



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104128082 B

(45)授权公告日 2016.12.28

(21)申请号 201310175910.9

B01J 20/30(2006.01)

(22)申请日 2013.05.04

(56)对比文件

CN 102559399 A, 2012.07.11,

CN 1412288 A, 2003.04.23,

US 2007/0240733 A1, 2007.10.18,

US 7737320 B1, 2010.06.15,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104128082 A

(43)申请公布日 2014.11.05

审查员 李正杰

(73)专利权人 中国人民武装警察部队学院

地址 065000 河北省廊坊市西环路220号中

国人民武装警察部队学院

(72)发明人 邵高耸 李建华 卢林刚 张义铎

(74)专利代理机构 北京双收知识产权代理有限公司 11241

代理人 裴红美

(51)Int.Cl.

B01D 53/81(2006.01)

B01J 20/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

危险化学品多功能高效洗消剂的制备方法  
与应用

(57)摘要

申请人发明一种多功能高效洗消剂材料的制备方法和应用。主要通过对材料结构的设计合成和表面修饰得到高效的危险化学品洗消剂，即选择不同的含有丰富官能团的有机磷酸为原料，通过金属醇盐或无机盐水解的纳米粒子组装和表面负载水解酶，合成高比表面积的有机磷酸盐纳米洗消材料。这里的盐可以为钛盐，铝盐，锆盐，铈盐等。根据洗消对象的不同，它的骨架中可含有多种官能团，可同时含有酸碱性基团的官能团，对具有酸碱性的毒害物质均可进行酸碱中和洗消，是一类广谱的洗消材料。这里的纳米材料是指材料比表面积高，纳米粒子小，对危险化学品洗消效率高，洗消容量大。此材料还可以作为口罩或滤毒罐等产品的滤件，用于有害气体的个人呼吸防护。

B CN 104128082

CN

1. 一种多功能高效洗消剂材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(a)根据实际洗消对象酸碱性的不同,选择不同的功能化有机膦酸,选择原则是酸碱中和洗消;

(b)在水-醇体系中,添加表面活性剂,搅拌一定时间后,添加上述功能化有机膦酸形成溶液A;

(c)使用氢氧化钠或盐酸溶液调节溶液A的pH值;若后续步骤(d)选择滴加金属醇盐,则溶液pH值范围为1-12;若步骤(d)选择滴加无机盐,则溶液pH值范围为4-10;

(d)缓慢滴加金属醇盐或无机盐溶液,缓慢搅拌,将所得混合物转入高压反应釜中;

(e)产物通过溶剂自挥发法得到固体样品,再经过滤、洗涤干燥,收集样品;

(f)去除样品中的表面活性剂;

(g)负载水解酶,再经干燥,得目标产物;

其中,在步骤(a)中,选择的功能化有机膦酸中除含有磷酸根外,还同时携带选自磺酸基,羧酸基,羟基,氨基,巯基,羰基的具有酸碱性的基团;

在步骤(b)的水-醇体系中,以水和醇质量总和为基准,醇的质量百分含量≤80%;醇的种类选自甲醇,乙醇,丙醇;添加表面活性剂的质量≤水醇反应液质量的20%;表面活性剂种类视情况而定,若步骤(d)选择滴加金属醇盐,则选择非离子表面活性剂,若步骤(d)选择滴加无机盐,则选择离子型表面活性剂;添加功能化有机膦酸的质量为水醇反应液质量的0.1-60%。

2. 根据权利要求1所述多功能高效洗消剂材料的制备方法,其特征在于,步骤(d)中的高压反应釜中,温度50-180℃,时间12-120h;添加的醇盐或无机盐为钛盐,铝盐,锆盐,铈盐;缓慢搅拌,转速为40-150r/min。

3. 根据权利要求1所述多功能高效洗消剂材料的制备方法,其特征在于,步骤(e)中的溶剂自挥发的温度为室温-180℃。

4. 根据权利要求1所述多功能高效洗消剂材料的制备方法,其特征在于,步骤(f)中,若步骤(b)添加的为非离子型表面活性剂,用乙醇萃取;若步骤(b)添加的为离子型表面活性剂,则用乙醇-盐酸溶液萃取;萃取时间大于12h。

5. 根据权利要求1所述多功能高效洗消剂材料的制备方法,其特征在于,步骤(b)中不添加任何表面活性剂,且无需(f)步骤。

6. 根据权利要求1所述多功能高效洗消剂材料的制备方法,制备方法中步骤(g),其特征在于,水解酶选自对硫磷水解酶、有机磷酸脱水酶、B-5水解酶、磷酸三酯酶、乙基对硫磷水解酶;负载方法选用浸渍法或共沉淀法。

