



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 51/493 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 27/02 (2006.01)
C07C 53/21 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/63 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006128620/04, 14.01.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.01.2005

(30) Конвенционный приоритет:
05.02.2004 EP 04075377.4

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2008

(45) Опубликовано: 27.02.2010 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2131408 C1, 10.06.1999. US 3882153 A, 06.05.1975. Быстров Г.А. и др. «Угледсорбционная доочистка сточных вод, содержащих перфторкислоты», Пластические массы, 1990, №4, с.75-78. WO 99/62858 A, 09.12.1999. KR 381453 B, 01.05.2003.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 05.09.2006

(86) Заявка РСТ:
US 2005/001152 (14.01.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/077880 (25.08.2005)

Адрес для переписки:
125009, Москва, Романов пер., 4, стр. 2,
Сквайр, Сандерс энд Демпси (Москва) ЛЛС,
пат.пов. О.М.Безруковой

(72) Автор(ы):

**ФУЕРЕР Стефан (DE),
ХИНТЦЕР Клаус (DE),
ЛЕР Гернот (DE),
ОБЕРМАЙЕР Эгон (DE),
ШВЕРТФЕГЕР Вернер (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

ЗМ Инновейтив Пропертиз Компани (US)

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ КИСЛОТ С ЧАСТИЦ АДСОРБЕНТА, НАСЫЩЕННЫХ УКАЗАННЫМИ ПАВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу регенерации поверхностно-активных веществ на основе фторированных кислот или их солей с частиц адсорбента, на которых адсорбированы указанные поверхностно-активные вещества на основе фторированных кислот, включающему

насыщение адсорбирующих частиц поверхностно-активными веществами на основе фторированных кислот или их солей, промывку водой частиц адсорбента, на которых адсорбировано поверхностно-активное вещество на основе фторированной кислоты или ее соли; смешивание частиц адсорбента, на которых

адсорбировано поверхностно-активное вещество на основе фторированной кислоты или ее соли, со спиртом и неорганической кислотой в присутствии воды, инициирование реакции этерификации указанного поверхностно-активного вещества на основе фторированной кислоты или ее соли указанным спиртом для получения эфирного производного указанного фторированного поверхностно-активного вещества, перегонку указанной смеси для получения дистиллята, содержащего указанное эфирное производное, отделение указанного эфирного производного

от указанного дистиллята и необязательный возврат оставшегося дистиллята в указанную смесь и, необязательно, превращение указанного эфирного производного в соответствующее поверхностно-активное вещество на основе фторированной кислоты или ее соли. Эффективный способ позволяет использовать минимальное количество регенерирующей жидкости и приводит к получению регенерированных частиц адсорбента, которые можно многократно повторно использовать. 7 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 3 8 2 7 6 2 C 2

RU 2 3 8 2 7 6 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 51/493 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 27/02 (2006.01)
C07C 53/21 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/63 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006128620/04, 14.01.2005**

(24) Effective date for property rights:
14.01.2005

(30) Priority:
05.02.2004 EP 04075377.4

(43) Application published: **20.03.2008**

(45) Date of publication: **27.02.2010 Bull. 6**

(85) Commencement of national phase: **05.09.2006**

(86) PCT application:
US 2005/001152 (14.01.2005)

(87) PCT publication:
WO 2005/077880 (25.08.2005)

Mail address:
**125009, Moskva, Romanov per., 4, str. 2, Skvajr,
Sanders ehnd Dempsi (Moskva) LLS, pat.pov.
O.M.Bezrukovoj**

(72) Inventor(s):

**FUERER Stefan (DE),
KhINTTsER Klaus (DE),
LER Gernot (DE),
OBERMAJER Ehgon (DE),
ShVERTFEGER Verner (DE)**

(73) Proprietor(s):

ZM Innovejtiv Propertiz Kompani (US)

(54) METHOD OF REGENERATING SURFACTANTS BASED ON FLUORINATED ACIDS FROM ADSORBENT PARTICLES SATURATED WITH SAID SURFACTANTS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method of regenerating surfactants based on fluorinated acids or their salt from adsorbent particles on which the said surfactants are adsorbed, based on fluorinated acids, involving saturation of adsorbing particles with surfactants based on fluorinated acids or their salt, washing particles of adsorbent on which the surfactant based on fluorinated acid or its salt is adsorbed with water; mixing particles of the adsorbent on which the surfactant based on fluorinated acid or its salt is adsorbed with alcohol or inorganic acid in the presence of water, initiation of etherification of the said surfactant based on fluorinated acid or its

salt with the said alcohol to obtain an ether derivative of the said fluorinated surfactant, distillation of the said mixture to obtain a distillate containing the said ether derivative, separation of the said ether derivative from the said distillate and optional return of the remaining distillate to the said mixture and optional conversion of the said ether derivative to the corresponding surfactant based on fluorinated acid or its salt.

