

# 新型吸附剂——球形碳化树脂的研究 II\*

何炳林 于燕生 钱庭宝 王补森  
(南开大学化学系)

## 摘 要

高温下直接裂解苯乙烯-二乙烯苯共聚物小球时,因热分解而得不到球形碳化树脂。用浓硫酸处理后,树脂内磺酸基与邻近苯环发生了脱水反应,形成稳定的砷基,从而提高了树脂耐热性,裂解后得到球形碳化树脂。

高温下,微量氧、水蒸汽等被碳化树脂吸附后,使树脂发生活化作用,将一部分闭孔打开,增加树脂的毛细孔,改变了它的孔结构。

前报研究了4006吸附树脂(南开大学化工厂)裂解后所得产品的物理及化学性质,本文是研究裂解过程中的化学反应和裂解气氛的作用。

### 1. 4006树脂的热处理在裂解过程中的作用

高交联的聚苯乙烯,直接在高温下处理,会热分解而不能成为吸附树脂<sup>[2]</sup>。要在高温处理聚合物小球后仍得球形碳化树脂,必须在裂解前将交联聚苯乙烯进行化学处理,方法有预氧化、氯化 and 用氯磺酸、发烟硫酸或浓硫酸磺化<sup>[2-7]</sup>。

4006树脂经浓硫酸处理后成为4006-170磺化树脂<sup>[9]</sup>。经红外光谱分析,在 $1030\text{cm}^{-1}$ 和 $1170\text{cm}^{-1}$ 两处出现强吸收峰,而且 $1170\text{cm}^{-1}$ 处的峰形较宽,见图1。这说明树脂内部

存在  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}=\text{O}$  基团<sup>[4]</sup>。

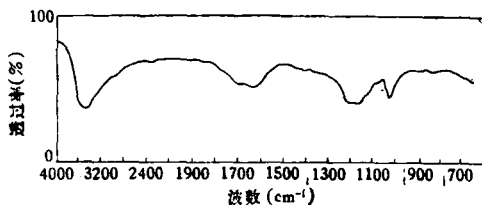


图1 4006-170磺化树脂的红外光谱

由于树脂内存在较稳定的砷基,因而4006-170磺化树脂有较高的热稳定性,在较高温度下裂解,不致全部分解挥发。磺化交联聚苯乙烯在高温下形成砷基,使交联度增加,从而提高了树脂的耐热性。在更高的温度下裂解树脂,其内部的磺酸基和砷基会完全分

\* 1981年7月27日收到。

解,但在此之前,已发生了脱氢反应,提高了分子间交联度,能耐更高的裂解温度而保持球形不致于全部挥发。

将裂解尾气先通入一品红溶液中,一品红溶液退色,说明尾气中有二氧化硫;后将尾气通入醋酸铅溶液中产生黑褐色沉淀,说明尾气中有硫化氢;再将尾气通入氯化钡溶液中产生白色沉淀,该沉淀不溶于盐酸,说明尾气中有三氧化硫。在裂解过程中,裂解管尾端出现黄色固体,能升华,说明有元素硫生成。在裂解前,树脂中的硫均为六价;裂解后的硫是低价,说明裂解过程中发生了脱氢反应。

用差热分析研究 4006-170 磺化树脂(见图 2), DTA 谱图上分别在 470°C、689°C 处出现两个吸热峰。将图 2 与表 1 相对照,知第一个吸热峰是树脂中磺酸基大量分解而产生的;第二个吸热峰是由于骨架结构发生较大变化所致<sup>[4,8]</sup>。4006-170 磺化树脂在裂解前强酸交换量为 3.08 meq/g,表 1 中 316°C 裂解产品的交换量为 0.21 meq/g,这表明 316°C 裂解时 4006-170 磺化树脂中大多数磺酸基被破坏了。但图 2 中 470°C 的吸收峰,是裂解产品在裂解温度下裂解半小时的结果;而差热分析是在 5°C/min 的速度连续升温至 900°C 测出的结果。另外,在树脂高温加热过程中一部分磺酸基因失水而产生砒基。

