



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105980045 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201580007351.8

珍妮·巴尔别里 马雷萨·施罗德

(22)申请日 2015.02.04

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

(30)优先权数据

14154325.6 2014.02.07 EP

代理人 张英 宫传芝

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.04

(51)Int.Cl.

B01J 20/26(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/052284 2015.02.04

C02F 101/14(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/118002 DE 2015.08.13

(71)申请人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国科隆

(72)发明人 斯特凡·诺伊曼

赖因霍尔德·克利佩尔

帕夫洛·马克罗普洛斯

权利要求书2页 说明书11页

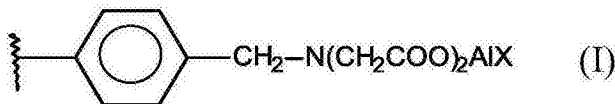
(54)发明名称

新颖的铝掺杂的、含有亚氨基二乙酸基团的
螯合树脂

(57)摘要

本发明涉及铝掺杂的、含有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂,用于生产铝掺杂的、含有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂的方法,以及装置,该装置包括至少一种铝掺杂的、含有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂的至少一个层。本发明进一步涉及所述装置和这些螯合树脂用于从水中去除氟化物的用途。

1. 一种含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂, 含有式(I)的官能团



其中 \sim 代表聚合物骨架并且X是任何一价阴离子, 该螯合树脂具有0.6至1.5的邻苯二甲酰亚胺甲基的第一取代水平以及1.4至1.65的用乙酸基团的氨基的官能化水平。

2. 如权利要求1所述的含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂, 其特征在于, 该第一取代水平是0.6至1.2并且该官能化水平是1.4至1.65。

3. 如权利要求1所述的含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂, 其特征在于, 该第一取代水平是0.7至0.9并且该官能化水平是1.4至1.65。

4. 一种用于生产如权利要求1所述的螯合树脂的方法, 其特征在于

a.) 将由至少一种单乙烯基芳香族化合物和至少一种聚乙烯基芳香族化合物和至少一种生孔剂以及至少一种引发剂构成的单体液滴转化为交联的珠状聚合物,

b.) 用邻苯二甲酰亚胺衍生物来邻苯二甲酰亚胺甲基化来自步骤a)的该交联的珠状聚合物并且以每摩尔珠状聚合物0.7mol至1.7mol的比率在此反应中使用该邻苯二甲酰亚胺衍生物,

c.) 将来自步骤b)的该邻苯二甲酰亚胺甲基化的珠状聚合物转化为氨甲基化的珠状聚合物, 并且

d.) 使来自步骤c)的该氨甲基化的珠状聚合物与氯乙酸或其盐进行反应以给出具有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂, 其中用乙酸基团的氨基的官能化水平为1.4至1.65并且基于使用的该氨甲基化的珠状聚合物的量, 氯乙酸或其盐的摩尔比是1.8:1至2.5:1, 并且

e.) 使来自步骤d)的含有亚氨基二乙酸基团的该螯合树脂与三价铝离子的铝盐溶液接触。

5. 如权利要求4所述的方法, 其特征在于, 步骤b)是在60°C至80°C的温度下进行的。

6. 如权利要求4或5所述的方法, 其特征在于, 在步骤b)中, 该邻苯二甲酰亚胺衍生物与该珠状聚合物的缩合是以相对于所使用的珠状聚合物的量的0.1:1至0.45:1的摩尔比使用催化剂完成的。

7. 一种用于生产如权利要求2所述的螯合树脂的方法, 其特征在于

a) 将由至少一种单乙烯基芳香族化合物和至少一种聚乙烯基芳香族化合物和至少一种生孔剂以及至少一种引发剂构成的单体液滴转化为交联的珠状聚合物,

b) 用邻苯二甲酰亚胺衍生物来邻苯二甲酰亚胺甲基化来自步骤a)的该交联的珠状聚合物并且以每摩尔珠状聚合物0.7mol至1.35mol的比率在此反应中使用该邻苯二甲酰亚胺衍生物,

c) 将来自步骤b)的该邻苯二甲酰亚胺甲基化的珠状聚合物转化为氨甲基化的珠状聚合物, 并且

d.) 使来自步骤c)的该氨甲基化的珠状聚合物与氯乙酸或其盐进行反应以给出具有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂, 其中用乙酸基团的氨基的官能化水平为1.4至1.65并且基于使用的该氨甲基化的珠状聚合物的量, 氯乙酸或其盐的摩尔比是1.8:1至2.5:1, 并且

e.) 使来自步骤d)的含有亚氨基二乙酸基团的该螯合树脂与三价铝离子的铝盐溶液接

触。

8. 一种用于从水中去除氟化物的装置,该装置包括至少一种如权利要求1至3中任一项所述的含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂的至少一个层a)。

9. 如权利要求8所述的装置用于从水中去除氟化物、优选地用于生产饮用水的用途。

10. 如权利要求3至7中至少一项所述的方法,其特征在于,基于一升所使用的含有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂,在方法步骤e)中使用的铝量是2至6mol的铝。