EFFECT: efficient method enables use of minimal amount of regenerating liquid and leads to obtaining regenerated particles of adsorbent which can be used repeatedly.

8 cl, 18 ex

1. Область изобретения

Настоящее изобретение относится к регенерации поверхностно-активных веществ на основе фторированных кислот в их кислотной или солевой форме с частиц адсорбента, насыщенных указанными ПАВ на основе фторированных кислот или их солей.

2. Предпосылки изобретения

Фторполимеры, т.е. полимеры, имеющие фторированную полимерную цепочку, давно известны, и давно применяются в различных целях благодаря ряду ценных свойств, например, термостойкости, химической стойкости, стойкости к воздействию атмосферных условий, стойкости к УФ-облучению и т.д. Различные фторполимеры описаны, например, в монографии "Modern Fluoropolymers" (Современные фторполимеры) под редакцией John Scheirs, Wiley Science, 1997 г. Указанные фторполимеры могут иметь частично фторированную полимерную цепочку, обычно, по меньшей мере, фторированную на 40% по весу, или полностью фторированную полимерную цепочку. Примеры фторполимеров включают, в частности, политетрафторэтилен (PTFE), сополимеры тетрафторэтилена (TFE) и гексафторпропилена (HFP) (FEP-полимеры), перфторалкокисополимеры (PFA), этилен-тетрафторэтиленовые (ETFE) сополимеры, тримеры тетрафторэтилена, гексафторпропилена и фтористого винилидена (THV) и полимеры фтористого винилидена (PVDF).

Широко используемый способ получения фторполимеров включает водную эмульсионную полимеризацию одного или нескольких фторированных мономеров, в результате которой получается водная дисперсия указанного фторполимера. Водная эмульсионная полимеризация фторированных мономеров обычно включает использование фторированного поверхностно-активного вещества. Часто используемые фторированные поверхностно-активные вещества включают перфторкаприловые кислоты и их соли, в частности, перфторкаприлат аммония. Другие фторированные поверхностно-активные вещества включают перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества, описанные в европейских патентах EP 1059342, EP 712882, EP 752432, EP 816397 и патентах США US 6025307 US 6103843 и US 6126849. Прочие возможные поверхностно-активные вещества описаны в патентах США №№5229480, 5763552, 5688884, 5700859, 5804650, 5895799, и в публикациях WO 00/22002 и WO 00/71590.

Перфторкарбоновые кислоты (PFCA) являются предпочтительными эмульгаторами для производства фторированных полимеров, например, таких полимеров как PTFE, FEP, PFA, перфторированные эластомеры и т.п. Особенно широко используется перфторкаприловая кислота (PFOA) в форме ее солей (например, аммониевой соли, APFO). Однако APFO и другие фторированные поверхностно-активные вещества, в частности перфторированные поверхностно-активные вещества, представляют опасность для окружающей среды. Другим важным аспектом является то, что такие поверхностно-активные вещества представляют собой дорогостоящие материалы, и их потери в процессе производства следует минимизировать. До настоящего времени такие эмульгаторы, особенно APFO, являются обязательными, т.е. они не обладают свойством переноса цепи. Поэтому PFOA или APFO, соответственно, являются ярким примером всего класса фторированных поверхностно-активных веществ, в частности, фторированных поверхностно-активных веществ с кислыми карбоксильными группами.

Фторполимеры могут использоваться для покрытия подложек с целью придания

последним требуемых свойств, таких как, к примеру, химическая стойкость, стойкость к воздействию атмосферных условий, водо- и маслоотталкивающие свойства и т.д. Например, водные дисперсии фторполимеров могут быть использованы для покрытия кухонной посуды, пропитки нетканых или тканых материалов, например, стеклоткани, для покрытия бумажных или полимерных подложек. В целях экономии и удобства дисперсии фторполимеров обычно содержат от 35% до 70% вес. фторполимера, что обычно достигается путем использования процесса концентрирования. Альтернативно для некоторых применений, фторполимеры получают в форме гранул или порошка. Для получения гранулированных или порошкообразных фторполимеров такой фторполимер обычно коагулируют, а полученный коагулят промывается водой один или несколько раз до достижения требуемого уровня чистоты.