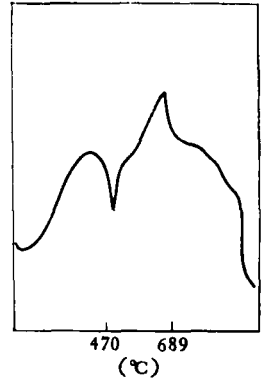


图 2 4006-170 磺化树脂  
差热谱图

样重: 46.1g; 纸速: 2mm/  
min; 参比数: 三氧化二铝; 升  
温速度: 5°C/min。

表 1 裂解产品强酸交换量

裂解温度(°C)	316	388	441	555	655	752	803
交换量 (meq/g)	0.21	0.11	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01

表 2 热处理程度对产品比表面的影响

裂解温度 (°C)	388	555	655	750-752	802-804	960	1000
比表面 (M <sup>2</sup> /g)							
热处理完全 4006-170	354	431	325	431	393	210	165
热处理不完全 4006-120	39	29	23	41	27	0	0

表 2 裂解方式是在高纯氮保护下裂解,比表面用 BET 法测定。

热处理不完全的 4006-120 磺化树脂(南开大学化工厂)测定交换量为 2.88 meq/g,与 4006-170 磺化树脂的 3.08 meq/g 接近。且红外光谱图与差热分析谱图亦相似。但裂解结果却相差很大。热处理不完全的 4006-120 磺化树脂,高温下骨架收缩较剧烈,产品粒径明显减小,比表面很低,这可能是由于骨架剧烈收缩破坏了孔结构的结果(见表 2)。

## 2. 氧的存在对裂解过程及碳化球的物性、吸附性的影响

实验证明,若裂解过程不用氮气保护,完全暴露在空气中裂解,则得到吸附性能不良

好的碳化球,而且在高温发生剧烈氧化,最后完全氧化变成灰分.然而氧的存在也并不完全起破坏作用,只要在一定的温度下存在适量的氧,会促使碳化球的结构向着有利于吸附肌酸酐和尿酸的方面发展.

在裂解管直接通大气的管式炉中,虽有高纯氮在吹扫原料,仍有氧从敞开的端部进入裂解体系(氧来自空气),因此整个过程发生了碳化和活化<sup>[1]</sup>.氧为活化气进入碳化料内,与碳化料中的活性点接触并发生氧化,将封闭孔打开.本文结果表明,活化作用不仅促使毛细孔增加,而且使 36 Å 以上的孔分布发生变化.

为了研究氧对裂解过程中的作用和对产品的物理和吸附性能的影响,将 4006-170 碳化树脂在高纯氮保护并隔绝空气下加热裂解,其结果列于表 3.

表 3 隔绝空气裂解产品的物理和吸附性能

数值 性能	裂解温度 (°C)		335	388	555	655	750	802	960	1000
	比表面 (M <sup>2</sup> /g)	329	354	431	325	431	393	210	165	
表观密度 (g/ml)	0.92	0.90	0.96	1.06	0.93	0.90	0.99	1.78		
骨架密度 (g/ml)	1.29	1.36	1.48	1.64	1.36	1.54	1.49	1.48		
孔隙率 (g/ml)	28	33	35	36	32	42	34	37		
肌酸酐吸附率 (%)	—	—	—	—	86.6	79.4	83.5	91.1		

从前报<sup>[1]</sup>已知裂解管直接通大气的裂解产品的物性和吸附性能.表明裂解温度在 655°C 以上则碳化球的物理性质和吸附性能都有较大幅度的变化,因此推断,只有在足够高的温度下才能发生活化作用.因此,可以设想隔绝空气裂解后的碳化球,若在 750—960°C 通入活化气,裂解体系中的碳化球便与活化气作用,发生活化过程,从而改变孔结构,提高肌酸酐的吸附率.表 4 的数据证实了这个设想的正确性.

表 4 隔绝空气裂解所得产品活化前后性能比较

裂解温度 (°C)		750	802	960	椰壳碳	日本 BAC-Mu
比表面 (BET) (M <sup>2</sup> /g)	活化前	431	393	210	—	1294
	活化后	672	705	1175		
肌酸酐 吸附率 (%)	活化前	86.6	79.4	83.5	98.0	98.7
	活化后	98.6	98.1	99.6		

由表 4 可知活化后的性能与椰壳碳、日本 BAC-Mu 球相同.

活化作用不仅使毛细孔数量增加,而且使 36 Å 以上的孔向 170 Å 集中,孔容增大(见图 3,4).在 750°C、802°C、960°C 温度下隔绝空气裂解,活化前后孔径分布变化相似.

