytowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.06.2017 BUP 13/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.11.2021 WUP 35/21

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Warszawski, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MICHAŁ BYSTRZEJEWSKI, Warszawa, PL

MICHAŁ SOSZYŃSKI, Grodzisk, PL

**PRZEMYSŁAW STRACHOWSKI,
Wzdół Rządowy, PL**

WOJCIECH KICIŃSKI, Warszawa, PL

SŁAWOMIR DYJAK, Natalin, PL

PL 239357 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mobilnych adsorbentów kompozytowych na bazie magnetycznych nanokapsulek węglowych z dodatkową porowatą osnową węglową lub polimerową. Materiał wykazuje unikatowe połączenie właściwości magnetycznych, nadających mu mobilność w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, z teksturą typową dla węgla aktywnych. Jednocześnie materiał zachowuje wysoką odporność fazy magnetycznej na działanie zewnętrznych czynników korozyjnych.

Węgla aktywne ze względu na wysoko rozwiniętą porowatość oraz związaną z tym rozwiniętą powierzchnię właściwą są szeroko i powszechnie stosowane jako adsorbenty w środowisku wodnym, jak i gazowym (*Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 53 (2015) 112–121 – barwniki, *Fuel Processing Technology* 138 (2015) 271–283 – CO₂, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 467 (2015) 113–123 – fenol i pochodne). Adsorbenty tego typu stosowane są jako złoże lub zawiesiny. Zastosowanie złoży wymaga użycia materiału wykazującego szybką kinetykę procesu adsorpcji poprzez bardzo krótki czas kontaktu materiału z oczyszczanym medium. Stosowanie zawiesin (np. podczas usuwania niepożądanych związków ze środowiska wodnego) rozwiązuje problem opisany powyżej, jednak stwarza kolejny problem, związany z trudnością usunięcia materiału złoża ze środowiska reakcji.

Rozwój badań nad węglem aktywnym oraz jego zastosowaniem doprowadził do prób syntezy magnetycznych kompozytów węgla aktywnych, gdzie w porach materiału zatrzymane zostają kryształy metali i ich związki o właściwościach ferromagnetycznych pozwalające na separację materiału za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego.

Znany jest sposób otrzymywania adsorbentu węglowego o właściwościach magnetycznych uzyskanych poprzez uwięzienie fazy magnetycznej w sieci porów węgla aktywnego (US8097185). Sposób wytwarzania tego materiału polega na impregnacji prekursora węglowego solą żelaza poprzez sporządzenie jego zawiesiny w roztworze soli metalu. Wyszuszony impregnat poddawany jest pirolizie w temperaturze 627°C z następczą aktywacją w atmosferze mieszaniny dwutlenku węgla i azotu w temperaturze 927°C. Materiał ten nadaje się do adsorpcji jonów złota z roztworów wodnych. Opisany adsorbent węglowy pozwala na jego magnetyczną separację ze środowiska reakcji. Adsorbent węglowy zawiera żelazo uwięzione w porach. Niestety żelazo umieszczone w porach węgla aktywnego nie jest dostatecznie chronione przed czynnikami zewnętrznymi. Ze względu na bardzo ograniczoną stabilność korozyjną faza ferromagnetyczna może być wypłukiwana z materiału węglowego, co powoduje pogarszanie właściwości separacyjnych adsorbentu.

Znany jest również sposób wytwarzania cząstek magnetycznych (Fe₂O₃, Fe₃O₄) pokrytych warstwą krzemionki, które mają być wykorzystane do separacji i oczyszczania materiału biologicznego, przykładowo kwasów nukleinowych (US6255477, US0191718).

Znane są magnetyczne nanokapsułki węglowe. Jest to hybrydowy, magnetyczny materiał węglowy, gdzie faza magnetyczna jest szczelnie otoczona przez kilka sferycznie zakrzywionych warstw grafenowych o grubości 1–10 nm (*Powder Technology* 246 (2013) 7–15). Magnetyczny rdzeń tego materiału mogą stanowić nanometrowe kryształy metali, ich stopy i związki, szczególnie te wykazujące właściwości ferromagnetyczne. Magnetyczne nanokapsułki węglowe wykazują bardzo wysoką odporność korozyjną, która wystarcza do ochrony metalicznego rdzenia podczas prowadzenia procesu adsorpcji w bardzo szerokim zakresie warunków kwasowo-zasadowych, temperaturowych i czasowych.

Magnetyczne nanokapsułki węglowe pokryte warstwą krzemionki wykorzystuje się jako magnetyczny wypełniacz materiałów porowatych (EP2244268). Materiał ten został zaprojektowany do separacji kwasów nukleinowych z próbek biologicznych.

Możliwe jest również powierzchniowe modyfikowanie magnetycznych nanokapsulek węglowych odpowiednio dobranymi grupami funkcyjnymi zmieniającymi właściwości jego powierzchni (US0059449). Faza magnetyczna jest dobrze chroniona przed działaniem czynników zewnętrznych. Możliwe jest nadanie powierzchni charakteru hydrofobowego, co pozwala na wykorzystanie tego materiału do oczyszczenia emulsji wodno-oleistych z frakcji olejowej. Możliwa jest również modyfikacja powierzchni nanokapsulek węglowych poprzez wprowadzanie grup o właściwościach chelatujących, co pozwala na adsorpcję jonów metali ze środowiska wodnego. Modyfikowanie magnetycznych nanokapsulek węglowych ma jednak ograniczoną skuteczność ze względu na ich niewielką powierzchnię poddatną na modyfikacje. Potencjał adsorpcyjny takiego materiału może być znacznie niższy niż powszechnie stosowanych sorbentów na bazie węgla aktywnego. Zmodyfikowana powierzchnia materiału traci

również swoją bierność chemiczną, która jest jednym z najważniejszych wymogów stawianych adsorbentom.

Znana jest metoda wytwarzania magnetycznego adsorbentu węglowego poprzez osadzenie dodatkowej warstwy materiału węglowego na drodze mechanicznego mieszania np. płatków grafenowych z magnetycznymi nanokapsułkami węglowymi, co prowadzi do zwiększenia powierzchni właściwej materiału (US0264144). Jako dodatkową warstwę węgla stosuje się m.in. grafen, tlenek grafenu, grafit, włókna węglowe, węgiel aktywny czy nanorurki węglowe. Podejście takie prowadzi do osadzenia dodatkowej masy węgla na magnetycznych strukturach, jednak brak kowalencyjnych oddziaływań między składnikami kompozytu skutkuje bardzo niską trwałością mechaniczną i chemiczną tak otrzymanego kompozytu.