新颖的铝掺杂的、含有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂,用于含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂的生产方法,包括至少一种含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂的至少一个层的装置,以及此装置和这些螯合树脂用于从水中去除氟化物的用途。

背景技术

[0002] 氟化物是在我们的环境中普遍存在的微量元素。此外,它作为在陶瓷或瓷器的工业生产中或者在半导体和太阳能工业中的废品出现。由于现有生产方法,它频繁地与废水一起被处置。天然沉积物同样可以导致水被氟化物污染。

[0003] 当水具有太高的氟化物浓度时,从水中去除氟化物变得必要。虽然氟化物是对于人类重要的微量元素并且用来增强骨骼和牙齿,但是在延长的时期内在升高的吸收情况下它具有有毒特性并且可以导致骨骼和牙齿疾病如骨硬化或氟中毒。还存在致癌性嫌疑。在德国,根据饮用水法规,氟离子可以最高达1.5ppm(mg/L)的浓度存在于饮用水中。世界卫生组织(WHO)对于饮用水中的氟化物的指导值也是1.5ppm(mg/L)。

[0004] 从废水中去除氟化物的常规方法,如从DE-A 2801724中已知的通过氯化钙的添加沉淀或者从DE-A 3004058已知的在活化氧化铝上氟化物的吸附,仅仅在有限的程度上适合于饮用水处理(如果发生的话)。我们的经验已经示出有可能通过沉淀,甚至用相当大过量的沉淀剂以达到仅3至10ppm氟化物的浓度,这仍远高于所要求的1.5ppm限度。在活化氧化铝上氟化物的吸附同样不适合于饮用水处理,因为容量对于水组成是非常敏感的。此外,所释放的水的pH是受影响的并且该活化氧化铝的氧化铝晶粒将铝释放到该被处理的水中,这意味着在德国饮用水法规中所要求的0.2ppm的铝限度可容易地超过。

[0005] 从水中去除氟化物的另一种方法是从DE-A 3129473中已知的,在该方法中借助于铝酸钠沉淀氟化物。这种方法的缺点同样是水仍具有过高的氟化物浓度。

[0006] 此外,“溶剂萃取和离子交换剂(Solvent Extraction and Ion Exchanger)”,第22卷,第2期,第305-322页,2004,披露了铝掺杂的安伯来特(amberlite)树脂,这些树脂用于氟化物去除但是具有同样释放过高量的铝离子的缺点并且具有太低的氟化物吸收容量。

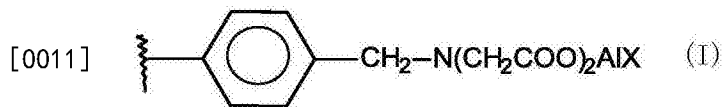
[0007] 已知的螯合树脂的共同特征是它们的氟化物容量太低并且它们因此不能被有效地使用。此外,它们可能含有有毒物质。


[0008] 因此对于用于氟化物去除的螯合树脂仍然存在需要,用该螯合树脂克服了现有技术的缺点。

发明内容

[0009] 现在已经出人意料地发现,一种含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂有效地从水中去除氟化物。

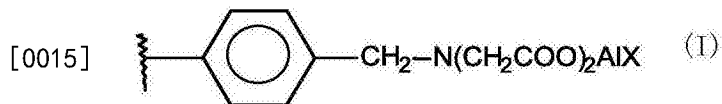
[0010] 因此本发明提供了一种铝掺杂的螯合树脂,该螯合树脂含有亚氨基二乙酸基团并且含有具有式(I)的官能团




[0012] 其中  代表聚合物骨架并且X是任何一价阴离子,该螯合树脂具有0.6至1.5的邻苯二甲酰亚胺甲基的第一取代水平以及1.4至1.65的用乙酸基团的氨基的官能化水平。

[0013] X可以,例如,是硝酸根、亚硝酸根、硫酸氢根、碳酸氢根或卤离子。X优选地是氯离子。

[0014] 此外,本发明包括一种用于本发明的铝掺杂的螯合树脂的生产方法,这些螯合树脂含有亚氨基二乙酸基团并且含有具有式(I)的官能团



[0016] 其中  代表该聚合物骨架并且X是任何一价阴离子,这些螯合树脂具有0.6至1.5的邻苯二甲酰亚胺甲基的第一取代水平以及1.4至1.65的用乙酸基团的氨基的官能化水平,在该方法中

[0017] a.) 将由至少一种单乙烯基芳香族化合物和至少一种聚乙烯基芳香族化合物和至少一种生孔剂以及至少一种引发剂构成的单体液滴转化为交联的珠状聚合物,

[0018] b.) 用邻苯二甲酰亚胺衍生物来邻苯二甲酰亚胺甲基化来自步骤a)的该交联的珠状聚合物并且以每摩尔珠状聚合物0.7mol至1.7mol的比率在此反应中使用该邻苯二甲酰亚胺衍生物,

