

新型吸附树脂的合成和应用的研究

王 钊 陈金龙 陈 群 缪凤仙

周永南 朱忠莲* 唐 俊* 张全兴

(精细化工教研组)

摘 要

本文描述了一种新型吸附树脂的合成和应用。作者以氯甲基化苯乙烯一二乙烯苯共聚体为原料,经傅氏催化剂作用,使其发生自身的傅氏交联反应;并研究了催化剂用量、反应温度和时间等对此反应的影响;确定了最佳反应条件,从而制得了一种高比表面($1200\sim 1400\text{m}^2/\text{g}$)的新型吸附树脂。新树脂应用于纯苯酚水溶液的吸附和脱附,实验结果表明其吸附性能和脱附效率优良。

近年来,科学家们对吸附树脂的合成和应用进行了较为系统的研究,从而制得了一些具有优良性能的吸附树脂^[1,2,3,4,5],并在抗生素的分离和提纯、有机废水的处理、生化物质的分离、中草药有效成份的提取和分离、医疗卫生和食品工业等领域中获得了广泛的应用^[6]。目前制备孔结构性能优良、比表面积高、具有特殊功能和用途专一的新型吸附树脂,并开拓新的应用领域是其发展的方向之一。作者对影响氯甲基化苯乙烯一二乙烯苯共聚体(简称氯球)傅氏交联反应的各种因素进行了研究,通过优化反应条件,制得了一种性能优良的高比表面新型吸附树脂。经静态和动态应用实验,表明其对纯苯酚水溶液的吸附和脱附性能优良。

一、实 验 部 分

(一) 仪器、试剂和分析方法

仪器: D 721 分光光度计(上海第三分析仪器厂); BC-1 型比表面积测定仪(旅顺仪表元件厂); 国际型电动振荡机(横河轻工机械厂)。

试剂: 氯球由南开大学化工厂提供,其氯含量为 20.0%,比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$; 其余为国产 C.P. 级以上试剂。

分析方法: 干燥的产品经硝酸钾及氢氧化钠灼烧分解,用水加热溶解生成的氯化钾或氯化钠,然后用福尔哈德法测得残留氯含量。采用 4-氨基安替比林比色法测定苯酚含量。

* 本院精细化工专业 88 届毕业生。

(二) 吸附树脂的合成

将一定量的氯球置于盛有五倍重量硝基苯的反应瓶中, 保持干燥和密闭并溶胀过夜。次日, 加入一定量的傅氏催化剂, 于 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下反应一定时间, 过滤后经乙醇抽提、5% 盐酸洗涤、水洗至无氯离子, 烘干即得产品。然后测定产品的残留氯含量、比表面积等数据。

(三) 吸附树脂的应用

1. 吸附树脂对纯苯酚水溶液静态吸附曲线的测定

准确称取 1 g 吸附树脂, 装入置于振荡机上的锥形瓶中, 然后加入已配制的一定浓度 (C_0) 的纯苯酚水溶液 150 ml。启动振荡机, 相隔一定时间, 测定锥形瓶中溶液的苯酚浓度 (c), 即得静态吸附曲线。

2. 吸附树脂对纯苯酚水溶液动态吸附和脱附曲线的测定

在内径为 15mm 的玻璃吸附柱中装入 10ml 树脂 (湿体积), 室温下将已知浓度 (C_0) 的纯苯酚水溶液以一定流量通过树脂床层, 然后在不同时刻测定流出液中苯酚的含量, 从而测得树脂的动态吸附曲线; 待树脂吸附饱和后, 用工业乙醇以一定流量通过吸附柱, 测定在不同时刻流出液中的苯酚含量, 即测得树脂的动态脱附曲线。

二、结果与讨论

(一) 吸附树脂的合成

由表 1、2 和图 1 (a) 可知, 在实验范围内催化剂用量是影响氯球傅氏交联反应的主要因素。催化剂用量少, 此交联反应不完全而影响产品的性能; 催化剂用量过多, 则反应剧烈而易使树脂球体破碎, 导致产品的比表面积下降。反应温度和时间对傅氏交联反应的影响见表 2 和图 1 (b)、(c)。实验表明, 氯球傅氏交联反应在 15% 催化剂存在下, 于 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下反应 3~6 小时, 可获得较好的结果, 产品的比表面积可达到 $1200\sim 1400\text{m}^2/\text{g}$ 。目前尚未见到吸附树脂比表面积达到 $1400\text{m}^2/\text{g}$ 的文献报道。