В процессе производства фторполимеров в их окончательной коммерческой форме образуются сточные воды, содержащие фторированное поверхностно-активное вещество. Например, такие сточные воды могут получаться при концентрировании дисперсии, очистке полимеризационных реакторов и оборудования, коагулировании дисперсии и промывке полученного гранулированного или порошкообразного фторполимера. Кроме того, сточные воды, содержащие фторированное поверхностно-активное вещество, могут образовываться в результате применения таких фторполимеров. Часто такие сточные воды содержат не только фторированное поверхностно-активное вещество, но и другие компоненты, например, небольшое количество частиц фторполимера.

Известно несколько способов удаления перфторкарбоновых кислот (PFCA) из водных сред. Например, в публикации WO 02/139593 описан способ, в котором используется обратный осмос. Комбинированный процесс извлечения PFCA из водных растворов с низким значением pH, заключающийся в использовании хлорированных углеводородов и контактировании органического слоя с оксидом алюминия для регенерации PFCA, описан в публикациях EP 194692 и EP 194691. В публикации DE 2407834 описано использование силикагеля для выделения PFCA из водных растворов.

Обработка вод, содержащих PFCA, может проводиться путем использования обратного осмоса с последующей адсорбцией слоем активированного угля и регенерацией PFCA этанолом, как описано Г.А.Быстровым и др. Пластические массы, 1990), (4), стр.75-8 (цит. по СА 113, 11571). Как сообщалось этими российскими авторами, воды, содержащие PFCA (40-4000 мг PFCA на литр) очищались путем обратного осмоса в качестве начальной стадии до содержания PFCA в менее чем 20 мг/литр. Это содержание могло быть в дальнейшем снижено в ходе дополнительной стадии очистки с использованием слоя активированного угля. После насыщения PFCA насыщенный активированный уголь подвергался регенерации. Хотя испытывалось несколько разных способов, наилучшие результаты были получены путем экстракции растворителями, в особенности смесью вода - этиловый спирт, в аппарате Сокслета. Но даже и в этом случае можно было удалить только 65% адсорбированной PFCA. Регенерированный таким образом активированный уголь демонстрировал падение активности в диапазоне 25-40%. На основании этих результатов утверждается, что активированный уголь до его утилизации можно использовать только 2-3 раза.

Обычно желательно регенерировать фторированное поверхностно-активное вещество с частиц адсорбента таким образом, чтобы указанное фторированное поверхностно-активное вещество можно было бы повторно использовать в процессе полимеризации, а частицы адсорбента можно было бы повторно использовать для

очистки сточных вод. Хотя эффективность частиц адсорбента может падать после повторного использования, было бы желательно регенерировать частицы адсорбента так, чтобы их можно было повторно использовать более часто до необходимости их утилизации из-за неприемлемо низких уровней эффективности.

5 Другой способ регенерации PFCA из сточных вод, содержащих частицы фторполимера, включает использование анионообменной смолы. Такой способ описан в публикациях WO 99/62858 и WO 99/62830. Согласно публикации WO 99/62858 перед контактированием сточных вод с анионообменной смолой из сточных вод
10 удаляются частицы фторполимера. Согласно публикации WO 99/62830 перед контактированием сточных вод с ионообменной смолой к сточным водам добавляется неиногенное поверхностно-активное вещество. Таким образом, в этом способе PFCA связывается с ионообменной смолой по механизму анионного обмена, однако
15 считается, что в процессе удаления имеет место и физическая адсорбция на частицах смолы. Согласно выводам этих заявок ВО указанное фторированное поверхностно-активное вещество может быть регенерировано с анионообменной смолы путем элюции подходящей регенерирующей жидкостью, снимающей указанное фторированное поверхностно-активное вещество с анионообменной смолы.
20 Недостатком этого способа регенерации фторированного поверхностно-активного вещества с анионообменной смолы является то, что обычно требуется использование большого количества регенерирующей жидкости, что удорожает и усложняет процесс регенерации.

Поэтому представляется желательным разработать другой процесс регенерации
25 фторированных поверхностно-активных веществ с частиц адсорбента, насыщенных таким фторированным поверхностно-активным веществом. Желательно, чтобы такой процесс был эффективным, требовал использования минимальных количеств регенерирующей жидкости и предпочтительно приводил к получению
30 регенерированных частиц адсорбента, которые можно было бы многократно повторно использовать.

