

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 1/42

//(C02F1/42,101 : 30)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00815409.0

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1174924C

[22] 申请日 2000.10.28 [21] 申请号 00815409.0

[30] 优先权

[32] 1999.11.5 [33] DE [31] 19953285.0

[86] 国际申请 PCT/EP2000/010638 2000.10.28

[87] 国际公布 WO2001/032563 德 2001.5.10

[85] 进入国家阶段日期 2002.5.8

[71] 专利权人 德弘两合有限公司

地址 德国伯格克群

[72] 发明人 S·富尔 K·欣策 G·洛尔

W·施韦尔特费热

审查员 王海才

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 氟化乳化剂的回收方法

[57] 摘要

氟化乳化剂、特别是全氟辛酸束缚在对制造氟聚合物的废水进行净化所用的阴离子交换树脂上。具体是, 本发明提供了从弱碱性到中碱性阴离子交换树脂中回收氟化乳化剂的方法, 该方法使用含有氨和沸点低于 150℃ 的水溶性有机溶剂将氟化乳化剂从阴离子交换树脂中洗脱出来, 所述的氟化乳化剂选自分子式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ ($n=3-10$) 的全氟链烷酸、分子式为 $\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ ($\text{X}=\text{H}$ 或 Cl , $n=3-10$) 的部分氟化链烷酸; 分子式为 $\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{X}=\text{H}$ 或 F , $n=3-10$) 的全氟或部分氟化链烷磺酸; 和全氟 - [(β - (丙氧基) 丙酸]; 其中任何一种氟化乳化剂都可含有 $[(\text{CF}_2)_n\text{O}]$ 基, 其中 $n \geq 2$ 。加入碱能增加洗脱效率。

1. 从弱碱性到中碱性阴离子交换树脂中回收氟化乳化剂的方法，所述的方法使用含有氨和沸点低于 150℃的水溶性有机溶剂将所述的氟化乳化剂从所述的阴
- 5 离子交换树脂中洗脱出来，所述的氟化乳化剂选自：
- 分子式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ 的全氟链烷酸，其中 $n=3-10$ ；
- 分子式为 $\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ 的部分氟化链烷酸，其中 $\text{X}=\text{H}$ 或 Cl ， $n=3-10$ ；
- 分子式为 $\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 的全氟或部分氟化链烷磺酸，其中 $\text{X}=\text{H}$ 或 F ， $n=3-$
- 10；和
- 10 全氟-[(β -(丙氧基)丙酸]，
- 其中任何一种氟化乳化剂都可含有 $[(\text{CF}_2)_n\text{O}]$ 基，其中 $n \geq 2$ 。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的乳化剂是全氟链烷酸的单价盐。
3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述的全氟链烷酸是全氟辛酸。
- 15 4. 如权利要求 1-2 中任何一项所述的方法，其特征在于所述的溶剂是甲醇。
5. 如权利要求 1-2 中任何一项所述的方法，其特征在于所述的乳化剂再循环使用。

氟化乳化剂的回收方法

5 技术领域

本发明涉及在碱性环境中从阴离子交换树脂中洗脱出氟化乳化剂的方法，此方法特别用于来自氟聚合物生产的废水的净化。

背景技术

- 10 氟聚合物如氟橡胶、氟塑料和聚四氟乙烯(PTFE)是通过水性基团乳液聚合而制造的。乳液聚合需要高度氟化的乳化剂来保证令人满意的胶体稳定性。所用的乳化剂应不与氟聚合物的基团反应，因此不应该是调聚的。通常使用的是 APFOS，即全氟辛酸(PFOS)的铵盐。

- 聚合反应之后，通过用高速剪切速度的机械方法、或加入 HCl 或 HNO₃ 等强无机酸的化学方法，通过聚合物分散液的凝结作用(coagulation)来分离出聚合物。通常加入一般不与水互溶的有机溶剂如苯或氟化烃来使凝结的含氟热塑性物质附聚出来。分离出来的聚合物树脂用水清洗。每吨树脂用 5-10 吨水，从而产生了相当大量的过程水，即所谓的废水。该废水平均含有 30-1000ppm 的 PFOS。在氟化乳化剂存在条件下所产生的氟聚合物凝结的特征在于，凝结时乳化剂被大量脱附出来，其很大一部分被洗去。因此，所用的氟化乳化剂有 80% 以上进入废水中。除了胶乳颗粒外，此废水还含有来自各种聚合配料的添加剂，如缓冲剂、引发剂和各种链转移剂，例如丙二酸二乙酯和它的分解产物、氯化烷基或烷烃、苯和来自过程中的其它有机化合物。

