

新型吸附剂——球形碳化树脂的研究 I.*

何炳林 王补森 于燕生 宗建超 郭贤权
史作清 斐光文 钱庭宝 李春荣 宋福云

(南开大学化学系)

摘 要

苯乙烯-二乙烯苯共聚物小球经浓硫酸处理后进行高温裂解,得到球形碳化树脂。测定球形碳化树脂的诸物理性质及其对肌酸酐、尿酸的吸附性能,并研究物理性质与吸附性能间的关系。裂解产品比表面可达 $800\text{M}^2/\text{g}$ 以上,对肌酸酐和尿酸的吸附率可达 98% 以上。

活性碳虽然具有丰富的微孔结构和优良的吸附性能,但是它存在着机械强度低劣、孔径分布难以控制、不易解吸等缺点、从使用角度来看,球形吸附剂可以与被处理的气体或液体均匀接触,气体和液体通过球形吸附剂层时阻力小。与其它形状相比,不易掉屑而污染被处理物、但是活性碳经球形造粒后,吸附性能显著下降,机械强度也不够理想。

为了克服活性碳的上述缺点,国外五十年代初便研究了许多合成材料的碳化^[1-11]。六十年代末以来,以消除环境污染为背景,随着活性碳用量的增加,碳化树脂的研究才蓬勃开展起来。其中,采用球形大孔吸附树脂为原料,制备出球形碳质吸附剂特别引人注目^[12-18]。

本文是采用聚苯乙烯-二乙烯苯球形大孔树脂制备出球形碳化吸附树脂并研究它的物理性质及其对肌酸酐和尿酸的吸附性能。

实 验 部 分

以 1, 2-二氯乙烷为溶胀剂,将聚苯乙烯-二乙烯苯球形大孔树脂(南开大学化工厂 4006 树脂)用浓硫酸处理后,得到磺化树脂(即 4006-170 磺化树脂)。再将该树脂放在管式炉中裂解,裂解管直接通大气,高纯氮直接吹扫保护物料。4006-170 磺化树脂物性见表 1。

一、碳化产品物理性质

1. 比表面 (B. E. T.) (升温速度用电压控制)

表 1 4006-170 磺化树脂的物理性质

物理性质	比表面 B. E. T. (M^2/g)	表观密度 (g/ml)	骨架密度 (g/ml)	堆密度 (g/ml)	孔隙率 (%)	甲苯中 溶胀度 (%)	交换量 (meq/g)	灰分 (%)	外 观
数 值	87.5	1.36	1.41	0.35	3.92	4	3.08	2	黑色光泽球状

* 1981年7月27日收到。

表 2 裂解产品的比表面数据表

比表面 (M^2/g) 升温电压 (v) 温度($^{\circ}C$)	220	180	140	110
316	451			
319		236	361	218
338	513	337		
431			332	378
440	571			
520			456	416
527				430
528		403		
555	619			
593			492	450
598		455	493	
624		556		
655	506			
703		542		
752	640		617	628
804	783	684	620	全部灰化
960	825	全部灰化	全部灰化	
960—1000	全部灰化*			

* 全部灰化指原料碳成份全部被氧化

从表 2 看出, 比表面随着裂解温度的升高而增加, 而且快速升温裂解效果更好, 也提高上限温度。以下诸产品的物理性质均采用 220V 升温电压裂解结果。如图 1 所示, 裂解温度在 550 $^{\circ}C$ 以下时, 温度升高, 裂解度增加, 新的孔隙不断形成, 比表面由 88 M^2/g 增加到 619 M^2/g 。当温度升至 655 $^{\circ}C$ 时, 比表面下降, 说明产物的孔合并所致。655 $^{\circ}C$ 以上时, 提高裂解温度, 微孔不断增加, 比表面数值又迅速增加。