Istnieje niezaspokojone zapotrzebowanie na adsorpcyjne magnetyczne materiały węglowe o dużej odporności korozyjnej. Rozwiązanie według niniejszego wynalazku rozwiązuje problemy i niedogodności znane ze stanu techniki – zapewnia mobilne magnetyczne adsorbenty kompozytowe o dużej odporności korozyjnej oraz wysokim potencjale adsorpcyjnym.

Istota wynalazku

Sposób otrzymywania mobilnych magnetycznych adsorbentów kompozytowych, polegający na pokryciu wypełniacza magnetycznego porowatą powłoką węglową o właściwościach adsorpcyjnych, otrzymywaną poprzez pokrycie wypełniacza magnetycznego prekursorem węglowym i jego następczą karbonizację, charakteryzuje się tym, że wypełniacz magnetyczny w postaci wytworzonych uprzednio magnetycznych nanokapsułek węglowych impregnuje się prekursorem węglowym lub prekursorem polimerowym, przy czym jako prekursor węglowy stosuje węglowodory, korzystnie sacharozę, glukozę, poli(tereftalan etylenu), kserożet rezorcynowo-furalowy, a w przypadku zastosowania kserożelu jako prekursora węglowego nanokapsułki dodaje się do mieszaniny monomerów po czym układ poddawany jest żelowaniu, alternatywnie, jako prekursor polimerowy stosuje materiał polimerowy, korzystnie styren, diwinylobenzen, kwas 2,4-dihydroksybenzoesowy, formaldehyd, rezorcynę, furfural, 2-tiofenokarbonyldehyd, przy czym nanokapsułki węglowe dodaje się do mieszaniny monomerów, po czym układ poddawany jest polimeryzacji lub żelowaniu, z wytworzeniem porowatej matrycy organicznej w postaci następujących kopolimerów i kserożeli: styren/diwinylobenzen, kwas 2,4-dihydroksybenzoesowy/formaldehyd, rezorcyna/furfural, rezorcyna/2-tiofenokarbonyldehyd, a następnie otrzymany impregnat poddaje się sonikacji, po czym tak otrzymany impregnat miesza się z trawiącym czynnikiem aktywującym, korzystnie wodorotlenkiem potasu, lub higroskopijnym czynnikiem aktywującym, korzystnie chlorkiem cynku lub kwasem fosforowym(V), przy czym podczas aktywacji wodorotlenkiem potasu stosunek mas czynnika aktywującego do węgla powstającego podczas karbonizacji impregnatu zawiera się w zakresie od 1 : 1 do 4 : 1, podczas aktywacji chlorkiem cynku stosunek masy czynnika aktywującego do masy prekursora zastosowanego do sporządzenia impregnatu zawiera się w zakresie od 1 : 1 do 4 : 1, a podczas aktywacji kwasem ortofosforowym (V) stosunek masy kwasu do masy prekursora zastosowanego do sporządzenia impregnatu zawiera się w zakresie od 0,8 : 1 do 1 : 1, a następnie otrzymaną mieszaninę poddaje się procesowi jednoczesnej karbonizacji i aktywacji, lub poddaje się procesowi polimeryzacji, a następnie oczyszcza się i ewentualnie poddaje sulfonowaniu.

Zgodnie z wynalazkiem, stosuje się magnetyczne nanokapsułki o średnicy 5–200 nm węglowe otrzymywane metodą wyładowania elektrołukowego z wykorzystaniem żelaza, kobaltu, niklu i ich stopów jako fazy magnetycznej poddane oczyszczaniu ze słabo zakapsułkowanej fazy magnetycznej na drodze gotowania w wodnym roztworze kwasu solnego. Zawartość magnetycznych nanokapsułek węglowych w impregnacie zawiera się w zakresie 580%, korzystnie 9–75%.

Zgodnie z wynalazkiem, jednoczesną karbonizację i aktywację impregnatu prowadzi się w atmosferze argonu lub azotu w zakresie temperatur 500–850°C, korzystnie 600°C, w czasie 1–3 godzin, a otrzymany materiał oczyszczany jest na drodze gotowania w wodnym roztworze kwasu solnego o stężeniu w zakresie 0,5–3 mol/l.

Zgodnie z wynalazkiem, wytworzony kompozytowy adsorbent organiczny poddawany jest powierzchniowemu sulfonowaniu mieszaniną kwasu siarkowego (VI) i bezwodnika octowego.

Wynalazek zapewnia ekonomiczny sposób wytwarzania mobilnych magnetycznych adsorbentów kompozytowych o dużej odporności korozyjnej. Dzięki zastosowaniu różnych procesów obróbki wytworzonych impregnatów, adsorbenty kompozytowe otrzymywane sposobem według wynalazku nadają się do wykorzystania w wielu różnorodnych zastosowaniach.

Sposób według wynalazku jest poniżej opisany bardziej szczegółowo, w przykładach wykonania, z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym:

- Fig. 1 przedstawia izotermy adsorpcji fenolu, 2-chlorofenolu i 4-chlorofenolu z ich roztworów wodnych na kompozytowym, magnetycznym adsorbencie węglowym wytworzonym sposobem według wynalazku, gdzie prekursorem węglowym jest sacharoza. Do sporządzenia impregnatu użyto 9% masowych nanokapsulek węglowych, a czynnikiem aktywującym jest wodorotlenek potasu zastosowany w czterokrotnym masowym nadmiarze w stosunku do masy węgla, powstającego z tak przygotowanego impregnatu.
- Fig. 2 przedstawia krzywą kinetyczną procesu adsorpcji fenolu z roztworu wodnego na kompozytowym, magnetycznym adsorbencie węglowym wytworzonym sposobem według wynalazku, gdzie prekursorem węglowym jest kserożel rezorcyna-furfural aktywowany czterokrotnym, masowym nadmiarem wodorotlenku potasu. Do sporządzenia impregnatu użyto 20% masowych nanokapsulek węglowych.
- Fig. 3 przedstawia izotermę adsorpcji jonów Fe^{3+} na kompozytowym, magnetycznym adsorbencie polimerowym wytworzonym sposobem według wynalazku, gdzie dodatkową porowatą otoczkę stanowi polimer styren-diwinilobenzen udekorowany powierzchniowo grupami sulfonowymi.
- Fig. 4 przedstawia morfologię powierzchni kompozytu otrzymanego sposobem według wynalazku. Fotografia została wykonana mikroskopem elektronowym w powiększeniu 100 000-krotnym.

