



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103752289 B

(45) 授权公告日 2016.03.09

(21) 申请号 201410036400.8

JP S48-44677 B2, 1973.12.26,

(22) 申请日 2014.01.26

吴宇雄等. 丙烯酸酯系高吸油树脂的合成及性能.《精细石油化工》.2009,第26卷(第1期),第41-44页.

(73) 专利权人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇大学城学园路2号福州大学新区

吴奎等. 聚甲基丙烯酸丁酯-苯乙烯高吸油树脂的制备及其吸油性能研究.《高校化学工程学报》.2013,第27卷(第1期),第76-83页.

(72) 发明人 张卫英 李晓 翁森

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

审查员 朱婧

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

B01J 20/26(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101314624 A, 2008.12.03,

CN 1814632 A, 2006.08.09,

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机溶剂吸收剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机溶剂吸收剂及其制备方法,是将丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、苯乙烯、交联剂和引发剂在具有水和分散剂的环境下,通过悬浮聚合反应制得。本发明的有机溶剂吸收剂具有吸收范围广、吸收倍率高、吸收速度快等优点,而且吸收后表面粘性小并具有一定的凝胶强度,便于回收处理和再生使用,工业适用性好。本发明的有机溶剂吸收剂可重复使用十次以上,解决了传统吸收材料重复使用性差的问题,有效减少了使用后的吸收剂作为废弃物排放而引起的二次污染,同时起到提高资源利用率和节约成本的作用。本发明的有机溶剂吸收剂能够用于工业含溶剂废水的处理以及化工生产中有机溶剂的泄漏与紧急吸收,实用性强,具有广阔的发展前景。

1. 一种有机溶剂吸收剂的制备方法,其特征在于:其包括以下步骤:

1) 在配有温度计、通氮口、回流冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入聚乙烯醇 0.06g、磷酸钙 0.03g 和水 90g,在 50℃下搅拌 40min 使之充分溶解;

2) 将丙烯酸甲酯 18g、甲基丙烯酸丁酯 12g、二乙烯基苯 0.04g 和过氧化氢二异丙苯-四乙烯五胺 0.10g 混合均匀,得到混合液;

3) 控制搅拌器的转速为 300rpm,将步骤 2) 中的混合液滴加到四口烧瓶中,滴加时需不停搅拌,然后在 60℃下反应 4 小时,反应过程中不停搅拌,再在 90℃下熟化 1 小时,过滤得到产物;

4) 将产物用蒸馏水洗涤,50℃下真空干燥 24 小时,得到有机溶剂吸收剂。

2. 根据权利要求 1 所述有机溶剂吸收剂的制备方法,其特征在于:所得有机溶剂吸收剂为球形颗粒。

一种有机溶剂吸收剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机溶剂吸收剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 工业上有机溶剂的种类多达 30000 余种,其基本化学结构为脂肪烃、脂环烃和芳香烃,通过与不同的化学取代基结合后又形成不同类型的有机溶剂,如醇类、醛类、酮类、酯类、醚类、羧酸和胺类等。在工业生产中较为常见的有机溶剂有苯、甲苯、二甲苯、丙酮、甲醛、三氯乙烯、氯仿和四氯化碳等。大多数有机溶剂都是原发性皮肤刺激物,对皮肤、呼吸道粘膜和眼结膜具有不同程度的刺激作用,能引起中枢神经系统的非特异抑制和全身麻醉作用。其中有些有机溶剂可特异性地作用于内脏、血液系统和生殖系统,造成特殊的损害,有的甚至具有致癌性或潜在的致癌作用。

[0003] 随着工业的迅速发展,有机溶剂已广泛应用于化工生产、食品加工、采矿冶金、药物合成等诸多领域,几乎渗透到国民经济和人民生活的各个方面。有机溶剂在生产、运输或者使用过程中,其泄漏或挥发是不可避免的,加上产生的各种废液废气,已经造成严重的环境污染和安全隐患,严重危害人体健康。对有机溶剂的治理和回收已迫在眉睫,研制开发并利用有机溶剂吸收材料是治理有机溶剂污染的一个有效途径。

[0004] 有机溶剂吸收材料主要分成三大类:无机吸收剂、有机天然吸收剂和有机合成吸收剂。无机吸收剂包括沸石、活性炭、珍珠岩、硅藻土、蛭石和粘土等,它们对非极性有机物的吸附量较小。有机天然吸收剂包括麦杆、玉米棒、木质纤维、洋麻和泥炭沼等,其中大部分的吸收倍率都比有机合成吸收剂的吸收倍率高,但其缺点是材料密度大,不易于漂浮,吸收溶剂的同时也吸水。有机合成吸收剂与其他类型的材料相比,具有更好的亲油疏水性和吸收吸附能力,易制备和重复使用,是处理有机溶剂污染的常用材料。