2. 孔径分布

裂解产品的孔径分布均用压汞仪测量的。图 2 表示从 36 $\text{\AA}$ 以上产物的孔径分布与裂解温度的关系。

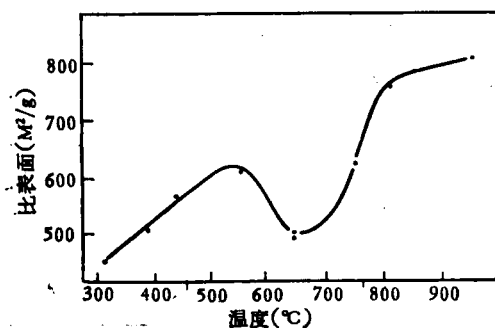
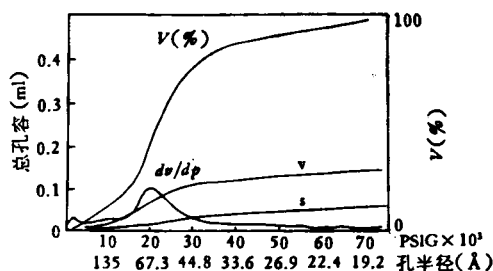


图 1 裂解温度与产品比表面的关系

图 2 316 $^{\circ}C$ 裂解产品的孔径分布

样重: 0.4240g; 平均孔径: 126 $\text{\AA}$; 孔径范围:
56—358 $\text{\AA}$; 平均孔容: 0.263ml/g

当裂解温度在 316—555℃ 时(图 2),孔径分布在 140 Å 附近,峰形平缓.当温度在 655—960℃ 时,所得诸产品的孔径分布见图 3,孔径分布在 160—170 Å 时,峰形尖锐.

微孔结构虽不能直接地反映在以上的孔径分布图上,但是从氮吸附色谱法(B. E. T.)与压汞仪法对同一裂解产品所测得的比表面数值的差别,可间接地推断出微孔结构的量多少.因氮吸附色谱法测得的比表面数值是包括微孔部分,而压汞仪测出的比表面数值是不包括微孔部分.所以对同一裂解产品用这两种方法所测得的比表面数值相差越大,则反映该裂解产品微孔数量越多,见表 3.

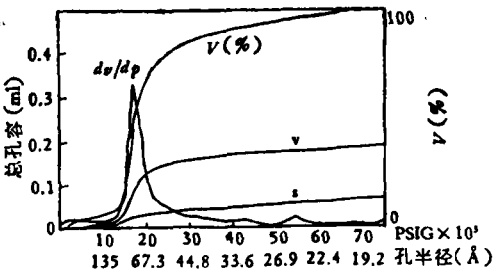


图 3 655℃ 裂解产品的孔径分布
样重: 0.4530g; 平均孔径: 152 Å; 孔径范围: 56—270 Å 平均孔容: 353ml/g

表 3 氮吸附色谱法与压汞仪法的比表面数值比较

裂解温度 (℃)	316	388	440	555	655	752	804	960
B. E. T. 法 (M ² /g)	451	513	571	619	506	640	785	825
压汞仪法 (M ² /g)	98	117	114	106	117	108	117	107
差 值 (M ² /g)	353	396	457	513	389	532	660	718

从表 3 看出,在不同温度下裂解所得产品都有一定数量的微孔结构,在 752—960℃ 时的裂解产品微孔结构最多.

3. 裂解产品的碳、氢、氧含量

表 4 不同裂解温度所得诸产品元素含量 (Wt%)

成分 \ 裂解温度 (℃)	316	388	441	555	655	752	803	960
	71.5	71.4	78.3	78.3	87.3	88.8	86.5	85.5
碳								
氢	3.7	3.8	3.2	3.1	2.4	1.8	2.0	1.9
氧	—	—	—		11.27	10.39	11.53	12.6

从表 4 看出碳氢氧元素的含量随裂解温度改变而产生变化,碳氢含量在 441℃ 和 655℃ 时变化最大. 由碳氢分析值,可得到碳氢原子数比,随裂解温度的变化(图 4)

4. 裂解产品密度

不同裂解温度下裂解所得产品的表观密度、骨架密度随裂解温度的变化而变化,见图 5、6.