Szczegółowy opis wynalazku

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie mobilnych magnetycznych adsorbentów kompozytowych o dużej odporności korozyjnej, przy zastosowaniu ekonomicznych sposobów obróbki materiałowej. Odpowiednio zaprojektowany materiał w zależności od drogi syntezy może zostać wykorzystany zarówno do adsorpcji związków organicznych, jak i jonów metali ciężkich z roztworów wodnych, a jego właściwości magnetyczne pozwalają na łatwą separację ze środowiska, w którym proces został przeprowadzony. Wytworzone według wynalazku materiały zostały laboratoryjnie przebadane pod kątem morfologii powierzchni, zawartości żelaza, właściwości adsorpcyjnych względem związków organicznych i jonów metali ciężkich oraz kinetyki tego procesu.

Produktem syntezy jest pylisty lub granulowany materiał wykazujący silne właściwości magnetyczne o masowej zawartości żelaza od 3% do 33% w zależności od wyjściowej ilości magnetycznych nanokapsulek węglowych oraz metody syntezy, przy czym zawartość żelaza na poziomie 5% masowych jest wystarczająca, aby nadać adsorbentowi pożądaną mobilność w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Powierzchnia właściwa otrzymanych materiałów waha się w zakresie 200–1800 m²/g, a pojemności adsorpcyjne względem fenolu sięgają 160 mg/g oraz 250 mg/g względem 2-chlorofenolu i 4-chlorofenolu. Adsorbenty wytworzone sposobem według wynalazku wykazują szybszą kinetykę procesu adsorpcji w porównaniu ze standardowymi węglami aktywnymi. Badania nad adsorpcją jonów metali wykazały, że pojemności adsorpcyjne materiałów wytworzonych sposobem według wynalazku są bardzo wysokie i sięgają 60 mg/g dla jonów żelaza i 45 mg/g względem jonów kobaltu.

Zastosowanie nanokapsulek węglowych o wysokiej odporności chemicznej i termicznej eliminuje problem odporności korozyjnej fazy magnetycznej, który jest szczególnie uciążliwy przy użyciu rozwiązań znanych ze stanu techniki. Dla zapewnienia jeszcze większej ochrony stosuje się dodatkową osnowę węglową, którą uzyskuje się poprzez sporządzenie impregnatu nanokapsulek węglowych i prekursora materiału węglowego. Karbonizacja tak przygotowanego impregnatu pozwala na uzyskanie jednolitego oraz trwałego mechanicznie i chemicznie kompozytu o właściwościach magnetycznych.

Sposób według wynalazku obejmuje aktywację materiału adsorpcyjnego nadającą mu odpowiednią porowatą. Według wynalazku aktywację materiału realizuje się na dwa różne sposoby: chemiczny i fizyczny.

Aktywacja chemiczna materiału polega na częściowym, selektywnym wytrawieniu litego materiału węglowego. W tym celu stosuje się czynniki trawiące utleniające węgiel takie jak dwutlenek węgla, parę wodną i wodorotlenki metali. Aktywację chemiczną można prowadzić następczo po zakończeniu etapu karbonizacji (KOH, CO₂, H₂O) lub w jednoczesnym procesie karbonizacji/aktywacji (KOH). Czynniki trawiące powodują częściową, lokalną gazyfikację osnowy węglowej, co prowadzi do powstania struktury porowatej.

Aktywacja fizyczna realizowana jest na etapie impregnacji dzięki zastosowaniu czynników higroskopijnych, które eliminują wodór i tlen ze struktury wyjściowego prekursora węglowego i jednocześnie

spulchniają jego strukturę. Podczas prowadzenia następczej karbonizacji uzyskuje się materiał porowaty.

Sposób według wynalazku obejmuje również tworzenie materiałów porowatych do adsorpcji metali ciężkich. Przy adsorpcji metali ciężkich kluczowa jest chemiczna architektura powierzchni adsorbentu. W celu zwiększenia zdolności adsorpcyjnej materiału porowatego wprowadza się na jego powierzchnię grupy sulfonowe.

Zastosowanie sulfonowania powierzchni może znacząco wpłynąć nie tylko na własności adsorpcyjne materiału, ale również na jego własności fizykochemiczne. Przykładowo, polistyren w wyniku sulfonowania staje się materiałem rozpuszczalnym w wodzie. Niezbędne jest zatem odpowiednie dobranie materiału polimerowego do tworzenia osnowy polimerowej wokół magnetycznych nanokapsulek węglowych, w celu zapewnienia produktowi odpowiedniej trwałości m.in. w środowisku wodnym. Z tego względu zgodnie z wynalazkiem stosuje się usieciowane kopolimery styrenu.

Przykłady wykonania

Sposób otrzymywania mobilnych magnetycznych adsorbentów kompozytowych według wynalazku był wielokrotnie testowany laboratoryjnie. Sposób można podzielić na pięć etapów: syntezę magnetycznych nanokapsulek węglowych, przygotowanie impregnatu, karbonizację materiału, aktywację materiału oraz oczyszczanie i analizę produktu. W pewnych wariantach wynalazku etapy karbonizacji i aktywacji następują jednocześnie.

We wszystkich przykładach wykonania syntezę magnetycznych nanokapsulek węglowych przeprowadzono metodą wyładowania elektrołukowego z wykorzystaniem żelaza jako fazy magnetycznej. Podczas syntezy zastosowano katodę z czystego grafitu oraz grafitową anodę z domieszką 45% masowych żelaza. Wyładowanie wygenerowano za pomocą prądu o natężeniu 80 A w atmosferze wodoru i argonu w stosunku 1 : 1 pod ciśnieniem 600 mbar.