3. Сущность изобретения

Предметом настоящего изобретения является способ регенерации
поверхностно-активных веществ на основе фторированных кислот или их солей с
35 адсорбирующих частиц, насыщенных указанными ПАВ на основе фторированных кислот. Данный способ включает смешивание частиц адсорбента, на которых адсорбировано поверхностно-активное вещество на основе фторированной кислоты или ее соли, со спиртом и факультативно с кислотой. Указанная смесь обычно
40 нагревается с целью вызвать этерификацию поверхностно-активного вещества на основе фторированной кислоты или ее соли спиртом, чтобы получить эфирное производное поверхностно-активного вещества на основе фторированной кислоты. Далее способ включает перегонку указанной смеси для получения дистиллята, содержащего указанное эфирное производное, отделение указанного эфирного
45 производного от указанного дистиллята и, факультативно, возврат оставшегося дистиллята в указанную смесь.

Под термином "поверхностно-активное вещество на основе фторированной кислоты" в контексте настоящего изобретения понимается поверхностно-активное
50 вещество, имеющее фторированную углеводородную группу и кислотную группу. Для удобства в дальнейшем описании настоящего изобретения этот термин будет использоваться для обозначения как кислотной, так и солевой формы.

Под термином "частицы адсорбента" в контексте настоящего изобретения

понимаются частицы, способные физически адсорбировать указанное фторированное поверхностно-активное вещество по любому механизму физической адсорбции, включая, в числе прочего, ионное взаимодействие, вызывающее физическую адсорбцию. Соответственно, термин "частицы адсорбента" включает ионообменные смолы, которые обычно связывают фторированные поверхностно-активные вещества, имеющие ионогенные группы, в результате процесса ионного обмена, хотя адсорбция на ионообменной смоле может также происходить в результате процесса физической адсорбции, иного чем процесс ионного обмена.

4. Подробное описание изобретения

Частицы адсорбента

Подходящие адсорбирующие частицы включают сажу, силикагель, глины и цеолиты. Широко используются частицы сажи. Форма адсорбирующих частиц не является особенно важной. Например, частицы адсорбента могут иметь тарельчатую форму, могут быть сферическими, цилиндрическими или стержневидными. Может также использоваться смесь адсорбирующих частиц, имеющих разную форму. Размер частиц адсорбента обычно составляет от 0.05 мм до 20 мм, как правило, от 0.1 мм до 10 мм. Практический диапазон размеров частиц составляет от 0.5 до 5 мм.

Адсорбирующие частицы обычно адсорбируют фторированное поверхностно-активное вещество на своей поверхности, поэтому обычно предпочтительно оптимизировать удельную площадь поверхности частиц, т.е. величину поверхности в пересчете на единицу веса. Обычно удельная площадь поверхности частиц адсорбента составляет от 10 до 5000 м²/г, как правило, от 100 до 3000 м²/г, а практический диапазон - от 300 до 2000 м²/г.

Кроме того, в качестве адсорбирующих частиц могут использоваться частицы анионообменной смолы. Примеры анионообменных смол, которые можно использовать для адсорбции фторированных поверхностно-активных веществ в процессе реализации настоящего изобретения, включают сильно-, средне- и слабощелочные анионообменные смолы. Термины сильно-, средне- и слабощелочная анионообменная смола определены в "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (Энциклопедия науки и технологии полимеров), изд-во John Wiley & Sons, 1985, том 8, стр.347, и в "Kirk-Othmer", изд-во John Wiley & Sons, 3-е изд., том 13, стр.687. В качестве анионообменных функциональных групп сильнощелочная анионообменная смола обычно содержит четвертичные аммониевые группы, среднещелочные смолы обычно содержат третичные аминогруппы, а слабощелочные смолы обычно содержат вторичные амины. Примеры серийно выпускаемых анионообменных смол, которые могут использоваться в настоящем изобретении, включают AMBERLITE® IRA-402, AMBERJET® 4200, AMBERLITE® IRA-67 и AMBERLITE® IRA-92, выпускаемые компанией Rohm & Haas, PUROLITE® A845 (компания Purolite GmbH) и LEWATIT® MP-500 (компания Bayer AG).

Неожиданно оказалось, что процесс регенерации, используемый в настоящем изобретении, не оказывает негативного воздействия на частицы анионообменной смолы, и они могут быть повторно использованы для адсорбции поверхностно-активных веществ на основе фторированных кислот из модели сточных вод.

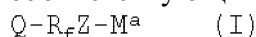
Адсорбирующие частицы могут быть в разной степени насыщены поверхностно-активным веществом на основе фторированных кислот, однако, как правило, процесс будет более эффективным при более высоких уровнях насыщения адсорбирующих частиц. Обычно адсорбирующие частицы насыщаются

поверхностно-активным веществом на основе фторированных кислот на 5-100%, как правило, на от 30 до 95% номинальной емкости адсорбирующих частиц. Номинальная емкость адсорбирующих частиц может быть определена путем насыщения "свежей" фазы адсорбента 0.1%-ным водным раствором поверхностно-активного вещества на основе фторированных кислот до проскока ПАВ через адсорбент. Проскок определяется как точка, в которой, по меньшей мере, 10% количества фторированного поверхностно-активного вещества, содержавшегося в водном растворе, все еще присутствует в этом растворе после контакта указанного водного раствора с частицами адсорбента.