[0019] c.) 将来自步骤b)的该邻苯二甲酰亚胺甲基化的珠状聚合物转化为氨甲基化的珠状聚合物,并且

[0020] d.) 使来自步骤c)的该氨甲基化的珠状聚合物与氯乙酸或其盐进行反应以给出具有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂,其中用乙酸基团的氨基的官能化水平为1.4至1.65并且基于使用的该氨甲基化的珠状聚合物的量,氯乙酸或其盐的摩尔比是1.8:1至2.5:1,并且

[0021] e.) 使来自步骤d)的含有亚氨基二乙酸基团的该螯合树脂与三价铝离子的铝盐溶液接触。

[0022] 本发明的范围包含所有上文和下文,一般性地或在优选范围内,彼此一起,即包括在对应的范围与优选范围之间的任何组合,详细说出的参数和解释。

具体实施方式

[0023] 出于本发明的目的,优选地用于该方法的步骤a)中的单乙烯基芳香族化合物为单烯键式不饱和化合物,更优选苯乙烯、乙烯基甲苯、乙基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。

[0024] 尤其优选的是使用苯乙烯或苯乙烯与上述单体的混合物。

[0025] 出于本发明的目的,用于方法步骤a)的优选的聚乙烯基芳香族化合物为多官能的烯键式不饱和化合物,更优选二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、三乙烯基萘、1,7-辛二烯、1,5-己二烯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酸烯丙酯,尤其优选二乙烯基苯。

[0026] 基于该单体或其与其它单体的混合物,聚乙烯基芳香族化合物优选以按重量计

1%-20%，更优选按重量计2%-12%，尤其优选按重量计4%-10%的量使用。关于聚合物珠粒的后续使用来选择聚乙烯基芳香族化合物(交联剂)的性质。在使用二乙烯基苯的情况下，还包括乙基乙烯基苯以及二乙烯基苯的异构体的商业品质的二乙烯基苯是适当的。本发明的优选的实施例在方法步骤a)中使用微胶囊化的单体液滴。

[0027] 对于单体液滴微囊化有用的材料是已知用作复合凝聚层的那些，尤其聚酯、天然以及合成的聚酰胺、聚氨酯或聚脲。

[0028] 明胶是优选使用的天然聚酰胺。明胶尤其以凝聚层和复合凝聚层的形式采用。为了本发明的目的，含明胶的复合凝聚层具体地是明胶与合成的聚合电解质的组合。适合的合成的聚合电解质是结合了，例如，马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的单元的共聚物。特别优选使用丙烯酸以及丙烯酰胺。含明胶的胶囊可以使用常规硬化剂(例如甲醛或戊二醛)来硬化。EP-A 0 046 535中详细描述了用明胶、含明胶的凝聚层和含明胶的复合凝聚层将单体液滴胶囊化。采用合成聚合物进行胶囊化的方法是已知的。优选的是相界面缩合，其中溶于单体液滴中的反应性组分(尤其是异氰酸酯或酸性氯化物)与溶于水相中的第二反应性组分(尤其胺)反应。

[0029] 这些任选地微胶囊化的单体液滴含有至少一种引发剂或引发剂的混合物来诱导该聚合。用于根据本发明的方法的优选的引发剂是过氧化物，尤其优选过氧化二苯酰、过氧化二月桂酰、双(对氯苯甲酰基)过氧化物、过氧化二碳酸二环己酯、过辛酸叔丁酯(*tert-butyl peroctoate*)、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、2,5-双(2-乙基己酰基过氧)-2,5-二甲基己烷或叔戊基过氧-2-乙基己烷，以及还有偶氮化合物，例如2,2'-偶氮二(异丁腈)或2,2'-偶氮二(2-甲基异丁腈)。

[0030] 基于单体混合物，引发剂优选以按重量计0.05%至2.5%，更优选按重量计0.1%至1.5%的量使用。

[0031] 优选的是使用生孔剂以便在这些聚合物珠粒中产生大孔结构。适合的生孔剂包括对于所形成的聚合物是不良溶剂和/或溶胀剂的有机溶剂。这些的实例是己烷、辛烷、异辛烷、异十二烷或辛醇以及其异构体。

[0032] 方法步骤a)的性能是本领域的技术人员充分熟知的，例如从EP-A2305382中。

[0033] 根据本发明，这些螯合树脂可以或者以杂分散粒度分布或以单分散粒度分布获得。

[0034] 单分散交联的珠状聚合物是在方法步骤a)中通过以下方式获得的：通过喷射法或通过晶种/进料法进行方法步骤a)中的转化。两个方法步骤是从现有技术中已知的，并且描述于例如EP-A 2259874中。将来自EP-A2259874的这两个步骤的披露内容经由本申请的参考结合至本说明书内。

[0035] 在本申请中，单分散材料是其中按体积计或按质量计至少90%的颗粒具有在最常见直径的±10%内的直径的那些。

[0036] 例如，在具有0.5mm最常见直径的材料的情况下，按体积计或按质量计至少90%是在0.45mm与0.55mm之间的尺寸范围内；在具有0.7mm最常见直径的材料的情况下，按体积计或按质量计至少90%是在0.77mm与0.63mm之间的尺寸范围内。