Przykład 1

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano do syntezy adsorbentu bez następczego oczyszczania z nadmiarowego, niezakapsułkowanego żelaza. Impregnat przygotowano sporządzając zawiesinę nanokapsulek węglowych o masie 1 g w 500 ml wodno-acetonowego roztworu sacharozy o stężeniu 20 g/L. Do impregnatu dodano trawiący czynnik aktywujący w postaci 11 g KOH, co stanowi czterokrotność masy węgla powstającego z karbonizacji impregnatu. Następnie impregnat poddano 30 min sonikacji. Impregnat z czynnikiem aktywującym wysuszone w temperaturze 100°C. Osuszony impregnat przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w stalowej retorcie do zastosowania w wysokotemperaturowym piecu komorowym. Karbonizację z jednoczesną aktywacją prowadzono w piecu komorowym przez 1 h w atmosferze argonu (2000 ml/min). W celu dobrania optymalnej temperatury procesu przeprowadzono próby w temperaturze 500°C, 600°C, 700°C, 800°C oraz 850°C. Podczas eksperymentu temperatura wzrastała z prędkością 5°C/min. Optymalne wyniki uzyskano podczas wygrzewania w temperaturze 600°C. Oczyszczenie produktu przeprowadzono po ostudzeniu pieca do temperatury pokojowej. Materiał wyjęto z tygla i oczyszczono poprzez gotowanie w roztworze 1M HCl w celu usunięcia żelaza słabo otoczonego węglem. Oczyszczony materiał płukano wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego. Po 12 h suszeniu w 100°C kompozyt zważono, poddano analizom składu i morfologii oraz badaniom adsorpcyjnym. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze sacharozy aktywowane czterokrotnym nadmiarem KOH, karbonizacja w różnych temperaturowych.

temperatura procesu [°C]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
500	12	46	9,6	260
600	11	99	8,9	319
700	8	47	10,0	288
800	8	24	14,5	182
850	1,5	20	16,2	95

Przykład 2

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano sporządzając zawiesinę nanokapsulek węglowych o masie 1 g w 500 ml wodno-acetonowego roztworu

sacharozy o stężeniu 20 g/L, do której dodano KOH jako trawiący czynnik aktywujący. W celu dobrania optymalnej ilości KOH zastosowano dodatek 11 g, 5,5 g oraz 2,7 g co stanowi odpowiednio czterokrotność, dwukrotność oraz równowartość masy węgla powstającego z karbonizacji impregnatu. Impregnat poddano 30 min sonikacji, a następnie suszeniu w 100°C. Etap karbonizacji wykonano jak w przykładzie 1 w 600°C. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze sacharozy aktywowane różną ilością KOH podczas karbonizacji w temperaturze 600°C.

masa czynnika aktywującego [g]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
11	11	99	8,9	319
5,5	11,5	67	13,5	290
2,7	10,4	43	10,6	257

Przykład 3

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano sporządzając zawieszinę nanokapsulek węglowych o masie 1 g lub 8 g w 500 ml wodno-acetonowego roztworu sacharozy o stężeniu 20 g/L, do której dodano odpowiednio 11,0 g i 39,5 g KOH po czym całość poddano 30 min sonikacji, a następnie suszeniu w 100°C. Impregnat wysuszono w temperaturze 100°C. Etap karbonizacji wykonano jak w przykładzie 1 w temperaturze 600°C. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze sacharozy aktywowane czterokrotnym nadmiarem KOH podczas karbonizacji w 600°C.

zaw. kapsulek w impregnacie [% wag.]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
9,09	11	99	8,9	319
44,4	12,2	13	26,2	190

Przykład 4

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano zgodnie z procedurą przedstawioną w przykładzie 3 z tą różnicą, że jako prekursor węglowy zastosowano glukozę. Etap karbonizacji oraz etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze glukozy aktywowane czterokrotnym nadmiarem KOH podczas karbonizacji w 600°C.

zaw. kapsulek w impregnacie [% wag.]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
9,09	10,5	68	7,2	277
44,4	10,3	23	20,2	200

Przykład 5

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat sporządzono przygotowując 10 g pociętego, odpadowego poli(tereftalanu etylenu), który rozpuszczono w 50 g mieszaniny fenol/1,1,2,2-tetrachloroetan o stosunku masowym 3 : 2 w temperaturze ok. 60°C. Do powstałego lepkiego roztworu dodano magnetyczne nanokapsułki węglowe w ilości 1 g lub 8 g, a następnie trawiący czynnik aktywujący w postaci odpowiednio 7 g i 12 g KOH, co stanowi czterokrotność masy węgla powstającego z karbonizacji impregnatu. Całość mieszało za pomocą mieszadła magnetycznego. Etap karbonizacji wykonano jak w przykładzie 1 w temperaturze 600°C. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze (PET @ fenol/1,1,2,2-tetrachloro-etan) aktywowane czterokrotnym nadmiarem KOH podczas karbonizacji w 600°C.

zaw. kapsulek w impregnacie [% wag.]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
9,09	11,3	110	5,1	460
44,4	26,5	27	32,3	247

Przykład 6

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że do impregnatu nie dodano czynnika aktywującego. Etap karbonizacji wykonano jak w przykładzie 1, po czym karbonizat ostudzono, utarto i umieszczono w rurze kwarcowej pieca rurowego. Przeprowadzono aktywację następczą czynnikiem trawiącym w postaci CO₂. W celu dobrania optymalnej temperatury procesu, aktywację rozpoczęto po rozgrzaniu pieca do temperatury 500°C, 550°C, 600°C, 700°C oraz 800°C z prędkością 10°C/min, w 165 ml/min przepływie mieszaniny gazów CO₂/Ar wynoszącym 165 ml/min dla każdego z gazów. Proces prowadzono przez 1 h. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze sacharozy karbonizowane w 600°C, a następnie aktywowane CO₂ w różnych temperaturach.

temperatura aktywacji [°C]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
500	81	43	12	269
550	71	48	17	258
600	49	36	15	227
700	45	40	16	209
800	3	12,5	14	192