Насыщенные адсорбирующие частицы могут получаться в результате различных процессов регенерации. Например, насыщенные адсорбирующие частицы могут получаться в результате осуществления процесса удаления поверхностно-активных веществ на основе фторированных кислот из сточных вод, образующихся в процессах получения, обработки или переработки фторполимеров. Альтернативно адсорбирующие частицы могут насыщаться поверхностно-активными веществами на основе фторированных кислот в процессе удаления фторированных поверхностно-активных веществ из дисперсий фторполимеров как описано, например, в публикации WO 00/35971, или в процессе удаления фторированных поверхностно-активных веществ из фильтратов после ультрафильтрации, как описано в патенте США 4396266.

Поверхностно-активное вещество на основе фторированных кислот

Указанное поверхностно-активное вещество на основе фторированных кислот представляет собой фторированное углеводородное поверхностно-активное вещество, имеющее по меньшей мере одну кислотную группу. Обычно такое поверхностно-активное вещество будет являться перфторированным углеводородным поверхностно-активным веществом. Примеры кислотных групп, входящих в указанное поверхностно-активное вещество, включают карбоксильные кислотные группы, сульфоновые кислотные группы и группы фосфорной кислоты. Способ, являющийся предметом настоящего изобретения, особенно подходит для регенерации поверхностно-активных веществ на основе (пер)фторированных алифатических кислот или их солей с адсорбирующих частиц, на которых адсорбированы указанные ПАВ. Способ, являющийся предметом настоящего изобретения, можно без труда использовать для регенерации фторированных поверхностно-активных веществ, соответствующих формуле:



где Q представляет водород, Cl или F, причем Q может находиться как в конечном положении, так и не в конечном положении, R_f представляет линейный или разветвленный перфторированный алкилен, содержащий от 4 до 15 атомов углерода, Z представляет COO^- , M^a представляет катион, включая H^+ , ион щелочного металла или ион аммония. Представительными примерами фторированных поверхностно-активных веществ, соответствующих вышеуказанной формуле (I), являются перфторалкановые кислоты и их соли, такие как перфторкаприловая кислота и ее соли, в частности, аммониевые соли.

Регенерирующая жидкость

В соответствии с предметом настоящего изобретения, для регенерации поверхностно-активного вещества на основе фторированных кислот с адсорбирующих частиц указанные адсорбирующие частицы смешиваются с регенерирующей жидкостью, содержащей спирт, факультативно кислоту и обычно

еще и воду. Указанная регенерирующая жидкость может быть приготовлена заранее и смешиваться с адсорбирующими частицами, или индивидуальные компоненты могут смешиваться с указанными адсорбирующими частицами по отдельности. Хотя порядок добавления не имеет особо важного значения, обычно предпочтительно добавлять кислоту в качестве последнего компонента. Добавление кислоты не является обязательным, поскольку поверхностно-активное вещество на основе фторированных кислот может автокатализировать реакцию этерификации со спиртом. Тем не менее, кислота обычно добавляется в указанную регенерирующую жидкость.

Подходящие спирты, которые можно использовать в настоящем изобретении, включают, в частности, низшие алифатические спирты, содержащие 1-5 атомов углерода, такие как метанол, этанол и пропанол. Можно также использовать ароматические спирты. Спирт можно также добавлять в форме предшественника этого спирта. Однако таковой предшественник должен образовывать спирт при условиях, используемых для инициирования реакции этерификации. Подходящие предшественники спирта могут включать соединения, такие как кетали, образующие соответствующие спирты в кислой среде, существующей в указанной регенерационной жидкости или в ее смеси с адсорбирующими частицами. Кислота, используемая в регенерирующей жидкости предпочтительно является неорганической кислотой, однако не исключается использование органической кислоты. Кроме того, указанная кислота предпочтительно является сильной кислотой, такой как, к примеру, серная кислота, соляная кислота, фосфорная кислота или азотная кислота. Количество и природа использованной кислоты обычно выбираются так, чтобы значение pH смеси регенерирующей жидкости и адсорбирующих частиц достигало не более 4, предпочтительно не более 3, и более предпочтительно не более 2.