[0037] 优选的是生产单分散的含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂。

[0038] 方法步骤b)可以例如通过以下方式进行：首先制备酰胺甲基化试剂并且然后将其

添加至来自方法步骤a)的产物中。然而方法步骤b)同样可以是以一锅法反应形式进行,其中使该来自方法步骤a)的产物与邻苯二甲酰亚胺衍生物和缩合的甲醛(例如并且优选多聚甲醛)进行反应。

[0039] 优选地,方法步骤b)通过以下方式进行:首先制备该酰胺甲基化试剂并且然后将其添加至来自方法步骤a)的产物中。这是邻苯二甲酰亚胺衍生物,将该衍生物溶解于溶剂中并与福尔马林混合。随后,双(邻苯二甲酰亚胺基)醚然后从这种混合物中形成,其中消去水。适当时,可以将该双(邻苯二甲酰亚胺基)醚转化为邻苯二甲酰亚胺基酯。优选的是使用该双(邻苯二甲酰亚胺基)醚。在本发明的上下文中优选的邻苯二甲酰亚胺衍生物是邻苯二甲酰亚胺或取代的邻苯二甲酰亚胺,例如并且优选甲基邻苯二甲酰亚胺。特别优选的是使用邻苯二甲酰亚胺作为邻苯二甲酰亚胺衍生物。

[0040] 在方法步骤b)中这些邻苯二甲酰亚胺衍生物与这些珠状聚合物的摩尔比是0.7:1至1.7:1。优选地,在方法步骤b)中以0.7:1至1.35:1的摩尔比使用该邻苯二甲酰亚胺衍生物。最优选地,在方法步骤b)中每摩尔珠状聚合物使用0.8mol至1.0mol的邻苯二甲酰亚胺衍生物。

[0041] 典型地基于邻苯二甲酰亚胺衍生物过量地使用福尔马林,但还有可能使用不同的量。优选的是使用每摩尔邻苯二甲酰亚胺衍生物1.01至1.2mol的福尔马林。非常特别优选的是使用每摩尔邻苯二甲酰亚胺衍生物1.03至1.07mol的福尔马林。

[0042] 在该方法的步骤b)中所使用的溶剂是适合于溶胀该聚合物的惰性溶剂,优选氯化烃,更优选二氯乙烷或二氯甲烷。

[0043] 在方法步骤b)中,该珠状聚合物与邻苯二甲酰亚胺衍生物进行缩合。在此所使用的催化剂是发烟硫酸、硫酸或三氧化硫,以便由此在该惰性溶剂中制备该邻苯二甲酰亚胺衍生物的SO₃加合物。在方法步骤b)中,典型地相对于该邻苯二甲酰亚胺衍生物不足地添加该催化剂,尽管也可能使用更高的量。优选地,该催化剂与这些邻苯二甲酰亚胺衍生物的摩尔比是在0.1:1与0.45:1之间。更优选地,该催化剂与这些邻苯二甲酰亚胺衍生物的摩尔比是在0.2:1与0.4:1之间。

[0044] 在将该催化剂添加至该珠状聚合物以及该邻苯二甲酰亚胺衍生物的SO₃加合物中的温度应该优选地低于<45℃、更优选在5℃至30℃之间。

[0045] 方法步骤b)可以在各种各样的不同温度下进行,取决于该溶剂。总体上,该反应是在40℃至80℃下进行,但是同样有可能选择其他温度。优选地,方法步骤b)是在60℃至80℃下进行。典型地,搅拌该混合物持续1至15小时。然而,还可以将该混合物搅拌持续一段更长或更短的时间。优选地,将方法步骤b)中的反应搅拌持续6至10小时。

[0046] 本发明的方法可以实现基于未取代的芳香族基团在0.6与1.5邻苯二甲酰亚胺甲基之间的任何第一取代水平。在本申请中,第一取代水平理解为是指基于取代的和未取代的芳香族基团的总数每芳香族基团的邻苯二甲酰亚胺甲基的平均数目。例如,1.1的第一取代水平是指在该芳香族基团上的1个氢原子已经被一个邻苯二甲酰亚胺甲基替换并且此外,每十分之一芳香族基团已经被双取代。优选地,该邻苯二甲酰亚胺甲基的第一取代水平是在0.6至1.2之间并且更优选在0.7与0.9之间。

[0047] 该邻苯二甲酰亚胺基团的裂解并且因此该氨基的释放在方法步骤c)中通过在100℃至250℃、优选120℃至190℃的温度下用碱金属氢氧化物(如氢氧化钠或氢氧化钾)的水溶