表 1 傅氏交联反应 $\text{L}_0(3')$ 正交实验典型数据表*

反应条件与 实验编号	催化剂用量 (%)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反应时间 (hr)	产品残留氯含量 (%)	产品比表面积 (m^2/g)*
A-1-3	10	140	6	4.7	1056
A-2-1	10	100	4	5.4	808
A-3-1	10	120	8	3.7	1091
A-4-1	15	120	4	2.6	1443
A-5-2	15	140	8	3.4	1108
A-6-1	15	100	6	4.2	1088
A-7-2	20	100	8	3.0	990
A-8-2	20	120	6	4.4	920
A-9-2	20	140	4	3.7	1252

*由 BC-1 型比表面积测定仪测得。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交实验结果分析表*

因素 指标 k_i	催 化 剂 用 量		反 应 温 度		反 应 时 间	
	残留氯含量 (%)	比 表 面 积 (m^2/g)	残留氯含量 (%)	比 表 面 积 (m^2/g)	残留氯含量 (%)	比 表 面 积 (m^2/g)
k_1	4.6	984	4.2	961	3.9	1167
k_2	3.4	1213	3.6	1151	4.4	1021
k_3	3.7	1054	3.9	1139	3.4	1063
极 差 R	1.2	229	0.6	190	1.0	146

*分析表 1 中的数据, k_i 为 i 水平数据平均值。

(二) 吸附树脂的应用

图 2、3、4 表明新型吸附树脂对纯苯酚水溶液具有优良的吸附和脱附性能。

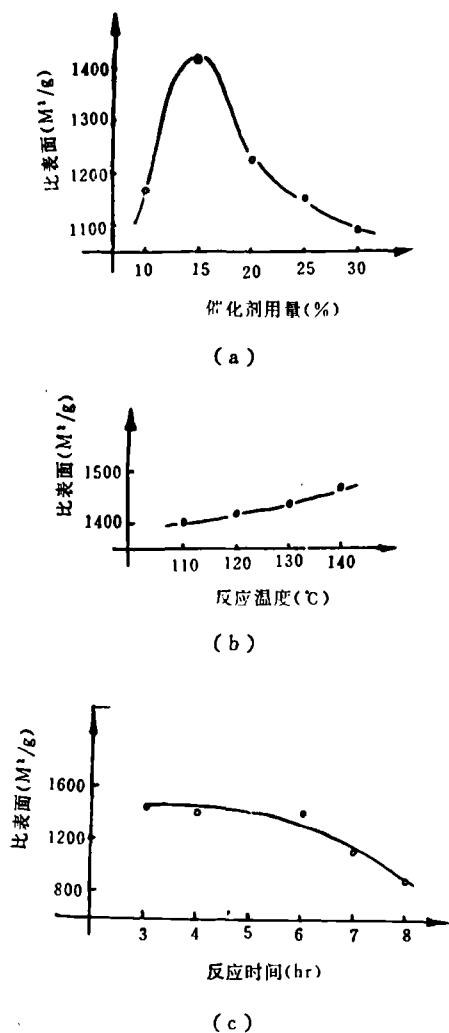
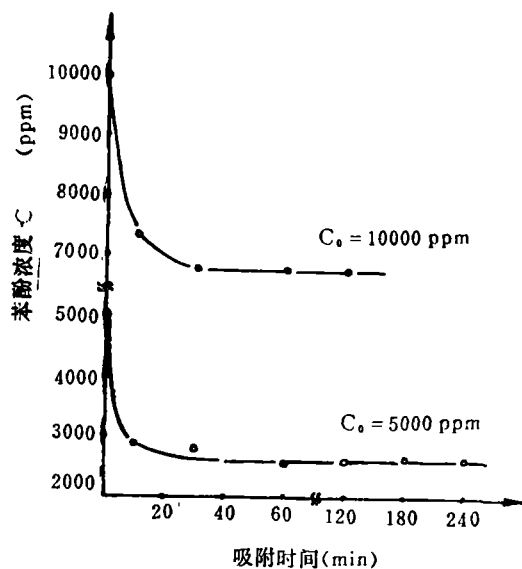