- 25 氟化乳化剂、特别是 APFOS 是非常昂贵的化合物，它在从溶液聚合制造氟聚合物的总成本中占很大的部分。所以，由于经济上的原因，对它的回收十分重要。此外，氟化乳化剂实际上是生物不可降解的，并且根据最近的研究，人们怀疑它有害于健康。

- 因此需要从废水中除去乳化剂，将它回收并使它再用于乳化聚合中。根据 US-A-3 882 153 和 EP-B-14 431，优选阴离子交换树脂从废水中除去该乳化剂。在这 30 在这方面，WO-A-99/62858 和 WO-A-99/62830 提出了其它的废水处理方法。这两种废水处理方法都涉及用阴离子交换树脂从工业废水除去 PFOS，推荐的是用强碱性的阴离子交换剂。由于氟聚合物胶乳颗粒的存在堵塞了阴离子交换柱，使阴离子交换作用受阻。根据 WO-A-99/62858，在进行离子交换前加入较大量的盐，可使胶乳颗粒沉淀。

根据 WO-A-99/62830, 加入非离子型表面活性剂能使胶乳细粒稳定, 从而即使在连续工作时也能防止阴离子交换柱的堵塞。

用阴离子交换树脂从废水中除去乳化剂是极为有效的。特别是在用强碱性阴离子交换树脂的情况下, 实际上能进行定量地去除。乳化剂能被选择性地吸附, 因此能完全利用离子交换剂的整个容量。

但是, 洗脱(在下面称为回收)由于强的吸附实际上很难进行。例如, 对饱和吸附 APFOS 的碱性阴离子交换树脂用 NH_3 、 NaOH 和 KF 均为 1 摩尔/升的溶液进行洗脱, 所产生的洗脱液中 APFOS 的浓度仅为 0.1 毫摩尔/升(40ppm)。因此, 此方法对于从大量废水中回收 APFOS 在经济上是不合理的。

为了进行经济上可再循环的洗脱, 需要尽可能高的洗脱液峰值浓度。根据 EP-B-14 431, 由 89 重量%甲醇、4 重量%磺酸和 7 重量%水组成的洗脱液, 可获得 180,000ppm 的峰值浓度。这个洗脱过程发生在酸性环境中。

在碱性环境中, 根据 US-A-3 882 153, 在用 0.5-2 摩尔氨水溶液洗脱时, 对吸附了 APFOS 的弱碱性阴离子交换剂可获得较高的峰值浓度。但是, 可获得的 APFOS 峰值浓度只有 EP-B-14 431 的二分之一至三分之一, 对于技术上可行的工艺仍不令人满意。

根据 1999 年 7 月 4 日的未公开德国专利申请 199 32, 771.8, 在碱性环境中对强碱性阴离子交换树脂的洗脱, 用有机的与水互溶的溶剂实际上更为有效。但是, EP-B-14 431 只能用技术上较为费事的混合物才能获得 180,000ppm 的峰值浓度。