液或醇溶液处理该邻苯二甲酰亚胺甲基化的交联的珠状聚合物发生。该氢氧化钠溶液的浓度是在按重量计从10%到50%、优选按重量计从20%到40%的范围内。

[0048] 所得到的氨甲基化的珠状聚合物最终用软化水洗涤直到不含碱金属。

[0049] 在方法步骤d)中,本发明的螯合树脂是通过以下方式制备的:使含有氨甲基的交联的乙烯基芳香族珠状聚合物在水性悬浮液中与氯乙酸或其盐(例如并且优选锂盐、钠盐、钾盐、钙盐和镁盐)进行反应。尤其优选的氯乙酸盐是氯乙酸的钠盐。

[0050] 该氯乙酸的钠盐优选地被用作水溶液。特别优选的是使用具有按重量计60%至按重量计85%的水性氯乙酸。

[0051] 在反应温度下在0.5至15小时内总体上将该氯乙酸的钠盐的水溶液或者该水性氯乙酸计量加入最初装入的该含有氨甲基的珠状聚合物的水性悬浮液内。优选的是在5至11小时内计量添加。

[0052] 在这些含有氨甲基的珠状聚合物与氯乙酸的反应中释放的盐酸被部分或完全通过添加氢氧化钠溶液中和,这样使得在此反应中的该水性悬浮液的pH被设置在pH 7至11.5之间的范围内。优选地,该反应是在pH 8至10下进行。

[0053] 方法步骤d)典型地是在50°C与100°C之间的范围内的温度下进行。然而,还有可能选择在这个范围之外的温度。优选的是在80°C与95°C之间的范围内的温度下进行该反应。

[0054] 该氯乙酸衍生物与该含有氨甲基的珠状聚合物的摩尔比是在1.8:1与2.5:1之间。

[0055] 所使用的悬浮液介质是水或水性盐溶液。有用的盐包括碱金属盐,尤其是NaCl和硫酸钠。

[0056] 本发明的反应可以实现基于已经被乙酸基团替换的氨基中的氢原子在1.4与1.65之间的官能化水平。例如,1.5的官能化水平是指,统计地,每隔一个氨基中的两个氢原子已经被乙酸基团替换。

[0057] 在方法步骤e)中,本发明的螯合树脂是通过用铝盐溶液的反应掺杂的以制备该含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂。所使用的适合的铝盐溶液可以是三价铝盐的任何溶液。总体上,使用三价铝与强酸的盐,例如氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、溴化铝或碘化铝、或其水合物和溶剂化物。优选的是使用氯化铝来掺杂该含有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂。优选的是使用水作为用于这些铝盐的溶剂。优选的是使用水溶液。

[0058] 用于掺杂的铝量基于一升所使用的含有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂总体上是在2至6mol铝之间。然而,所使用的铝离子的量还可以是在这个范围之外。优选地,用于掺杂的铝量是每升所使用的含有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂在5至7mol之间。

[0059] 优选的是使用单分散的含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂。

[0060] 本发明的、含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂特别适用于从水中去除氟化物。

[0061] 这些含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂可以含有不同量的铝。总体上,这些含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂含有10至50克铝/升树脂。优选地,这些含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂含有25至35克铝/升树脂。

[0062] 氟化物的该含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂的氟化物容量总体上并且优选地是在1至30g/升所使用的螯合树脂之间。

[0063] 尤其在水的高总盐含量(>10meq/L)的情况下,已经发现非常特别地含有亚氨基二

乙酸基团并且具有在0.7至0.9之间的邻苯二甲酰亚胺甲基的第一取代水平和1.4至1.65的通过乙酸基团的氨基的官能化水平的铝掺杂的螯合树脂具有特别高的对于氟离子的亲和力。

[0064] 优选的是铝掺杂的螯合树脂,这些螯合树脂含有亚氨基二乙酸基团并且具有0.6至1.2的邻苯二甲酰亚胺甲基的第一取代水平和1.4至1.65的通过乙酸基团的氨基的官能化水平,这些螯合树脂是通过以下方式制备的:

[0065] a)将由至少一种单乙烯基芳香族化合物和至少一种聚乙烯基芳香族化合物和至少一种生孔剂以及至少一种引发剂构成的单体液滴转化为交联的珠状聚合物,

[0066] b)用邻苯二甲酰亚胺衍生物来邻苯二甲酰亚胺甲基化来自步骤a)的该交联的珠状聚合物并且以每摩尔珠状聚合物0.7mol至1.35mol的比率在此反应中使用该邻苯二甲酰亚胺衍生物,

[0067] c)将来自步骤b)的该邻苯二甲酰亚胺甲基化的珠状聚合物转化为氨甲基化的珠状聚合物,并且

[0068] d)使来自步骤c)的该氨甲基化的珠状聚合物与氯乙酸或其盐进行反应以给出具有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂,其中用乙酸基团的氨基的官能化水平为1.4至1.65并且基于使用的该氨甲基化的珠状聚合物的量,氯乙酸或其盐的摩尔比是1.8:1至2.5:1。