7. 根据权利要求1所述多功能高效洗消剂材料的制备方法,其特征在于,不包括步骤(g),直接干燥得目标产物。

## 危险化学品多功能高效洗消剂的制备方法与应用

### 技术领域：

[0001] 本发明是一种危险化学品多功能高效洗消剂的制备方法与应用。该材料主要应用于危险化学品洗消领域，可以对环境和人员直接洗消，也可以把材料加工成口罩或滤毒罐等产品，进行有害气体的个人呼吸防护。

### 背景技术：

[0002] 随着国家经济建设的快速发展，作为化工生产的原料、中间体及产品的危化品种类不断增加，在生产、经营、储存、运输和使用过程中发生的危化品泄漏事故也不断增加，给国家和人民群众生命财产以及生态环境都造成了极大的危害。

[0003] 因此选择开发一种广谱的，性价比高的洗消材料，具有非常重要的战略意义和挑战性。同时，随着科学技术的发展，高新技术应用领域所使用的电子设备、光学精密仪器、敏感材料逐渐增多，它们一般受温度、湿度影响比较大，不耐腐蚀，再在受沾污的情况下不能用水基溶液洗消，因此开发新型非水洗消方法，研制非水洗消剂将成为洗消领域中的重要研究课题。危险化学品多功能高效洗消剂材料具有较高的比表面积，材料孔径的大小还可以通过调变表面活性剂来加以调控。除此之外，材料中有机功能基团的数量非常大且分布均匀，可调，可控，可选择性，所以在洗消领域有很大的应用前景，可以堪称是一种广谱的高效洗消剂。此材料直接可作为洗消剂外，还可以把材料加工成口罩或滤毒罐等产品，在产品中是一种很好的滤毒材料，能有效的进行有害气体的个人呼吸防护。

### 发明内容：

[0004] 本发明的目的在于提供一种针对危险化学品的多功能高效洗消剂的制备方法与应用。

[0005] 技术方案：一种多功能高效洗消剂材料的制备方法，主要步骤为：

[0006] (a)根据实际洗消对象酸碱性的不同，选择不同的功能化有机磷酸，选择原则是酸碱中和洗消。；

[0007] (b)在水-醇体系中，添加表面活性剂，搅拌一定时间后，添加上述功能化有机磷酸形成溶液A；

[0008] (c)使用氢氧化钠或盐酸溶液调节溶液A的pH；若后续步骤(d)选择滴加金属醇盐，则溶液pH范围为1-12；若步骤(d)选择滴加是无机盐，则溶液pH范围为4-10；

[0009] (d)缓慢滴加金属醇盐或无机盐溶液，缓慢搅拌，将所得混合物转入高压反应釜中；

[0010] (e)产物通过溶剂自挥发法得到固体样品，再经过滤、洗涤干燥，收集样品；

[0011] (f)去除样品中的表面活性剂；

[0012] (g)负载水解酶，再经干燥，得目标产物。

[0013] 制备方法中步骤(a)，其特征在于，选择的功能化有机磷酸中除含有磷酸根外，还同时携带磺酸基，羧酸基，羟基，氨基，巯基，羰基的具有酸碱性的基团。根据实际洗消对象

酸碱性的不同,选择功能化有机磷酸原则是酸碱中和洗消。若洗消对象为碱性,选择除含有磷酸根外,同时携带具有酸性基团的有机磷酸;若洗消对象为酸性,则选择除含有磷酸根外,同时携带具有碱性基团的有机磷酸。例如,洗消对象为氨气,则可以选择含有磺酸基、羧基等具有酸性基团的有机磷酸。

[0014] 制备方法中步骤(b),其特征在于,在水-醇反应体系中,以水和醇质量总和为基准,添加醇的质量百分含量0-80%,可为零;醇的种类选自甲醇,乙醇,丙醇;添加表面活性剂的质量为水醇反应液质量的0-20%,可为零;表面活性剂种类视情况而定,若步骤(d)选择滴加金属醇盐,可选择非离子表面活性剂,若步骤d选择滴加是无机盐,可选择离子型表面活性剂;添加功能化有机磷酸的质量为水醇反应液质量的0.1-60%。

[0015] 制备方法中步骤(d),其特征在于,高压反应釜中,温度50-180℃,时间12-120h;添加的醇盐或无机盐为钛盐,铝盐,锆盐,铈盐;缓慢搅拌,转速为40-150r/min。

[0016] 制备方法中步骤(e),其特征在于,溶剂自挥发的温度为室温-180℃。

[0017] 制备方法中步骤(f),其特征在于,若步骤(b)添加的为非离子型表面活性剂,用乙醇萃取;若步骤(b)添加的为离子型表面活性剂,则用乙醇-盐酸溶液萃取;萃取时间大于12h;步骤(b)中不添加任何表面活性剂,则无需(f)步骤。