Przykład 7

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano jak w przykładzie 6 z tą różnicą, że zastosowano glukozę zamiast sacharozy. Etap karbonizacji wykonano jak w przykładzie 1. Przeprowadzono aktywację następczą czynnikiem trawiącym w postaci CO₂. W celu dobrania optymalnej temperatury procesu, aktywację rozpoczęto po rozgrzaniu pieca do temperatury 550°C, 600°C oraz 700°C w przepływie gazu CO₂/Ar, z prędkością 10°C/min, w 165 ml/min przepływie mieszaniny gazów CO₂/Ar wynoszącym 165 ml/min dla każdego z gazów. Proces prowadzono przez 1 h. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze glukozy karbonizowane w 600°C, a następnie aktywowane CO₂ w różnych temperaturach.

temperatura aktywacji [°C]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
550	48	20	10	8
600	34	26	18	56
700	4	22	13	39

Przykład 8

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat sporządzono jak w przykładzie 5 z tą różnicą, że dodano 1 g magnetycznych nanokapsulek węglowych i nie dodano trawiącego czynnika aktywującego w postaci KOH. Etap karbonizacji następczej czynnikiem trawiącym w postaci CO₂ z wykonano jak w przykładzie 6. Etap aktywacji przeprowadzono jak w przykładzie 7. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze (PET @ fenol/1,1,2,2-tetrachloroetan) karbonizowane w 600°C, a następnie aktywowane CO₂ w różnych temperaturach.

temperatura aktywacji [°C]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
550	62	10	14	351
600	60	30	11	b.d
700	26	20	10	b.d

Przykład 9

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano sporządzając zawiesinę nanokapsulek węglowych o masie 1 g w 500 ml wodno-acetonowego roztworu sacharozy o stężeniu 20 g/L, do której dodano higroskopijny czynnik aktywujący w postaci 40 g ZnCl₂, co stanowi czterokrotność masy użytego prekursora. Następnie całość poddano 30 min sonikacji. Impregnat wysuszono w temperaturze 120°C, uzyskany materiał przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w stalowej retortce do zastosowania w wysokotemperaturowym piecu komorowym. Etap karbonizacji wykonano jak w przykładzie 1 w temperaturze 800°C. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Otrzymano magnetyczny adsorbent z wydajnością 28% wykazujący względem fenolu pojemność sorpcyjną na poziomie 140 mg/g. Materiał zawiera 4,3% masowych żelaza a jego powierzchnia właściwa sięga 997 m²/g.

Przykład 10

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano jak w przykładzie 9 z tą różnicą, że w różnych wariantach dodano 2 g i 3 g nanokapsulek węglowych oraz po 30 g ZnCl₂ co stanowi trzykrotność masy użytego prekursora. Etap karbonizacji wykonano jak w przykładzie 1 w temperaturze 700°C. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Wyniki przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze sacharozy aktywowane trzykrotnym nadmiarem ZnCl₂ podczas karbonizacji w 700°C.

zaw. kapsulek w impregnacie [% wag.]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
16,6	33	80	8,3	906
23	35	87	13	839

Przykład 11

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano jak w przykładzie 9 z tą różnicą, że zastosowano glukozę, a w różnych wariantach dodano 1 g i 3 g nanokapsulek węglowych oraz odpowiednio 30 g ZnCl₂ co stanowi trzykrotność masy użytego prekursora. Etap karbonizacji wykonano jak w przykładzie 10. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Wyniki przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Wyniki badań adsorpcyjnych i parametry fizykochemiczne magnetycznego adsorbentu. Nanokapsułki węglowe w roztworze glukozy aktywowane trzykrotnym nadmiarem ZnCl₂ podczas karbonizacji w 700°C.

zaw. kapsulek w impregnacie [% wag.]	wydajność całkowita [%]	pojemność sorpcyjna względem fenolu [mg/g]	zawartość żelaza w kompozycie [% wag.]	powierzchnia właściwa [m ² /g]
9	31	65	13	1370
23	35	78	11,5	1814

Przykład 12

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat sporządzono przygotowując 10 g pociętego, odpadowego poli(tereftalanu etylenu), który rozpuszczono w 50 g mieszaniny fenol/1,1,2,2-tetrachloroetan o stosunku masowym 3 : 2 w temperaturze ok. 60°C. Do powstałego lepkiego roztworu dodano magnetyczne nanokapsułki węglowe w ilości 1 g oraz higroskopijny czynnik aktywujący w postaci 30 g ZnCl₂. Całość mieszało za pomocą mieszadła magnetycznego. Im-

pregnat po wystudzeniu przeniesiono do tygla ceramicznego. Etap karbonizacji wykonano jak w przykładzie 10. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Otrzymano magnetyczny adsorbent z 40% wydajnością wykazujący względem fenolu pojemność sorpcyjną na poziomie 125 mg/g. Materiał zawiera 18,2% masowych żelaza a jego powierzchnia właściwa sięga 950 m²/g.

Przykład 13

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano sporządzając zawiesinę nanokapsulek węglowych o masie 1 g w 500 ml wodno-acetonowego roztworu sacharozy o stężeniu 20 g/L, którą poddano 30 min sonikacji. Impregnat wysuszono w temperaturze 100°C, do 8 g tak przygotowanego materiału dodano 3,85 ml 85% roztworu kwasu ortofosforowego (V) co pozwoliło uzyskać stosunek masowy czynnik aktywujący/sacharoza wynoszący 0,9/1, po czym całość wysuszono w temperaturze 60°C. Impregnat przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w stalowej retorcie do zastosowania w wysokotemperaturowym piecu komorowym. Impregnat karbonizowano przez 0,5 h w atmosferze argonu (2000 ml/min) w temperaturze 500°C, przy czym temperatura wzrastała z prędkością 5°C/min. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Otrzymano magnetyczny adsorbent z 31% wydajnością wykazujący względem fenolu pojemność sorpcyjną na poziomie 55 mg/g. Materiał zawiera 12,5% masowych żelaza a jego powierzchnia właściwa sięga 1055 m²/g.