[0069] 特别优选的是铝掺杂的螯合树脂,这些螯合树脂含有亚氨基二乙酸基团并且具有0.7至0.9的邻苯二甲酰亚胺甲基的第一取代水平和1.4至1.65的通过乙酸基团的氨基的官能化水平,这些螯合树脂是通过以下方式制备的:

[0070] a)将由至少一种单乙烯基芳香族化合物和至少一种聚乙烯基芳香族化合物和至少一种生孔剂以及至少一种引发剂构成的单体液滴转化为交联的珠状聚合物,

[0071] b)用邻苯二甲酰亚胺衍生物来邻苯二甲酰亚胺甲基化来自步骤a)的该交联的珠状聚合物并且以每摩尔珠状聚合物0.8mol至1.0mol的比率在此反应中使用该邻苯二甲酰亚胺衍生物,

[0072] c)将来自步骤b)的该邻苯二甲酰亚胺甲基化的珠状聚合物转化为氨甲基化的珠状聚合物,并且

[0073] d)使来自步骤c)的该氨甲基化的珠状聚合物与氯乙酸或其盐进行反应以给出具有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂,其中用乙酸基团的氨基的官能化水平为1.4至1.65并且基于使用的该氨甲基化的珠状聚合物的量,氯乙酸或其盐的摩尔比是1.8:1至2.5:1。

[0074] 本发明适合于从水中去除氟化物。因此,本发明附加地包括用于从水中去除氟化物的装置,该装置包括至少一种含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂。

[0075] 该装置可以附加地包括另一种含有亚氨基二乙酸基团的螯合树脂,该螯合树脂已经掺杂有钙离子。这种类型的树脂以及其生产从现有技术中是已知的。在两种含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的或钙掺杂的螯合树脂的组合的情况下,首先有可能从水中去除氟化物并且其次有可能减少从该含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂中释放到水中的有毒铝离子的量。

[0076] 在本发明的上下文中水优选地是水溶液、乳液或水和有机溶剂的混合物。在此水的水性组分中,这些氟化物处于溶解形式。总体上,该水含有基于水的总量按重量计至少10%的水的水性组分。更优选地,根据本发明的水含有基于水的总量按重量计至少90%的

水、最优选按重量计至少99%的水。

[0077] 在本发明的上下文中有待纯化的水还可以例如在土壤的萃取中产生或者是废水。为了使用这种水用于在本发明的方法中进一步纯化,优选的是在这种水用本发明的、含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂纯化之前进行过滤。

[0078] 总体上,本发明的螯合树脂是离子交换柱的一部分。这些柱通过本领域的技术人员已知的方法负载有含有氟化物的水溶液。

[0079] 本发明的、含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂适用于从水中吸附氟离子。本发明的、含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂尤其适用于从水中去除氟化物用于生产饮用水。

[0080] 借助于本发明的、含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂从水中去除氟化物可以将氟化物含量减少至低于1.5ppm。在本发明的上下文中,因此,用于生产饮用水的水的纯化是指该含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂的洗出液中的氟化物含量被减少至小于1.5ppm的值。

[0081] 因此,本发明同样包括含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂用于从水中去除氟化物、尤其用于生产饮用水的用途。

[0082] 本发明的、含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂具有特别高的对于氟离子的亲和力并且因此特别适用于从水中去除氟化物,尤其在高盐含量(>10meq/L)下。

[0083] 实例

[0084] 实例1

[0085] a) 基于苯乙烯、二乙烯基苯和乙基苯乙烯的单分散大孔珠状聚合物的制备

[0086] 10升的玻璃反应器装入3000g去离子水,并且加入10g明胶、16g十二水合磷酸氢二钠和0.73g间苯二酚在320g去离子水中的溶液并进行混合。使该混合物平衡至25℃。随后,在搅拌下,给予3200g的微胶囊化的单体液滴的混合物,这些液滴具有窄的粒径分布,由按重量计3.6%的二乙烯基苯和按重量计0.9%的乙基苯乙烯(以具有80%的二乙烯基苯的可商购的二乙烯基苯和乙基苯乙烯的异构体混合物的形式使用)、按重量计0.5%的过氧化二苯酰、按重量计56.2%的苯乙烯以及按重量计38.8%的异十二烷(具有高比例五甲基庚烷的工业异构体混合物)构成,该微胶囊由由明胶以及丙烯酰胺与丙烯酸的共聚物构成的甲醛硬化的复合凝聚层组成,并且加入3200g具有12的pH的水相。这些单体液滴的平均粒径是460μm。

[0087] 搅拌该混合物并且通过根据从25℃开始并且在95℃结束的温度程序升高温度来使该混合物聚合至完成。将该混合物冷却,通过32μm的筛进行洗涤并且然后在80℃下减压干燥。这给出1893g呈珠粒形式的聚合物,该聚合物具有440μm的平均粒径、窄的粒径分布和光滑的表面。