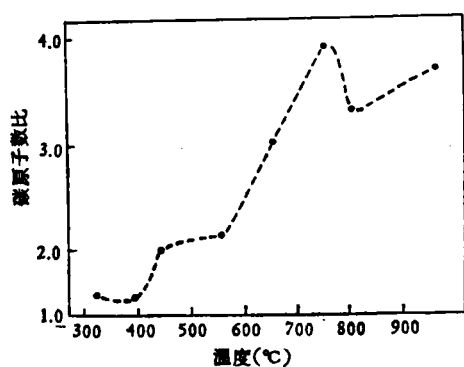


图4 裂解产品中碳原子数比与裂解温度的关系

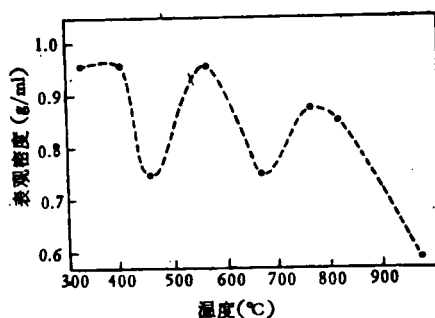


图5 裂解产品的表观密度与裂解温度的关系

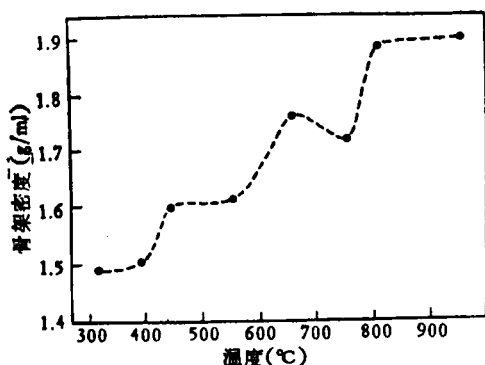


图6 裂解产品骨架密度与裂解温度的关系

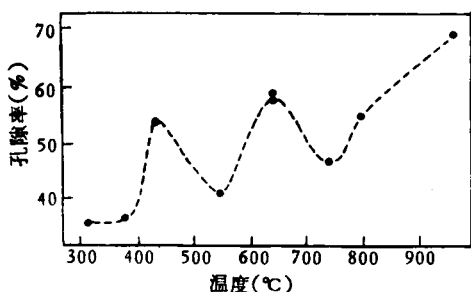


图7 裂解产品孔隙率与裂解温度的关系

从图5、6看出,在裂解过程中,树脂部分被裂解成挥发成分,使骨架密度下降,在高温下同时发生骨架结构致密化,因而又使骨架的密度上升。

5. 孔隙率

高温裂解过程中,部分树脂成分挥发与骨架结构致密化同时发生。前者占优势则孔隙率增大,后者占优势则孔隙率减小。见图7

6. 固体结构

将4006-170磺化树脂、椰子壳活性碳及803℃裂解产品进行X光分析。知裂解产品的固体结构与椰子壳碳相同,均呈现非晶型活性碳的谱图。外国对交联5%的聚苯乙烯-二乙烯苯小球碳化后的树脂做过分析,证明裂解产品中确实存在微晶部分^[3]

7. 机械强度

不同温度下的裂解产品与日本BAC-Mu碳化球(原料及生产过程未知)机械强度对比见表5。

表5 裂解产品机械强度

裂解温度 (℃)	316	388	440	555	655	752	804	960	日 本 BAC-Mu
机械强度 (g/粒)	524	424	733	404	1104	894	1021	729	717

二、碳化产品吸附能性

椰壳碳可以十分有效地吸附血液中的肌酸酐和尿酸,使血液解毒。但因强度差,易掉屑,在血液灌流中碳屑进入血液患者有致死的危险。而且椰壳碳形状不规则,灌流时亦会划伤血细胞。球形碳化树脂可以克服椰壳碳的上述缺点^[12,14-16,19]。

本文采用比色法^[20]对裂解产品吸附肌酸酐和尿酸的性能进行了测定见表 6。

表 6 裂解产品的吸附性能

裂解温度 (°C)	316	388	441	555	655	752	803	960
肌酸酐吸附率 (%)	83.5	86.7	90.0	91.4	97.3	97.3	98.0	99.3
尿酸吸附率 (%)	66.7	78.7	88.0	92.0	98.0	98.3	98.2	98.3