Przykład 14

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano sporządzając zawiesinę nanokapsulek węglowych o masie 1 g w 500 ml wodno-acetonowego roztworu sacharozy o stężeniu 20 g/L, którą poddano 30 min sonikacji. Tak przygotowany impregnat wysuszono w temperaturze 100°C, uzyskany materiał przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w stalowej retorcie do zastosowania w wysokotemperaturowym piecu komorowym. Impregnat karbonizowano przez 1 h w temperaturze 600°C przy czym temperatura wzrastała z prędkością 5°C/min. Po ostudzeniu pieca do temperatury pokojowej materiał wyciągnięto z tygla, utarto i umieszczono w rurze kwarcowej do zastosowania w wysokotemperaturowym piecu rurowym. Aktywację karbonizatu rozpoczęto po rozgrzaniu pieca do temperatury 850°C z prędkością 10°C/min i włączeniu przepływu azotu nasyconego parą wodną, proces prowadzono przez 2 h. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Otrzymano magnetyczny adsorbent z 6% wydajnością wykazujący względem fenolu pojemność sorpcyjną na poziomie 36 mg/g. Materiał zawiera 2,8% masowych żelaza a jego powierzchnia właściwa sięga 265 m²/g.

Przykład 15

Magnetyczne nanokapsułki węglowe zastosowano bez oczyszczania. Impregnat przygotowano sporządzając zawiesinę nanokapsulek węglowych w ilość 0,5 g lub 2,5 g w roztworze 1,4 g rezorcyny, 2,4 ml furfuralu, 13 ml metanolu i 13 ml wody, którą poddano sonikacji i zakwaszono 1 ml 36% roztworu kwasu solnego. Sonikację kontynuowano do całkowitego zżelowania układu. Impregnat żelu organicznego i nanokapsulek węglowych poddano 2 h karbonizacji w temperaturze 800°C, przy czym temperatura wzrastała z szybkością 3°C/min. Oczyszczenie produktu przeprowadzono po ostudzeniu pieca, próbkę wyciągnięto i wypłukano wodą, etanolem i acetonem do uzyskania przezroczystego przesączu. Otrzymano magnetyczne adsorbenty węglowe o masowej zawartości żelaza 12,3% oraz 27,1% i pojemnością sorpcyjną względem fenolu wynoszącą odpowiednio 90 mg/g i 60 mg/g.

Przykład 16

Magnetyczne nanokapsułki węglowe poddano oczyszczaniu z nadmiarowego, niezakapsułkowanego żelaza poprzez 5 h gotowanie w 3 M roztworze HCl. Oczyszczony produkt wypłukano wodą destylowaną oraz wysuszono. Impregnat przygotowano sporządzając zawiesinę nanokapsulek węglowych w ilość 0,5 g lub 2,5 g w roztworze 1,4 g rezorcyny, 2,4 ml furfuralu, 13 ml metanolu i 13 ml wody, którą poddano sonikacji i zakwaszono 1 ml 36% roztworu kwasu solnego. Sonikację kontynuowano do całkowitego zżelowania układu. Żel organiczny zaimpregnowano czterokrotnym lub dwukrotnym masowym nadmiarem KOH, po czym tak przygotowany materiał poddano 1 h karbonizacji w temperaturze 700°C w celu jego chemicznej aktywacji. Kompozyt oczyszczono poprzez płukanie etanolem i wodą. Otrzymane adsorbenty o masowej zawartości żelaza odpowiednio 5,9% i 16,4% wykazują pojemności sorpcyjne względem fenolu na poziomie odpowiednio 120 mg/g i 110 mg/g.

Przykład 17

Magnetyczne nanokapsułki węglowe poddano oczyszczaniu jak w przykładzie 16. Impregnat przygotowany jak w przykładzie 15. Impregnat poddano karbonizacji jak w przykładzie 15 z tą różnicą, że przeprowadzono 3 próby w temperaturach 600°C, 800°C, oraz 1000°C. Etap oczyszczania produktu wykonano jak w przykładzie 1. Otrzymane adsorbenty o masowej zawartości żelaza odpowiednio 9,7%, 12,3%, 10,1% wykazują pojemności sorpcyjne względem fenolu na poziomie odpowiednio 90 mg/g, 90 mg/g, 100 mg/g.

Przykład 18

Magnetyczne nanokapsułki węglowe poddano oczyszczaniu jak w przykładzie 16. Impregnat przygotowany sporządzając mieszaninę 1,5 g rezorcyny, 3 g 2-tiofenokarboaldehydu oraz 0,24 g lub 1,9 g nanokapsulek węglowych w 30 ml metanolu. Roztwór mieszało w temperaturze 60°C zakwaszając go 1,5 ml 35% roztworu HCl. Powstały po 25 min żel pozostawiono na 24 h w 65°C w celu jego usieciowania, po tym czasie kompozyt wysuszono w 75°C. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Wyniki badań nad adsorpcją jonów przez adsorbent magnetyczny. Nanokapsułki węglowe w roztworze rezorcyny i 2-tiofenokarboaldehydu w metanolu.

zawartość kapsulek w impregnacji [% wag.]	pojemność sorpcyjna względem jonów Fe ³⁺ [mg/g]	pojemność sorpcyjna względem jonów Cu ²⁺ [mg/g]
5	110	27
30	27	12

Przykład 19

Produkt otrzymany jak w przykładzie 18 poddano sulfonowaniu poprzez sporządzenie zawiesiny 2 g kompozytu w 50 ml 1,2-dichloroetanu, do której dodano mieszaninę 50 ml 1,2-dichloroetanu, 12 ml 95% kwasu siarkowego i 12 ml bezwodnika octowego. Reakcję prowadzono przez 4 h w 60°C z mieszaniem magnetycznym. Po zakończeniu reakcji, materiał odsączono, wypłukano etanolem oraz wodą do osiągnięcia obojętnego odczynu przesącza, po czym wysuszono w 60°C. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Wyniki badań nad adsorpcją jonów przez adsorbent magnetyczny. Nanokapsułki węglowe w roztworze rezorcyny i 2-tiofenokarboaldehydu w metanolu. Materiał sulfonowany.

zawartość kapsulek w impregnacji [% wag.]	pojemność sorpcyjna wzgl. jonów Fe ³⁺ [mg/g]	pojemność sorpcyjna wzgl. jonów Cu ²⁺ [mg/g]	pojemność sorpcyjna wzgl. jonów Cu ²⁺ [mg/g]
5	190	52	50
30	92	40	90

Przykład 20

Magnetyczne nanokapsułki węglowe poddano oczyszczaniu jak w przykładzie 16, impregnat przygotowany sporządzając mieszaninę 1,45 g kwasu 1,4-dihydroksybenzoesowego, 0,65 g K₂CO₃ oraz 0,15 g lub 1,5 g nanokapsulek węglowych w 30 ml wody, którą poddano sonikacji. Po 10 minutach dodano 3,45 ml formaliny i 1 g K₂CO₃ kontynuując sonikację przez kolejne 10 min. Nagrzewającą się podczas żelowania mieszaninę schłodzono wodą. Powstały produkt pozostawiono na 48 h w 75°C w celu usieciowania polimeru, po czym wypłukano wodą, 0,5 M roztworem kwasu solnego i po raz kolejny wodą, a następnie wysuszono liofilizacyjnie. Otrzymano magnetyczne adsorbenty organiczne o masowej zawartości kapsulek 5% i 35% wykazujące pojemności sorpcyjne względem Jonów Co²⁺ na poziomie odpowiednio 13 mg/g i 5 mg/g.