### 3. 碳化球中氧的存在形式

文献<sup>[4]</sup>曾推测在很高温度下裂解时,碳化球中的氧是以醚键结构存在.在 655—960°C 下用两端直接通大气的裂解管进行裂解时,所得裂解产品中的氧含量维持在 10% 左右<sup>[2]</sup>,不再发生变化.可认为氧以稳定的形式存在了.醚键结构很容易被氢碘酸破坏,生

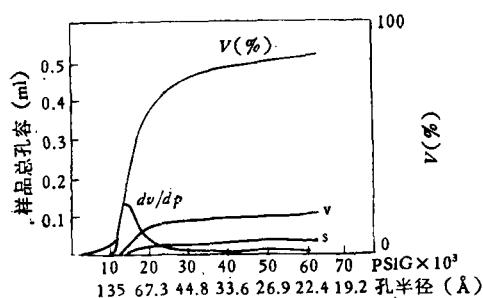


图3 750°C 隔绝空气裂解产品孔径分布  
平均孔径 140.6 Å  
由图计算出平均孔容 0.283 ml/g

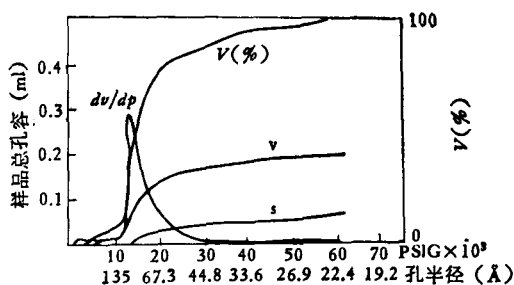


图4 750°C 隔绝空气裂解后水蒸汽活化产品孔径分布  
平均孔径 142.6 Å  
由图计算出平均孔容 0.468 ml/g

成碘化物。为了验证本实验所得碳化球产品中是否有醚键存在,进行如下实验。

用两端直接通大气的裂解管裂解碳化料,将所得碳化球产品研成粉末,以 0.3N 的氢碘酸溶液(已预先除去碘)与之反应,煮沸迴流 5 小时后,再用蒸馏水充分洗涤至洗出液不使 0.1 N 硝酸银溶液出现浑浊为止,测定产品的碘含量(表 5)。

表 5 碳化产品与氢碘酸反应之后的碘含量

裂解温度 (°C)	652	752	803	960
碘含量 wt (%)	8.60	6.39	6.26	6.36

由表 5 可知碳化球产品中确实存在醚键结构。

### 参 考 文 献

- [1] Howard, G. J., Szynaka, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2633 (1975).
- [2] Winslow, F. H., et al., *J. Polym. Sci.*, **16**, 101 (1955).
- [3] 日本公开, **50**, 088(1978).
- [4] 川角 正ハウ, 日本化学会誌, **3**, 403(1979).
- [5] *U. S. Pat.*, **4**, 064, 043 (1977).
- [6] *U. S. Pat.*, **4**, 064, 042 (1977).
- [7] *Ger. Offen.*, 2,500,307 (1975).
- [8] 大谷 衫郎, 工業化学雜誌(日), **61**, 1324(1958).
- [9] 何炳林等, 待发表。
- [10] Vogel, H. A., *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 2035 (1970).
- [11] 北川浩, 日本公害资料研究所报告, **1979**(12), 2.
- [12] Амшарова, Р. Б., Ергожин, Е. Е., *Высокомолекуляр. Соед.*, **A21**, 809(1979).

## INVESTIGATION OF A NEW TYPE OF ADSORBENT — SPHERICAL CARBONACEOUS ADSORBENT (II)

He Binglin, Yu Yansheng, Qian Tingbao and Wang Busen

*(Department of Chemistry, Nankai University)*

### ABSTRACT

Under high temperature, dehydration occurs between the sulfonyl group of Resin 4006—170 and the benzene ring resulting in the formation of sulfone groups which are more stable toward heat than that of Resin 4006.

At higher temperature, a trace of reactive gases, such as oxygen, water vapor, etc. is adsorbed by and reacts with the carbonaceous adsorbent at the active point C\* to produce CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. As a result of this, the closed pores become open, and the surface area and porosity of the carbonaceous adsorbent are increased gradually. Therefore, the activation process increases the rate and efficiency of the adsorption.