(肌酸酐原液浓度为 320r; 尿酸原液浓度为 395r; 吸附 1h; 碳球为 1g)

由表 6 可知,比表面和孔隙率的增加有利于碳化树脂对肌酸酐和尿酸的吸附,但似乎不是决定因素。似与孔径分布有密切的关系。本文采用的数值不是吸附平衡值,因此大孔部分的作用就明显地表现出来。大孔部分为吸附质进入碳化球内部提供了通道。如果没有这部分通道,即使微孔很多,吸附质因不能很快进入碳化球内部,吸附效率也不会高。表 7 清楚地说明此问题。

表 7 裂解产品吸附性能与物性的关系

编 号	吸附率 和物性	裂解温度 (°C)	孔 隙 率 (%)	比表面 (BET) (M ² /g)	孔 结 构		吸 附 率 (%)	
					微 孔	36 Å 以上孔集 中分布区及量	肌酸酐	尿 酸
第 一 组		441	53	571	不丰富	140 Å 少	90.0	88.0
		655	57	506	不丰富	160 Å 多	97.3	98.0
第 二 组		803	53	782	丰 富	160 Å 多	98.0	98.0
		960	69	824	丰 富	170 Å 多	98.0	98.7

表 7 第一组数据表明,在 441°C 裂解所得产品的比表面和孔隙率与 655°C 的相似,但前者由于微孔不丰富,再加上孔径 36 Å 以上的集中在 140 Å,且这部分孔数量少,在 1 小时吸附时间内,微孔部分不能充分发挥作用。而 655°C 裂解所得产品微孔数量与前者差不多,虽不丰富却也不算少,36 Å 以上的孔集中在 160 Å,且这部分孔数量多,因此肌酸酐和尿酸分子可以顺利通过孔径较大的孔进入碳化球内部,使微孔部分充分发挥作用。国外文献虽然报道吸附尿酸最佳孔径在 10—40 Å^[14],但本文实验表明,仅有一定数量的微孔,没有足够大和足够多的大孔,这样的碳化树脂是不能对肌酸酐和尿酸有优异吸附性能的。

表 7 第二组数据,803°C 下裂解产品与 960°C 数值相比较,比表面及孔隙率虽有较大差别,但微孔都很丰富,并且 160—170 Å 的孔数量较多,故对肌酸酐和尿酸都有优异的吸附性能。

日本 BAC-Mu 碳化球 (BET 比表面 1294 M²/g) 与椰壳碳一样具有丰富的微孔,两

者孔径分布相似(见图 8、9),只是 $36 \text{ \AA}$ 以上微孔,日本 BAC-Mu 集中在 $1076 \text{ \AA}$ 附近,椰壳碳集中在 $358 \text{ \AA}$ 附近。前者对肌酸酐和尿酸的吸附率分别为 99.6% 和 99.8% ,后者分别为 97.7% 和 99.3% 。它们的吸附率与表 6 中 655°C 以上裂解产品相差极小。因此可以说,若有丰富的微孔结构及足够数量 $160 \text{ \AA}$ 以上的孔存在的话,对肌酸酐和尿酸就能表现出优异的吸附性能。