Przykład 21

Magnetyczne nanokapsułki węglowe poddano oczyszczaniu jak w przykładzie 16. Impregnat przygotowany sporządzając mieszaninę 20 ml wody, 10 ml 10% roztworu alkoholu poliwinylowego oraz 10 ml 1% roztworu dodecylosiarczanu sodu, w którym umieszczono 250 mg lub 500 mg, lub 1000 mg nanokapsulek węglowych. Zawiesinę podgrzano do temperatury 70°C mieszając mechanicznie. Do mieszaniny zawiesiny dodano mieszaninę 4 ml styrenu, 1 ml diwinylobenzenu oraz 150 mg nadtlenu benzoilu po czym całość utrzymywano w temperaturze 70°C przez cztery godziny. Produkt odsączono, wypłukano etanolem i wodą po czym wysuszono przez 12 h w temperaturze 60°C.

Przykład 22

Produkt otrzymany jak w przykładzie 21 poddano sulfonowaniu poprzez sporządzenie zawiesiny 2 g kompozytu w 50 ml 1,2-dichloroetanu, do której dodano mieszaninę 50 ml 1,2-dichloroetanu, 12 ml 95% kwasu siarkowego i 12 ml bezwodnika octowego. Reakcję prowadzono przez 4 h w 60°C z mieszaniem magnetycznym. Po zakończeniu reakcji, materiał odsączono, wypłukano etanolem oraz wodą do osiągnięcia obojętnego odczynu przesącza, po czym wysuszono w 60°C. W zależności od zawartości kapsułek w wyjściowej mieszaninie materiały wykazują następujące pojemności sorpcyjne względem jonów Fe^{3+} : 250 mg kapsułek: 22 mg/g, 500 mg kapsułek: 27 mg/g, 1000 mg kapsułek: 65 mg/g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mobilnych magnetycznych adsorbentów kompozytowych, polegający na pokryciu wypełniacza magnetycznego porowatą powłoką węglową o właściwościach adsorpcyjnych, otrzymywaną poprzez pokrycie wypełniacza magnetycznego prekursorem węglowym i jego następczą karbonizację, **znamienny tym**, że wypełniacz magnetyczny w postaci wytworzonych uprzednio magnetycznych nanokapsułek węglowych impregnuje się prekursorem węglowym lub prekursorem polimerowym, przy czym jako prekursor węglowy stosuje węglowodory, korzystnie sacharozę, glukozę, poli(tereftalan etylenu), kserożel rezorcynowo-fururalowy, a w przypadku zastosowania kserożelu jako prekursora węglowego nanokapsułki dodaje się do mieszaniny monomerów po czym układ poddawany jest żelowaniu, alternatywnie, jako prekursor polimerowy stosuje materiał polimerowy, korzystnie styren, diwinylobenzen, kwas dihydroksybenzoesowy, formaldehyd, rezorcynę, furfural, 2-tiofenokarboaldehyd, przy czym nanokapsułki węglowe dodaje się do mieszaniny monomerów, po czym układ poddawany jest polimeryzacji lub żelowaniu, z wytworzeniem porowatej matrycy organicznej w postaci następujących kopolimerów i kserożeli: styren/diwinylobenzen, kwas dihydroksybenzoesowy/formaldehyd, rezorcyna/furfural, rezorcyna/2-tiofenokarboaldehyd, a następnie otrzymany impregnat poddaje sonikacji, po czym tak otrzymany impregnat miesza się z trawiącym czynnikiem aktywującym, korzystnie wodorotlenkiem potasu, lub higroskopijnym czynnikiem aktywującym, korzystnie chlorkiem cynku lub kwasem fosforowym(V), przy czym podczas aktywacji wodorotlenkiem potasu stosunek mas czynnika aktywującego do węgla powstającego podczas karbonizacji impregnatu zawiera się w zakresie od 1 : 1 do 4 : 1, podczas aktywacji chlorkiem cynku stosunek masy czynnika aktywującego do masy prekursora zastosowanego do sporządzenia impregnatu zawiera się w zakresie od 1 : 1 do 4 : 1, a podczas aktywacji kwasem ortofosforowym (V) stosunek masy kwasu do masy prekursora zastosowanego do sporządzenia impregnatu zawiera się w zakresie od 0,8 : 1 do 1 : 1, a następnie otrzymaną mieszaninę poddaje się procesowi jednoczesnej karbonizacji i aktywacji, lub poddaje się procesowi polimeryzacji, a następnie oczyszcza się i ewentualnie poddaje sulfonowaniu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się magnetyczne nanokapsułki o średnicy 5–200 nm węglowe otrzymywane metodą wyładowania elektrołukowego z wykorzystaniem żelaza, kobaltu, niklu i ich stopów jako fazy magnetycznej poddane oczyszczaniu ze słabo zakapsułkowanej fazy magnetycznej na drodze gotowania w wodnym roztworze kwasu solnego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawartość magnetycznych nanokapsułek węglowych w impregnacie zawiera się w zakresie 5–80%, korzystnie 9–75%.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jednoczesną karbonizację i aktywację impregnatu prowadzi się w atmosferze argonu lub azotu w zakresie temperatur 500–850°C, korzystnie 600°C, w czasie 1–3 godzin, a otrzymany materiał oczyszczany jest na drodze gotowania w wodnym roztworze kwasu solnego o stężeniu w zakresie 0,5–3 mol/l.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytworzony kompozytowy adsorbent organiczny poddawany jest powierzchniowemu sulfonowaniu mieszaniną kwasu siarkowego (VI) i bezwodnika octowego.