[0005] 目前,各种新型的有机合成吸收剂已见诸报导。与传统吸收材料不同的是,新型有机溶剂吸收剂具有三维交联网状结构,在溶剂中溶胀而不溶解,溶剂被包裹在网络结构中,从而达到吸收、储存的目的,适用于有机溶剂的回收以及有机废水的分离净化处理。如 Jyongsik Jang 等(*Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 77: 914-920)以苯乙烯和丙烯酸长链酯为单体交联共聚合成了吸收材料,该材料对有机溶剂的吸收倍率约为 15g/g。丙烯酸长链酯虽然具有侧链长、亲油性好等优点,但其玻璃化温度低,所合成的材料硬度不高,吸收后易粘结,回收再生不方便。吴奎等(吴奎,褚效中,周守勇, *高校化学工程学报*, 2013, 27: 76-82)以甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯为单体制备了自溶胀型有机溶剂吸收剂,吸收剂的吸收倍率达到 14.12g/g,能够重复吸收多次。该吸收剂虽然表面粘度较小,能够再生重复使用,但依旧存在着吸收倍率不高,吸收速度较慢等不足。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种有机溶剂吸收剂及其制备方法,制备的有机溶剂吸收剂为毫米级球形颗粒,可对有机溶剂进行快速高效吸收,且吸收后材料表面粘性小并具有

一定的凝胶强度,解决了现有吸收材料存在的吸收倍率低、吸收速度慢、吸收后材料粘结不利于处理等问题;且可重复使用十次以上,解决了传统吸收材料重复使用性差的问题,避免了二次污染,同时起到提高资源利用率和节约成本的作用。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种有机溶剂吸收剂,是将丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、苯乙烯、交联剂和引发剂在具有水和分散剂的环境下,通过悬浮聚合反应制得。

[0009] 所述吸收剂的原料组分按重量份计:水 300-900 份,丙烯酸酯类 50-200 份,甲基丙烯酸酯类 0-120 份,苯乙烯 0-200 份,交联剂 0.2-1.0 份,引发剂 0.3-1.5 份,分散剂 0.3-1.0 份。

[0010] 所述丙烯酸酯类为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或几种的组合物。

[0011] 所述甲基丙烯酸酯类为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸月桂酯中的一种或几种的组合物。

[0012] 所述交联剂为乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺、二乙烯基苯中的一种或几种的组合物。

[0013] 所述引发剂为偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化氢二异丙苯-四乙烯五胺中的一种或几种的组合物。

[0014] 所述分散剂为明胶、聚乙烯醇、磷酸钙、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素中的一种或几种的组合物。

[0015] 所述有机溶剂吸收剂为球形颗粒。

[0016] 一种有机溶剂吸收剂的制备方法,包括以下步骤:

[0017] 1) 在配有温度计、通氮口、回流冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入分散剂和水,在 50-80℃ 下搅拌 20-50min 使之充分溶解;

[0018] 2) 将丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、苯乙烯、交联剂和引发剂混合均匀,得到混合液;

[0019] 3) 控制搅拌器的转速为 250-350rpm,将步骤 2) 中的混合液滴加到四口烧瓶中,在 60-85℃ 下反应 4-7 小时,再在 90℃ 下熟化 1 小时,过滤得到产物;

[0020] 4) 将产物用蒸馏水洗涤,50℃ 下真空干燥 24 小时,得到有机溶剂吸收剂。

[0021] 步骤 3) 中混合液必须在搅拌条件下滴加,且反应过程中不能停止搅拌。

[0022] 本发明的显著优点在于:

[0023] (1) 本发明采用悬浮聚合法制备的有机溶剂吸收剂,具有吸收范围广、吸收倍率高、吸收速度快等优点。

[0024] (2) 本发明的吸收剂吸收后,颗粒表面粘性小并具有一定的凝胶强度,便于回收处理和再生使用,工业适用性好。

[0025] (3) 本发明的有机溶剂吸收剂可重复使用十次以上,解决了传统吸收材料重复使用性差的问题,避免了使用后的吸收剂作为废弃物排放而引起环境的二次污染,同时起到提高资源利用率和节约成本的作用。

[0026] (4) 本发明的有机溶剂吸收剂能够用于工业含溶剂废水的处理以及化工生产中有机溶剂的泄漏与紧急吸收,实用性强,具有广阔的发展和应用前景。

附图说明

[0027] 图 1 为本发明所制得有机溶剂吸收剂的扫描电镜图。

具体实施方式

[0028] 一种有机溶剂吸收剂的制备方法,包括以下步骤:

[0029] 1) 在配有温度计、通氮口、回流冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入分散剂和水,在 40-80℃ 下搅拌 20-60min 使之充分溶解;

[0030] 2) 将丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、苯乙烯、交联剂和引发剂混合均匀,得到混合液;