[0088] 该聚合物具有白垩色的外观并且具有约370g/L的堆密度。

[0089] b) 单分散酰胺甲基化的珠状聚合物的制备

[0090] 在室温下2122mL二氯乙烷、417.1g邻苯二甲酰亚胺以及245.7g按重量计36%的福尔马林形成初始进料。使用氢氧化钠溶液将该悬浮液的pH调至5.5至6。然后通过蒸馏去除水。然后计量加入30.6g硫酸。通过蒸馏去除所形成的水。冷却该混合物。在30℃下,计量加入111.7g的65%的发烟硫酸并且然后371.4g来自实例1的根据方法步骤a)制备的单分散珠

状聚合物。将该悬浮液加热至70℃并在此温度下搅拌持续另外6.5小时。将该反应液抽出，计量加入软化水并通过蒸馏去除残留的二氯乙烷。

[0091] 酰胺甲基化的珠状聚合物的产量:1600mL

[0092] 氮含量:按重量计4.5%

[0093] 干重:0.473克/mL

[0094] c)单分散氨甲基化的珠状聚合物的制备

[0095] 在室温下,向1580mL酰胺甲基化的珠状聚合物内计量加入866mL软化水和608.4g按重量计50%的氢氧化钠溶液。该悬浮液被加热至180℃并在此温度下搅拌8小时。

[0096] 用软化水洗涤所得到的氨甲基化的珠状聚合物。

[0097] 单分散氨甲基化的珠状聚合物的产量:1367mL

[0098] 通过外推法获得的总产量是1384mL。

[0099] 通过元素分析的组成:

[0100] 碳:按重量计82.7%

[0101] 氢:按重量计8.4%

[0102] 氮:按重量计8.0%

[0103] 氧:按重量计2.0%

[0104] 每升氨甲基化的珠状聚合物的以mol计的氨甲基的量:

[0105] 1.76mol/L。

[0106] 由此可以计算,统计平均上,每个芳环

[0107] -来源于苯乙烯和二乙烯基苯单元-0.78氢原子已经被氨甲基替换。

[0108] d)具有亚氨基乙酸类型的螯合基团的单分散螯合树脂的生产

[0109] 在室温下,向769mL软化水内,计量加入730mL来自实例1c)的氨甲基化的珠状聚合物。将该悬浮液加热到90℃。向此悬浮液内在6小时内计量加入345g具有按重量计80%含量的一氯乙酸的水溶液。同时,通过计量添加按重量计50%的氢氧化钠溶液将该悬浮液的pH保持在pH9.2下。随后,将该混合物加热至95℃并且用按重量计50%的氢氧化钠溶液将该悬浮液调节至pH 10.5。在pH 10.5和95℃下搅拌该混合物持续另外6小时。

[0110] 此后,冷却该悬浮液。将该树脂用软化水洗涤直到它没有氯化物。

[0111] 产量:1400mL单分散螯合树脂

[0112] 原始:检查的100个珠粒的96%完美的珠粒

[0113] 在滚动试验之后:检查的100个珠粒的90%完美的珠粒

[0114] 通过溶胀稳定性:检查的100个珠粒的96%完美的珠粒

[0115] 该树脂的总容量:2.1mol/L树脂-该螯合树脂中弱酸性亚氨基二乙酸基团的量

[0116] TC/N比:1.60

[0117] 根据此,统计平均上,在这些伯氨基团中的两个氢原子的1.60已经被乙酸基团替换。

[0118] 干重:343克/升树脂

[0119] 平均珠粒直径:610μ

[0120] 恒等系数(Identity coefficient):1.07

[0121] e)用铝掺杂树脂

[0122] 将110mL来自实例d)的螯合树脂装入具有玻璃料底的层析柱内。将1升的烧杯最初装有550mL的AlCl₃在软化水中的1规定度溶液。借助于蠕动泵,然后将该氯化铝溶液泵送穿过该树脂床(以向下流动)并且再次回到该烧杯内持续一小时。该泵送循环的速率是10BV/h,即1.1升/h。该树脂变得装载有铝并且体积收缩10%至100mL。

[0123] 此后,将该氯化铝溶液丢弃并且将1升去离子水引入至该烧杯内。以1升/小时(10Bv/h)的泵送速率将该去离子水输送通过该树脂至洗出液内。该去离子水将过量铝从该螯合树脂冲洗掉。此后,该材料准备好用于操作。

[0124] 树脂体积:100mL

[0125] 100mL树脂含有3.2克铝。

[0126] 平均珠粒直径:590 μ

[0127] 恒等系数:1.07

[0128] 实例2

[0129] 在具有官能化水平=1.5的铝掺杂的树脂上的氟化物吸附实验

[0130] 树脂样品A(与实例1类似地制备的含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂):

[0131] 第一取代水平:0.78,官能化水平=1.5,

[0132] 平均粒径=0.65

[0133] 将用于向下流动操作的上述层析柱中的100mL该铝掺杂的树脂在该进料处经由泵与200升储存容器相连接并且在该排出口处与200升收集容器相连接。

[0134] 将该200升容器最初装有200升软化水,并且将28g CaCl₂、53g Na₂SO₄*6H₂O、100g NaCl和4.4g NaF溶解于其中。该溶液的所得离子组成示于表1中。