Rysunki

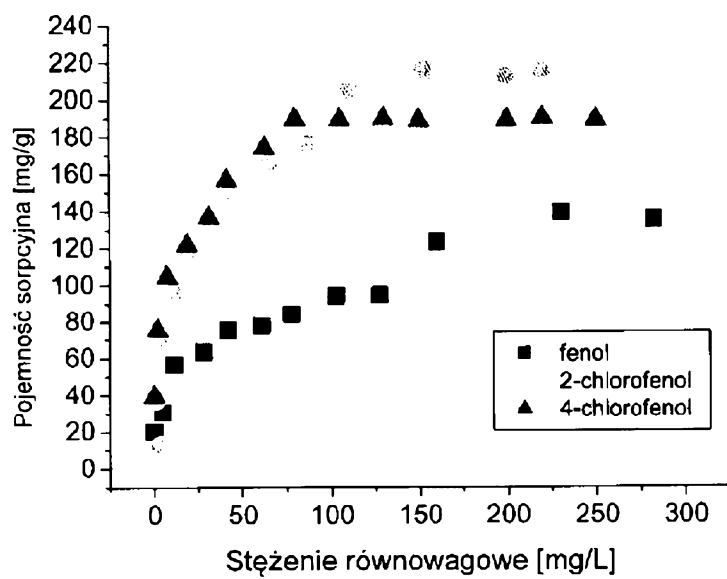


Fig. 1

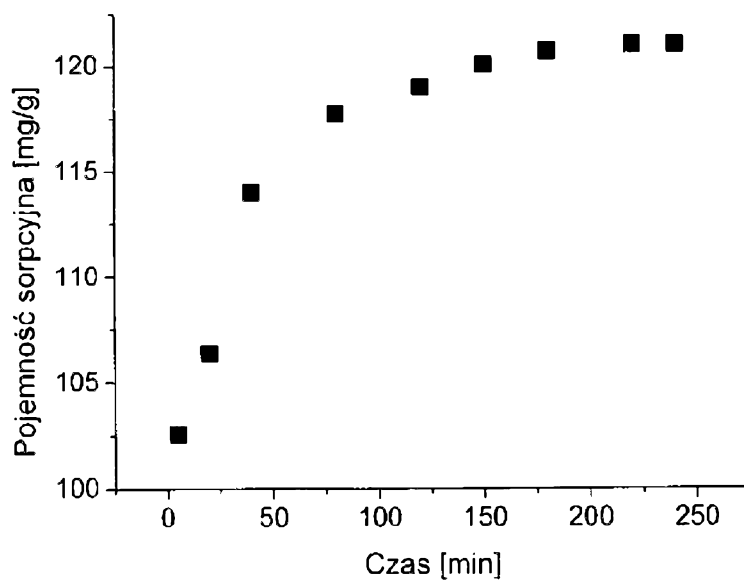


Fig. 2

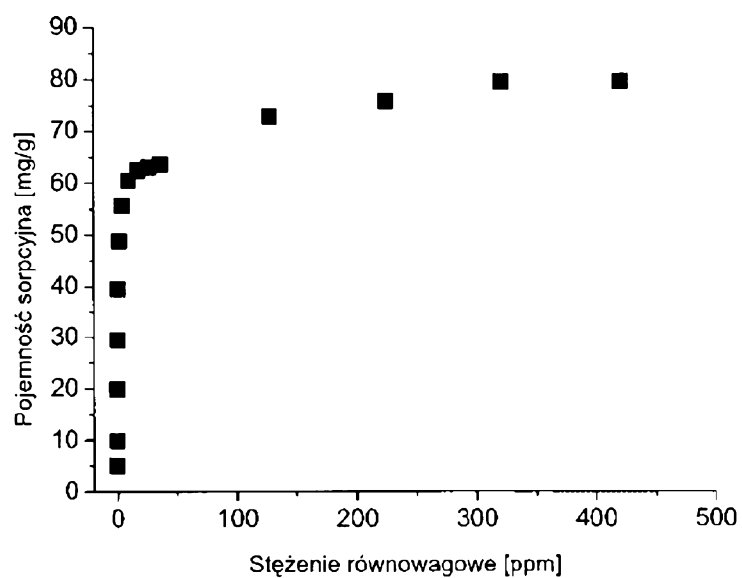


Fig. 3

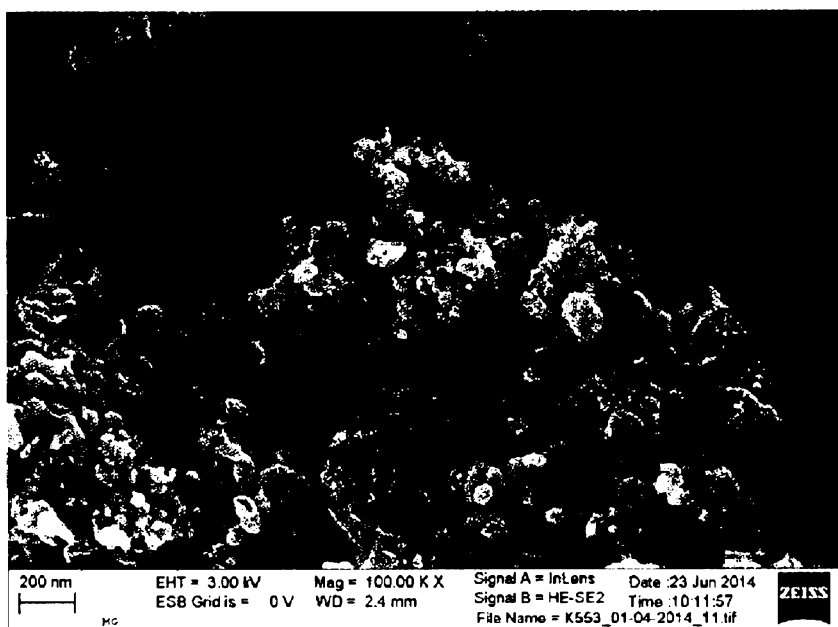


Fig. 4