Общее количество регенерирующей жидкости и ее состав обычно определяются в зависимости от подлежащего регенерации количества насыщенных частиц адсорбента и степени их насыщения. Обычно регенерирующая жидкость должна содержать спирт в стехиометрических количествах или в стехиометрическом избытке относительно количества поверхностно-активного вещества на основе фторированных кислот, адсорбированного на предназначенных для регенерации адсорбирующих частицах. Если эти данные отсутствуют, обычно следует использовать большой избыток регенерирующей жидкости. Это не окажет негативного воздействия на процесс регенерации, однако является недостатком, т.к. используется неоптимальное количество регенерирующей жидкости. Указанный избыток регенерирующей жидкости можно легко слить с регенерированных адсорбирующих частиц после завершения процесса регенерации. Слитую жидкость можно взвесить и проанализировать для определения фактического количества и состава слитой регенерирующей жидкости. Состав и количество слитой регенерирующей жидкости можно затем скорректировать добавлением соответствующих количеств компонентов, чтобы повторно использовать слитую регенерирующую жидкость. Повторное использование регенерирующей жидкости приводит к меньшему количеству отходов, экологически безвредно и снижает затраты.

Объемное соотношение регенерирующей жидкости и адсорбирующих частиц предпочтительно равняется не менее 2, хотя можно использовать и меньшие объемные соотношения. Однако меньшие объемные соотношения могут приводить к повреждению адсорбирующих частиц из-за напряжения, создаваемого при более низких объемных соотношениях. Можно использовать более высокие объемные соотношения, однако слишком большие объемные соотношения обычно

неэкономичны. Обычно объемное соотношение колеблется между 2 и 4.

Процесс регенерации

Согласно варианту реализации процесса, являющегося предметом настоящего изобретения, смесь адсорбирующих частиц и регенерирующей жидкости обычно нагревается, чтобы вызвать этерификацию поверхностно-активного вещества на основе фторированных кислот, и смесь перегоняется. В одном варианте реализации настоящего изобретения нагревание и перегонка могут осуществляться одновременно, т.е. смесь подвергается перегонке непосредственно после смешивания частиц адсорбента и регенерирующей жидкости. Альтернативно, смесь может нагреваться в течение некоторого времени, обычно до закипания, после чего начинается перегонка. Кроме того, реакция этерификации может быть инициирована без нагревания, например, путем перемешивания смеси в течение некоторого времени при комнатной температуре. Однако обычно более эффективным является инициирование этерификации путем нагревания смеси.

Процесс регенерации может проводиться под нормальным, повышенным или пониженным давлением. Обычно процесс проводится под давлением от 0.1 до 2 атм.; удобно проводить процесс под нормальным давлением, т.е. под давлением, равным примерно 1 атм. Смесь обычно нагревается до температуры кипения смеси, однако для превращения поверхностно-активного вещества на основе фторированных кислот в его эфирное производное можно использовать и более низкие температуры. Обычно процесс проводится при температурах от 30 до 100°C, наиболее часто от 50 до 85°C.

Указанная смесь, содержащая частицы адсорбента и эфирное производное поверхностно-активного вещества на основе фторированных кислот, перегоняется. Получающийся дистиллят содержит указанное эфирное производное. При наличии в дистилляте достаточного количества воды указанное эфирное производное обычно легко отделяется от остального дистиллята в виде отдельной фазы. Если в регенерирующей жидкости содержится достаточное количество воды, дистиллят обычно будет содержать достаточное количество воды. Альтернативно, для разделения фаз можно добавить в дистиллят воду. Обычно указанное эфирное производное образует нижнюю фазу. Следовательно, указанное эфирное производное можно легко отделить от дистиллята, и оставшийся дистиллят может быть возвращен в подлежащую перегонке смесь. Такой вариант реализации настоящего изобретения позволяет легко регенерировать фторированное поверхностно-активное вещество с использованием минимального количества регенерирующей жидкости. Кроме того, при последующем непрерывном повторном использовании регенерирующей жидкости перегонку можно начинать непосредственно после смешивания регенерирующей жидкости и частиц адсорбента.

Было найдено, что такой процесс регенерации является высокоэффективным и позволяет многократно повторно использовать частицы адсорбента, т.е. их можно регенерировать несколько раз до того, как их эффективность упадет ниже экономически приемлемого уровня, после чего их требуется утилизировать. Далее, настоящий процесс характеризуется высокой эффективностью удаления фторированного поверхностно-активного вещества с адсорбирующих частиц, поэтому даже когда частицы адсорбента подлежат утилизации из-за потери эффективности, остаточное содержание фторированного поверхностно-активного вещества на частицах адсорбента является очень низким. Кроме того, другие вещества, например, частицы фторполимера, которые могут адсорбироваться на адсорбирующих частицах помимо фторированного поверхностно-активного

вещества, обычно не мешают удалению фторированного поверхностно-активного вещества и регенерации частиц адсорбента. Было обнаружено, что данный процесс регенерации способен удалять с частиц адсорбента значительную часть адсорбированных частиц фторполимера.