[0031] 3) 控制搅拌器的转速为 250-350rpm,将步骤 2) 中的混合液滴加到四口烧瓶中,滴加时需不停搅拌,然后在 60-85℃ 下反应 4-7 小时,反应过程中不停搅拌,再在 90℃ 下熟化 1 小时,过滤得到产物;

[0032] 4) 将产物用蒸馏水洗涤,50℃ 下真空干燥 24 小时,得到有机溶剂吸收剂。

[0033] 其原料组分按重量份计:水 300-900 份,丙烯酸酯类 50-250 份,甲基丙烯酸酯类 0-150 份,苯乙烯 0-250 份,交联剂 0.1-1.0 份,引发剂 0.3-2.5 份,分散剂 0.3-1.5 份。

[0034] 所述丙烯酸酯类为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或几种的组合物。

[0035] 所述甲基丙烯酸酯类为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸月桂酯中的一种或几种的组合物。

[0036] 所述交联剂为乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺、二乙烯基苯中的一种或几种的组合物。

[0037] 所述引发剂为偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化氢二异丙苯-四乙烯五胺中的一种或几种的组合物。

[0038] 所述分散剂为明胶、聚乙烯醇、磷酸钙、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素中的一种或几种的组合物。

[0039] 所述有机溶剂吸收剂为球形颗粒。

[0040] 通过计算吸收倍率和相对吸收速率判断所制得的有机溶液吸收剂的吸收效果,其计算方法为:称取一定量的干燥的吸收剂,浸入足量的有机溶剂中,待其吸收饱和后,称取吸收剂吸收后的质量,按以下公式计算吸收倍率和相对吸收速率:

[0041]

$$\text{吸收倍率(g/g)} = \frac{\text{吸收剂吸收后的质量} - \text{吸收剂吸收前的质量}}{\text{吸收剂吸收前的质量}}$$

[0042]

$$\text{相对吸收速率} = \frac{\text{吸收剂0.5h的吸收倍率}}{\text{吸收剂饱和吸收倍率}}$$

[0043] 实施例 1

[0044] 一种有机溶剂吸收剂的制备方法,包括以下步骤:

[0045] 1) 在配有温度计、通氮口、回流冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入聚乙烯醇 0.05g

和水 60g,在 60℃下搅拌 30min 使之充分溶解;

[0046] 2)将丙烯酸丁酯 10g、苯乙烯 20g、二乙烯基苯 0.03g 和过氧化二苯甲酰 0.12g 混合均匀,得到混合液;

[0047] 3)控制搅拌器的转速为 300rpm,将步骤 2)中的混合液滴加到四口烧瓶中,滴加时需不停搅拌,然后在 80℃下反应 5 小时,反应过程中不停搅拌,再在 90℃下熟化 1 小时,过滤得到产物;

[0048] 4)将产物用蒸馏水洗涤,50℃下真空干燥 24 小时,得到有机溶剂吸收剂。该吸收剂对甲苯的吸收倍率为 21g/g,相对吸收速率为 0.72;对二甲苯的吸收倍率为 18g/g,相对吸收速率为 0.64;对氯仿的吸收倍率为 35g/g,相对吸收速率为 0.78。

[0049] 实施例 2

[0050] 一种有机溶剂吸收剂的制备方法,包括以下步骤:

[0051] 1)在配有温度计、通氮口、回流冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入羟乙基纤维素 0.1 和水 90g,在 50℃下搅拌 40min 使之充分溶解;

[0052] 2)将丙烯酸乙酯 12.5g、甲基丙烯酸月桂酯 2g、苯乙烯 18.5g、乙二醇二甲基丙烯酸酯 0.06g 和偶氮二异丁腈 0.15g 混合均匀,得到混合液;

[0053] 3)控制搅拌器的转速为 350rpm,将步骤 2)中的混合液滴加到四口烧瓶中,滴加时需不停搅拌,然后在 75℃下反应 6 小时,反应过程中不停搅拌,再在 90℃下熟化 1 小时,过滤得到产物;

[0054] 4)将产物用蒸馏水洗涤,50℃下真空干燥 24 小时,得到有机溶剂吸收剂。该吸收剂对环己烷的吸收倍率为 2.7g/g,相对吸收速率为 0.56;对甲苯的吸收倍率为 19g/g,相对吸收速率为 0.68;对四氯化碳的吸收倍率为 30g/g,相对吸收速率为 0.77。

[0055] 实施例 3

[0056] 一种有机溶剂吸收剂的制备方法,包括以下步骤:

[0057] 1)在配有温度计、通氮口、回流冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入聚乙烯醇 0.05g 和水 60g,在 80℃下搅拌 20min 使之充分溶解;

[0058] 2)将丙烯酸丁酯 20g、甲基丙烯酸甲酯 10g、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺 0.02g 和过氧化二苯甲酰 0.15g 混合均匀,得到混合液;