图 1 反应条件对产品比表面积的影响



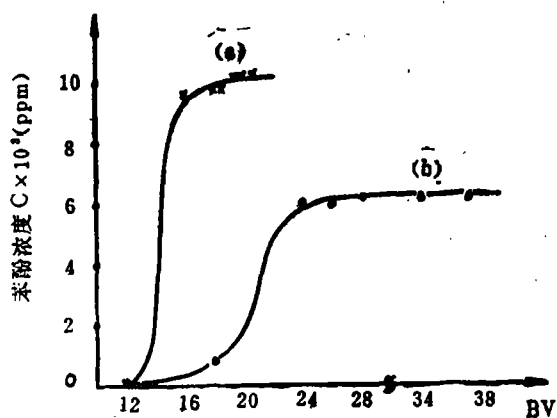


图3 动态吸附曲线

(a) $C_0=10200$ ppm, $S=4$ BV/hr,
(b) $C_0=6200$ ppm, $S=6$ BV/hr.

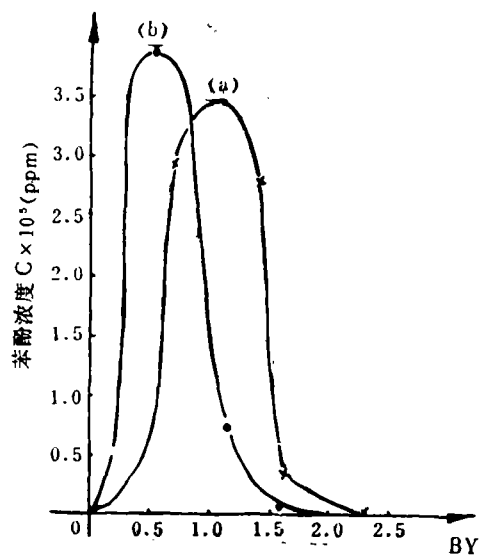


图4 动态脱附曲线

(a) $C_0=10200$ ppm, $S=1.4$ BV/hr,
(b) $C_0=6200$ ppm, $S=2.3$ BV/hr.

参考文献

- [1] Samuel F. Reed, Robert K. Pinschmidt, Jr., U.S.P., 4191813 (1980).
- [2] Samuel F. Reed, Eur. Pat. 7792 (1980); C.A., 93, 48118 s (1980).
- [3] 张全兴, 施荣富, 朱孝伦, 崔福通, 何炳林, 离子交换与吸附, (1), 26 (1986).
- [4] 何炳林, 张全兴, 李效白, 施荣富, 史作清, 郭贤权, 朱孝伦, 王建英, 高分子通讯, (5), 353 (1986).
- [5] 何炳林, 陈伟朱, 林雪, 杨益忠, 于建明, 离子交换与吸附, (1), 25 (1987).
- [6] 车荣睿, 精细化工, 5(1), 10 (1988).

Study on the Synthesis and Application of a New Polymeric Adsorbent

Wang Fan Chen Jinlong Chen Qun Miao Fengxian
Zhou Yongnan Zhu Zhonglian Tang Jun Zhang Quanxing

(Teaching and Research Group of Fine Chemicals Engineering)

ABSTRACT

The synthesis and application of a new polymeric adsorbent are described in this paper. The author has studied the Friedel-Crafts crosslinking reaction of the chloromethylated copolymer of styrene-divinylbenzene by itself in the different reaction conditions, such as, amount of catalyst, reaction temperature and length of reaction time, etc. Thus, the optimal reaction condition is determined, and a new polymeric adsorbent of high specific surface area (1200—1400 m²/g) is obtained. Results from static state and column experiments of the new adsorbent for adsorbing phenol in water have shown its adsorption capacity and the desorption efficiency are excellent.