5 Компетентным специалистам понятно, что после перегонки, данный процесс приводит к получению эфирного производного поверхностно-активного вещества на основе фторированных кислот. Такое эфирное производное может быть превращено в соответствующее поверхностно-активное вещество на основе фторированных кислот
10 или их солей путем гидролиза указанного эфирного производного способом, известным компетентным специалистам. Полученное таким образом поверхностно-активное вещество на основе фторированных кислот или их солей имеет достаточно высокое качество, поэтому его можно повторно использовать в процессе
15 получения фторполимеров путем полимеризации фторированных мономеров.

Следующие примеры более подробно иллюстрируют настоящее изобретение, однако настоящее изобретение не ограничивается приведенными примерами.

ПРИМЕРЫ

Примеры 1-3

20 Для адсорбции на активированном угле, служившем в качестве адсорбирующих частиц, использовали водный раствор перфторкаприлата аммония (APFO). Остаточный свободный APFO удалялся перед стадией регенерации путем однократной промывки водой. Состав проб водной фазы подвергался весовому анализу.

25 В опытах использовался активированный древесный уголь. Активированный уголь в форме гранул с размером частиц в 1.5 мм был получен от компании Merck.

Процесс регенерации

В нижеследующих примерах использовался следующий процесс регенерации: для проведения процесса адсорбции 120 г (230 мл) сухого активированного угля (влажный
30 вес после обработки водой: 277 г) и водный раствор перфторкаприлата аммония (концентрация 25000 ppm APFO) перемешивали при комнатной температуре. Хотя смесь выглядела мутной, после процесса адсорбции было обнаружено только незначительное количество мелких частиц. Насыщенный активированный уголь однократно промывался водой и переносился в аппарат для перегонки, состоящий из
35 колбы, снабженной механической мешалкой, термометром, паропроводом и холодильником. Затем добавлялась регенерирующая жидкость, состоящая из метилового спирта, воды и серной кислоты. Смесь нагревалась под требуемым давлением до начала перегонки. Сконденсированный пар разделялся на две жидкие
40 фазы. Нижняя фаза удалялась, а верхняя фаза возвращалась в перегонную колбу. За первые несколько часов отделялось более чем 90% нижней фазы. Перегонка прекращалась, как только переставало наблюдаться увеличение количества нижней фазы. Нижняя фаза состояла из метилового эфира перфторкаприловой кислоты. И сейчас обнаруживалось только пренебрежительно малое количество мелких частиц.

45 Пример 1

В ходе начального цикла насыщения на активированном угле адсорбировалось 34.4 г APFO. Это составляет 28.6% вес., основываясь на весе сухого активированного угля. В результате регенерации получалось 30.8 г метилового эфира PFOA. Это
50 соответствует регенерации 89.5% адсорбированного APFO.

Пример 2

Регенерированный активированный уголь из примера 1 промывался водой (мокрый вес: 289 г). При втором насыщении адсорбировалось 35.5 г APFO. В результате

регенерации активированного угля получалось 34.5 г метилового эфира PFOA. Это соответствует регенерации 97.2% адсорбированного APFO.

Пример 3

Регенерация проводилась в сущности согласно предыдущей процедуре с использованием регенерированного активированного угля из примера 2. Адсорбировалось 35.6 г APFO. В результате регенерации получалось 34 г метилового эфира PFOA (степень регенерации 95.5%).

Пример 4

Сухой активированный уголь загружали в две стеклянные колонки (диаметр 4.5 см). Первая колонка содержала 201 г, а вторая колонка - 205 г активированного угля. Объем каждого слоя равнялся примерно 400 мл. Колонки соединялись, и через них прокачивалась вода до удаления всех газов. Через колонки в направлении снизу вверх пропускаться водный раствор, содержащий 1200 ppm APFO и 30 ppm Genapol™ X080 (неионогенное поверхностно-активное вещество производства компании Clariant GmbH), с pH, равным 5.9. Скорость пропускания устанавливалась на уровне одного объема слоя в час. Отбирались пробы, которые анализировались на содержание остаточного APFO.

В элюенте первой колонки было обнаружено следующее содержание APFO (см. таблицу). Как и ожидалось, в элюенте второй колонки APFO не обнаруживался.