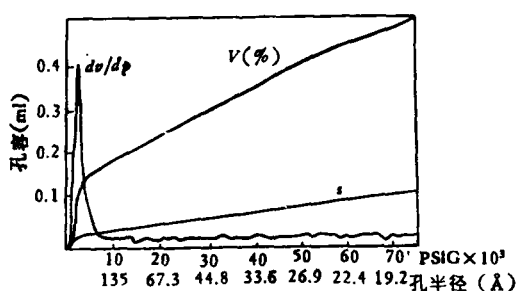


图 8 日本 BAC-Mu 碳球孔径分布

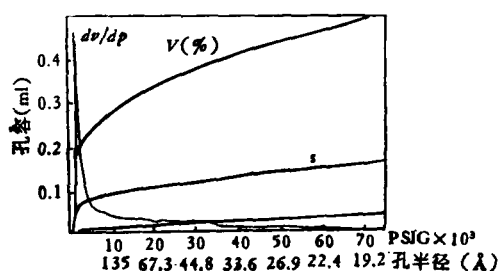


图 9 椰壳碳孔径分布

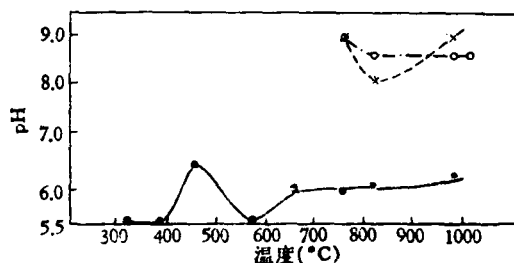


图 10 不同裂解温度产品对吸附原液的影响

- 微量氧存在于裂解体系原液 $\text{pH}=6.5$;
- 无微量氧存在于裂解体系原液 $\text{pH}=7.4$;
- × 无微量氧存在于裂解体系裂解后水蒸汽活化原液 $\text{pH}=7.4$

与不同质材料制成的活性炭一样^[20],碳化树脂因制备工艺条件不同,各种产品用于吸附后可使原液 pH 值升高、降低或不变(图 10)。这可能是由于制备工艺条件不同,碳化树脂表面基团不同而造成的。

参 考 文 献

- [1] 大谷衫郎, 工業化学雜誌(日) **61**, 1234-8 (1958).
- [2] Dacey, J. R., Thomas, D. G., *Trans. Faraday. Soc.*, **50**, 740 (1954).
- [3] 木吉ウ, *Bull. Inst. Chem. Research. Kyoto. Univ.*, **24**, 93 (1951).
- [4] Winslow, F. H. et al., *J. Polym. Sci.*, **16**, 101 (1955); **22**, 315 (1956).
- [5] 太田益司, 井本稔, 工業化学雜誌(日), **54**, 470(1951).
- [6] 井本稔, *ibid.*, **54**, 771 (1951).
- [7] 大谷衫郎, *ibid.*, **61**, 1447 (1958).
- [8] Winkler, D. E., *J. Polym. Sci.*, **35**, 3 (1959).
- [9] 大谷衫郎, 工業化学雜誌(日), **60**, 407(1957).
- [10] Winslow, F. H. et al., *Ind. Carbon and Graphite, Papers Conf., London*, **190** (1957) (Publ. 1958), 190.
- [11] 大谷衫郎, 工業化学雜誌(日), **61**, 1324(1958).
- [12] 日本公开 **50**, 088(1978).
- [13] 川角 正ハウ, 日本化学会誌, **3**, 404(1979).
- [14] *U. S. Pat.*, **4**, 046,043 (1977).
- [15] *U. S. Pat.*, **4**, 046, 042 (1977).
- [16] 日本公开 **48**, 989(1978).
- [17] *Ger. Offen.*, **2**, 104, 657 (1972).
- [18] Schreiba, K. C., *Anal. Chem.*, **21**, 1168 (1949).
- [19] *Ger. Offen.*, **2**, 606, 120 (1976).
- [20] «生物化学与生物化学检验» 中等卫生学校试用教材, 江苏科技出版社, (1980).
- [21] 哈勒斯, J. W. 著, 林秋华译, «活性炭净化», 中国建筑工业出版社, (1980).

INVESTIGATION OF A NEW TYPE OF ADSORBENT — SPHERICAL CARBONACEOUS ADSORBENT I.

He Binglin, Wang Busen, Yu Yansheng, Zong Jianchao, Guo Xianqan,
Shi Zuoqing, Bei Guangwen, Qing Tingbao, Li Chunrong and Son Fuyun

(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

Styrene-divinylbenzene copolymer beads of 40% crosslinking were first sulfonated with concentrated sulphuric acid and then pyrolyzed under nitrogen atmosphere in a cracking furnace. The properties of the carbonaceous adsorbent were correlated with its structures such as the surface area, the distribution of pore diameters, density, strength, etc. The surface area exceeds 800M²/g, and the porosity for the adsorption of creatinine and uric acid is over 98%. The optimum pore diameters of the adsorbent for the adsorption of uric acid are 6—40 Å. Larger diameters (160—170 Å). Facilitate the diffusion of creatinine and uric acid into the pores and be adsorbed therein.