[0059] 3)控制搅拌器的转速为 320rpm,将步骤 2)中的混合液滴加到四口烧瓶中,滴加时需不停搅拌,然后在 70℃下反应 3 小时,75℃下反应 2 小时,80℃下反应 2 小时,反应过程中不停搅拌,再在 90℃下熟化 1 小时,过滤得到产物;

[0060] 4)将产物用蒸馏水洗涤,50℃下真空干燥 24 小时,得到有机溶剂吸收剂。该吸收剂对甲醛的吸收倍率为 14g/g,对丙酮的吸收倍率为 22g/g,对甲苯的吸收倍率为 17g/g,对三氯乙烯的吸收倍率为 65g/g。

[0061] 实施例 4

[0062] 一种有机溶剂吸收剂的制备方法,包括以下步骤:

[0063] 1)在配有温度计、通氮口、回流冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入明胶 0.03g 和水 30g,在 70℃下搅拌 50min 使之充分溶解;

[0064] 2)将丙烯酸甲酯 5g、丙烯酸-2-乙基己酯 12g、丙二醇二甲基丙烯酸酯 0.1g 和过氧化二月桂酰 0.04g 混合均匀,得到混合液;

[0065] 3)控制搅拌器的转速为 250rpm,将步骤 2)中的混合液滴加到四口烧瓶中,滴加时需不停搅拌,然后在 75℃下反应 3 小时,80℃下反应 2 小时,85℃下反应 1 小时,反应过程中不停搅拌,再在 90℃下熟化 1 小时,过滤得到产物;

[0066] 4)将产物用蒸馏水洗涤,50℃下真空干燥 24 小时,得到有机溶剂吸收剂。该吸收剂对甲醛的吸收倍率为 14g/g,对甲苯的吸收倍率为 18g/g,对二甲苯的吸收倍率为 21g/g,对氯仿的吸收倍率为 52g/g。

[0067] 实施例 5

[0068] 一种有机溶剂吸收剂的制备方法,包括以下步骤:

[0069] 1)在配有温度计、通氮口、回流冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入聚乙烯醇 0.06g、磷酸钙 0.03g 和水 90g,在 50℃下搅拌 40min 使之充分溶解;

[0070] 2)将丙烯酸甲酯 18g、甲基丙烯酸丁酯 12g、二乙烯基苯 0.04g 和过氧化氢二异丙苯-四乙烯五胺 0.10g 混合均匀,得到混合液;

[0071] 3)控制搅拌器的转速为 300rpm,将步骤 2)中的混合液滴加到四口烧瓶中,滴加时需不停搅拌,然后在 60℃下反应 4 小时,反应过程中不停搅拌,再在 90℃下熟化 1 小时,过滤得到产物;

[0072] 4)将产物用蒸馏水洗涤,50℃下真空干燥 24 小时,得到有机溶剂吸收剂。该吸收剂对丙酮的吸收倍率为 20g/g,对二甲苯的吸收倍率为 32g/g,对四氯化碳的吸收倍率为 56g/g。

[0073] 本发明的有机溶剂吸收剂对各种有机溶剂均有较好吸收,且吸收倍率高、吸收速度快,可减少有机溶剂对环境的污染,提高资源利用率,适用于工业含溶剂废水的处理以及化工生产中有有机溶剂的泄漏与紧急吸收。

[0074] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

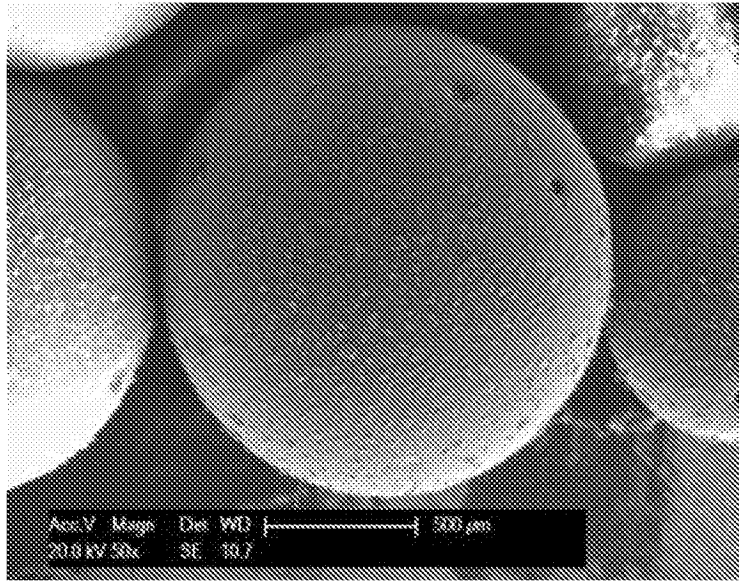


图 1