发明内容

本发明的目的是提供能用技术上简单的洗脱混合物从阴离子交换剂中以尽可能高的 APFOS 浓度回收氟化乳化剂, 特别是 PFOS 的方法。

目前发现对于中等碱性和弱碱性阴离子交换树脂, 用含氨的有机溶剂可使洗脱液中的 PFOS 浓度大幅度增加。在存在碱金属氢氧化物时, 此洗脱液浓度可进一步增加。

本发明的解决方案是提供氟化乳化剂的洗脱方法, 它用含氨的与水互溶的有机溶剂洗脱载有氟化乳化剂特别是 PFOS 的弱碱性到中强碱性的阴离子交换树脂。

根据本发明, 可以大大超过本领域目前可获得的 180,000ppm, 例如到达 300,000ppm 以上, 且具体是用技术上简单的洗脱混合物。

本发明使获得显著更高的峰值浓度成为可能, 因此大幅度降低用于使阴离子交换树脂再生的高易燃性有机溶剂的所需用量。

这种浓洗脱液使它们实际上有利地可用于回收的技术处理。此外, PFOS 的回

收明显变得更容易,这在下文将予以解释。包含氨的有机溶剂可通过蒸馏而分离,并且按需要用水置换。该蒸馏液混合物可直接用于使离子交换剂再生。在蒸馏时,来自废水因聚合过程引入的有机杂质如链转移剂或苯可在除去有机溶剂时很方便地从洗脱中除去,因为 FPOS 的盐不会挥发进入水蒸气中。

- 5 本发明提供了从工业废水中回收 PFOS 的技术方法。本发明意义上的再循环是使乳化剂能被再利用,而此乳化剂不含在聚合时进入的杂质。

此混合物中的氨浓度最小为 0.1 摩尔/升、最大为 4 摩尔/升较有利,优选为 1-2.5 摩尔/升。氨浓度通过在有机溶剂中加入适量的浓氨水溶液(如市售的)来调节较有利。此物系必需含有足量的水,使所需的阴离子能释放出来。

- 10 合适的有机溶剂是与水互溶的,沸点应该低于 150℃,优选低于 110℃。“互溶”应优选理解为“无限互溶”。可单独使用或混合使用的优选溶剂是含 1-4 个碳原子的链烷醇、丙酮、单乙二醇和二甘醇的二烷基醚,其中烷基应理解是指甲基或乙基。特别优选的溶剂是甲醇、乙醇、正和异丙醇以及二甲基单乙二醇醚。必需的阳离子是氨离子。加入碱金属氢氧化物能产生更高的洗脱液浓度。

- 15 强碱性、中碱性和弱碱性阴离子交换剂的定义可参见“Encyclopedia of Polymer Science and Engineering(聚合物科学与工程百科全书)”, John Wiley & Sons, 1985, 卷 8, 347 页,和“Kirk-Othmer”, John Wiley & Sons, 第三版, 卷 13, 687 页。强碱性阴离子交换剂一般含有季铵、中等强度的叔胺和弱的仲胺作为功能性交换部位。树脂厂商将树脂的强度分类于产品说明书中。

- 20 中等强度的阴离子交换剂是优选的,因为它们对从工业废水中,特别是在 1999 年 7 月 17 日的德国专利申请 199 33 692.2 的非离子型乳化剂的存在条件下,除去 APFOS 很有效。

原则上,可对任何氟化阴离子乳化剂进行本发明的方法。实际上,这包括氟化链烷羧酸和链烷磺酸,其中的烷基残基被部分地或优选全部地氟化,并且通常为

- 25 线性或甚至为支化的。

这里首先要了解的是,术语氟化乳化剂是分子式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ ($n=3-10$) 的全氟链烷酸,特别是 PFOS,对它能优选地实施本发明的方法。但此术语还包括分子式为 $\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ ($\text{X}=\text{H}$ 或 Cl , $n=3-10$) 的部分氟化链烷酸、分子式为 $\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{X}=\text{H}$ 或优选 F , $n=3-10$) 的全氟或部分氟化链烷磺酸和全氟-[(β -丙氧基)丙酸]。氟化乳化剂还可含有 $[(\text{CF}_2)_n\text{O}]$ 基,其中 $n \geq 2$ 。这些氟化乳化剂酸也可根据本发明的方法来洗脱。所谓的氟化乳化剂酸的混合物、特别是主要含有 PFOS