[0018] 制备方法中步骤(g),其特征在于,水解酶选自对硫磷水解酶、有机磷酸脱水酶、B-5水解酶、磷酸三酯酶、乙基对硫磷水解酶;负载方法选用浸渍法或共沉淀法。

[0019] 制备方法中步骤(g)也可省去,直接干燥得目标产物。

[0020] 本发明的制备有如下优点:

[0021] 1.操作简单;

[0022] 2.可根据洗消对象种类和浓度的不同,进行优化合成材料。

[0023] 本发明的应用有如下优点:

[0024] 1.这种洗消剂材料结构中含有丰富的官能团,具有两性(酸性和碱性),可发生酸碱中和洗消,因此洗消效率高。同时是一种广谱性的洗消材料,适用范围比较广,在工业生产、环境保护等方面发挥着重要作用;

[0025] 2.这种新型的洗消剂比表面积高,含有多级孔道结构,粉体内含有多种腔囊结构,比表面积大,危险化学品,尤其是有毒气体能与这种洗消剂充分接触,因此对危化品的吸附容量大,吸附效果好;

[0026] 3.这种洗消剂不易结块、有效期长,可长期保存使用,降低了使用成本,保证了按需喷射,不留死角;

[0027] 4.本身无毒无害、无腐蚀性,洗消产物亦无毒无害;

[0028] 5.性价比高,为消费对象解决了经济紧张这一难题,市场推广潜力大。

### 具体实施方式:

[0029] 实施例1:

[0030] 在60ml水和40ml乙醇混合液中加入8g表面活性剂十二烷基磺酸钠,搅拌均匀后,添加0.68gN,N-二膦酰甲基哌嗪,继续搅拌5h后,加入1.0g四氯化钛(由于此样品水解剧烈,整个反应在冰水浴中进行),继续搅拌12h,入高压反应釜120℃老化24h,最后样品通过溶剂自挥发法得到固体样品,样品中表面活性剂在无水乙醇和HCl的混合液脱出,最后收集样

品。

[0031] 实施例2:

[0032] 室温条件下,8g表面活性剂汴泽56加入到100ml水中,加入11g多氨基多醚基亚甲基膦酸,搅拌均匀后,2.46g仲丁醇铝缓慢滴加到上述溶液中,整个过程在缓慢搅拌下进行,转入高压反应釜80℃老化48h,最后样品通过溶剂自挥发法得到固体样品,样品中表面活性剂通过无水乙醇索式萃取法除去,最后通过浸泡方式负载有机磷乙基对硫磷水解酶OPAA。

[0033] 实施例3:

[0034] 在室温条件下,16.2g2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸溶解在100ml去离子水中,调节pH=2-3,缓慢逐滴加入钛酸丁酯10.2g,持续低速搅拌24h后得混合液。将所得混合物全部转移至高压反应釜中,并在80℃老化24h,对所得产物进行抽滤、洗涤,烘干(60℃下),得目标产物。

[0035] 实施例4:

[0036] 在室温条件下,10.9g有机膦磺酸溶解在100ml去离子水中,调节pH=2-3,缓慢逐滴加入钛酸丁酯6.8g,持续低速搅拌24h后得混合液。将所得混合物全部转移至高压反应釜中,并在80℃老化24h,对所得产物进行抽滤、洗涤,烘干(60℃下),得目标产物。

[0037] 实施例5:

[0038] 在室温条件下,将6.9g羟基乙叉二膦酸溶解在80ml去离子水和40ml乙醇的混合溶液中,用NaOH溶液调将上述混合液pH=8,缓慢逐滴加10.2g钛酸丁酯,持续低速搅拌24h后得混合液。将所得混合物全部转移至高压反应釜中,并在80℃的温度下老化24h,对所得产物进行抽滤、洗涤,烘干(60℃下),得目标产物。

[0039] 实施例6:

[0040] 在常温,常压条件下,0.5g有机膦酸钛洗消材料(实例4得到的样品)在氨气浓度800ppm,流量200ml/min,载气为氮气的环境中进行洗消测试。结果发现,样品在480min后达到吸附饱和,饱和吸附量为75mg/g。

[0041] 实施例7:

[0042] 在常温,常压条件下,0.5g有机膦酸钛洗消材料(实例5得到的样品)在氯气浓度100ppm,流量200ml/min,载气为氮气的环境中进行洗消测试。结果发现,样品在335min后达到吸附饱和,饱和吸附量为42mg/g。

[0043] 实施例8:

[0044] 以40g有机膦酸钛材料(实例3得到的样品)为滤料层组装成针对氨气的新型个人防护滤毒罐,按照国标GB2890-2009对制备的滤毒罐进行动态吸附测试。氨气浓度2.1mg/L,流量为30L/min,滤毒罐动态吸附测试穿透时间为50min,超过了国标GB2890-2009规定的2级25min。