[0135] 表1:进料溶液的组成

[0136]

离子	浓度[ppm]	浓度[meq/L]
钙	51	2.54
钠	257	11.17
氯离子	393	11.09
硫酸根	102	2.13
氟离子	10	0.53
总计	813	27.46

[0137] 以固定的时间间隔,测量了该洗出液中的氟化物浓度。其中测得<1.5mg/L的洗出液浓度的滤液的体积用于经由质量平衡计算被报道为分离出的氟化物的质量(以g计)/升螯合交换剂(以最初装入的铝形式)的可用容量(UC)。

[0138] 结果示于表2中:

[0139] 表2:树脂A的可用容量(UC):

[0140]

树脂样品	UC (g 的 F/L 的树脂)
树脂样品 A (与实例 1 类似地制备的含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂):	2.8
第一取代水平: 0.78	
官能化水平: 1.5	
平均粒径: 0.65	

[0141] 对比实例[0142] 在具有官能化水平=2.0的铝掺杂的树脂上的氟化物吸附实验

[0143] 树脂样品B(含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂):

[0144] 第一取代水平:0.78,官能化水平=2.0,

[0145] 平均粒径=0.65

[0146] 将用于向下流动操作的上述层析柱中的100mL该铝掺杂的树脂在该进料处经由泵与200升储存容器相连接并且在该排出口处与200升收集容器相连接。

[0147] 将该200升容器最初装有200升软化水,并且将28g CaCl₂、53g Na₂SO₄*6H₂O、100g NaCl和4.4g NaF溶解于其中。该溶液的所得离子组成示于表2中。[0148] 表2:进料溶液的组成

[0149]

离子	浓度[ppm]	浓度[meq/L]
钙	51	2.54
钠	257	11.17
氯离子	393	11.09
硫酸根	102	2.13
氟离子	10	0.53
总计	813	27.46

[0150] 以固定的时间间隔,测量了该洗出液中的氟化物浓度。其中测得<1.5mg/L的洗出液浓度的滤液的体积用于经由质量平衡计算被报道为分离出的氟化物的质量(以g计)/升螯合交换剂(以最初装入的铝形式)的可用容量(UC)。

[0151] 结果示于表3中:

[0152] 表3:该树脂的可用容量(UC):

[0153]

树脂样品	UC (g 的 F/L 的树脂)
树脂样品 B: (含有亚氨基二乙酸基团的铝掺杂的螯合树脂):	0.7
第一取代水平: 0.78	
官能化水平: 2.0	
平均粒径: 0.65	

[0154] 从这些数据中明显的是具有1.5的第二取代水平的树脂样品A展示了,通过比较,比具有2的取代水平的树脂样品B更高3至4倍的氟化物吸收。

[0155] 分析方法

[0156] 在氨甲基化的交联聚苯乙烯珠状聚合物中碱性氨甲基基团的量的确定

[0157] 将100mL氨甲基化的珠状聚合物在夸实体积计中向下搅拌并且随后用软化水洗涤至玻璃柱中。在1小时40分钟期间使1000mL按重量计2%的氢氧化钠水溶液穿过该柱。然后使软化水穿过直到100mL具有添加的酚酞的洗出液具有不多于0.05mL的0.1N(0.1当量)盐酸的消耗。

[0158] 在烧杯中将50mL的这种树脂与50mL软化水以及100mL的1N盐酸进行混合。将该悬浮液搅拌持续30分钟并且然后填充到玻璃柱中。将液体排出。使另外100mL的1N盐酸穿过该树脂持续20分钟。然后使200mL甲醇穿过。收集并组合所有这些洗出液并用1N氢氧化钠水溶液对照甲基橙进行滴定。

[0159] 根据以下公式: $(200-V) \cdot 20 =$ 每升树脂的氨甲基的摩尔,计算在1升氨甲基化的树脂中的氨甲基的数目。

[0160] 在该螯合树脂中的弱酸性亚氨基二乙酸基团的量的确定以及伯氨基团中的氢原子被乙酸基团的取代水平的确定-TC/N比

[0161] 将100mL交换剂引入至过滤柱内并且在1.5小时内用500mL按重量计3%的盐酸洗脱。然后用软化水洗涤该柱直到该洗出液是中性的。

[0162] 从剩余量的树脂取50mL树脂并且将其引入至柱内。通过该树脂过滤0.1N氢氧化钠溶液。在每种情况下在250mL容量瓶中收集该洗出液。用1N盐酸对照甲基橙滴定这种液体。通过该树脂过滤0.1N氢氧化钠溶液直到250mL洗出液具有24.5至25mL的1N盐酸的消耗。一旦该试验已经结束,确定了呈Na形式的交换剂的体积。

[0163] 总容量(TC) = $(X \cdot 25 - V_{\text{总和}}) - 3$ 以mol/L计的交换剂

[0164] X = 洗出液部分的数目

[0165] V总和 = 在该滴定中以mL计的1N盐酸的总消耗