- 30

的混合物也可被吸附。

具体实施方式

实施例

- 5 用 200-240 毫升均购自德国 Rohm & Haas GmbH 的中等强度的离子交换剂 Amberlite®IRA 67 或弱阴离子交换剂 Amberlite®IRA 92 填充长 30 厘米和直径 6.5 厘米的柱。这些交换树脂先用购自 3M 的商品名为 FC®143 的 APFOS 充分饱和。然后用至少 5 倍柱床体积的去离子水洗涤此饱和的离子交换树脂。用甲醇和相应量的 28 重量%氨水溶液的混合物以 100 毫升/小时的洗脱速度进行洗脱后，洗涤水中
- 10 PFOS 的浓度低于 30ppm，而在比较例 1 中用不含甲醇的 1 摩尔/升氨水溶液。分别测量从各柱床体积经过的 APFOS 浓度，列于表 1-4 中。

比较例 1。

- 先将 200 毫升弱碱性阴离子交换剂 Amberlite IRA 92 吸附了 97 克 APFOS。此
- 15 吸附了 APFOS 的离子交换剂的洗涤水洗脱液达到 5ppm 的 PFOS。而用 1 摩尔/升氨水溶液洗脱，显示出 76,000ppm 的峰值浓度。

比较例 2

- 先将 200 毫升中碱性阴离子交换剂 Amberlite IRA 67 吸附了 141 克 APFOS。
- 20 从此离子交换剂的洗涤水洗脱液中 PFOS 浓度为 18ppm。峰值浓度为 16,000ppm。

表 1

比较例 1		比较例 2	
Amberlite IRA 92 (弱碱性)		Amberlite IRA 67 (中碱性)	
柱床体积	APFOS 浓度 [ppm]	柱床体积	APFOS 浓度 [ppm]
0.44	22,000	0.43	260
1.23	60,000	1.36	1,700
2.56	76,000	2.12	14,000
3.58	24,000	3.07	16,000
4.64	12,000	4.17	13,000

实施例 1

用甲醇和 28 重量%的 NH_3 水溶液制成的 0.5 摩尔/升甲醇中的 NH_3 ，对 220 毫升 Amberlite IRA 67 进行洗脱。洗脱液中 APFOS 浓度比不用甲醇 2 的比较例 2 中
5 多一倍，为 140,000ppm。

实施例 2

用甲醇和 28 重量% NH_3 水溶液制成的 1 摩尔/升 NH_3 ，以 5 倍柱床体积的量对 220 毫升 Amberlite IRA 67 进行定量的洗脱。峰值浓度为 250,000ppm。

10

实施例 3

用甲醇和 28 重量% NH_3 水溶液制成的 2 摩尔/升 NH_3 ，以 2-3 倍柱床体积的量对 220 毫升 Amberlite IRA 67 进行定量的洗脱。峰值浓度为 300,000ppm。

15

表 2

实施例 1		实施例 2		实施例 3	
0.5 摩尔/升 NH_3		1.0 摩尔/升 NH_3		2.0 摩尔/升 NH_3	
柱床体积	APFOS 浓度 [ppm]	柱床体积	APFOS 浓度 [ppm]	柱床体积	APFOS 浓度 [ppm]
0.61	66	0.67	11,000	0.52	48,000
1.55	120,000	1.47	180,000	1.61	300,000
2.78	140,000	2.42	250,000	2.14	260,000
3.92	140,000	3.60	240,000	3.20	3,200
4.65	140,000	5.0	13,000	4.47	32

实施例 4

用含 0.9 摩尔/升 NH_3 和 1.1 摩尔/升 NaOH 的甲醇溶液，以 2-3 倍柱床体积的量对 240 毫升 Amberlite IRA 67 进行定量的洗脱，显示出非常高的峰值浓度，为
20 340,000ppm。

表 3

柱床体积	APFOS 浓度 [ppm]
0.61	71,000
1.76	340,000
2.77	93,000
3.76	2,100
5.02	59

实施例 5

- 用甲醇和 28 重量% NH_3 水溶液制成的 1.0 摩尔/升 NH_3 , 对 220 毫升 Amberlite 5 IRA 92(弱碱性)进行洗脱, 显示出明显的最大值。洗脱液中的 APFOS 浓度比不用甲醇的比较例 1 大 1 倍。

表 4

柱床体积	APFOS 浓度 [ppm]
0.59	1,000
1.66	140,000
2.37	260,000
3.73	24,000
5.01	1,100