Адсорбировано APFO, г	PFOA в эффлоенте
6.6 g	<1 ppm
16.6 g	4 ppm
22.5 g	5 ppm
38.3 g	6 ppm
43.5 g	7 ppm
46.8 g	23 ppm
51.3 g	100 ppm
55.6 g	112 ppm

Колонки промывались 5 л деионизированной воды. Содержимое первой колонки переносили в колбу и проводили описанный выше процесс регенерации. В результате регенерации получалось 50.6 г метилового эфира PFOA. Это соответствует регенерации 91% адсорбированного APFO.

Примеры 5-18

Для адсорбции на анионообменных смолах, указанных ниже, использовали водный раствор перфторкаприлата аммония (APFO). Если требовалось получить полностью насыщенную анионообменную смолу, использовался избыток APFO относительно емкости анионообменной смолы, сообщенной ее изготовителем. Остаточный свободный APFO удалялся путем однократной промывки водой.

Использовались следующие анионообменные смолы:

A. AMBERLITE™ IRA 402 Cl (производства компании Rohm & Haas, хлоридная форма) > 1.3 экв./литр, сильнощелочная

A. AMBERLITE™ IRA 92 (производства компании Rohm & Haas) > 1.6 экв./литр, слабощелочная

C. AMBERLYST™ A 26 OH (производства компании Rohm & Haas, гидроксидная форма) > 0.8 экв./литр, сильнощелочная

Общее описание процесса насыщения и регенерации

Для проведения процесса насыщения влажную анионообменную смолу и водный раствор APFO перемешивали при комнатной температуре. APFO добавляли до тех

пор, пока анионообменная смола не насыщалась перфторкаприловой кислотой (PFOA). Насыщенная анионообменная смола однократно промывалась водой и переносилась в аппарат для перегонки, состоящий из колбы, снабженной механической мешалкой, термометром, паропроводом и холодильником. Затем добавлялась регенерирующая жидкость, состоящая из метилового спирта, воды и серной кислоты. Смесь нагревалась под требуемым давлением до начала перегонки. Сконденсированный пар разделялся на две жидкие фазы. Нижняя фаза удалялась, а верхняя фаза возвращалась в перегонную колбу. За первые несколько часов отделялось более чем 90% нижней фазы. Перегонка прекращалась, как только переставало наблюдаться увеличение количества нижней фазы. Нижняя фаза дистиллята состояла из метилового эфира перфторкаприловой кислоты (Me-PFOA). Анионообменная смола отделялась от оставшейся в колбе смеси путем фильтрации или декантации. Жидкость могла быть использована для регенерации следующей порции, например, после добавления израсходованных метанола и серной кислоты. После промывки анионообменной смолы водой ее можно было повторно использовать для следующего процесса адсорбции.

Примеры 5-8

Пример	Тип и количество смолы	Степень насыщения APFO	Регенерирующая смесь	Параметры перегонки	Количество нижней фазы (Me-PFOA), г
5	A Cl-форма 250 мл	Полностью насыщена и промыта водой	H ₂ SO ₄ , 100 г метанол, 300 г вода, 100 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 75°C Время перегонки 12 ч	141 г
6	Из Примера 5, сульфатная форма	Полностью насыщена и промыта водой	H ₂ SO ₄ , 100 г метанол, 600 г вода, 100 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 73°C Время перегонки 10 ч	144 г
7	Из Примера 6, сульфатная форма	Полностью насыщена и промыта водой	H ₂ SO ₄ , 100 г метанол, 300 г вода, 100 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 76°C Время перегонки 10 ч	138 г
8	Из Примера 7, сульфатная форма	Полностью насыщена и промыта водой	H ₂ SO ₄ , 100 г метанол, 300 г вода, 100 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 73°C Время перегонки 10 ч	147 г

Примеры 9-18

Пример	Тип и количество смолы	Степень насыщения APFO	Регенерирующая смесь	Параметры перегонки	Количество нижней фазы (Me-PFOA), г
5 9	СОН-форма 250 мл	Полностью насыщена и промыта водой	H ₂ SO ₄ , 100 г метанол, 300 г вода, 100 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 78°C Время перегонки 5 ч	101 г
10	Из примера 9, сульфатная форма	Полностью насыщена и промыта водой	H ₂ SO ₄ , 100 г метанол, 300 г вода, 100 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 78°C Время перегонки 10 ч	103 г
10 11	Из примера 10, сульфатная форма	Полностью насыщена и промыта водой	H ₂ SO ₄ , 100 г метанол, 300 г вода, 100 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 78°C Время перегонки 10 ч	103 г
12	СОН-форма 400 мл	Насыщена 151 г APFO	H ₂ SO ₄ , 200 г метанол, 600 г вода, 200 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 77°C Время перегонки 5 ч	147 г
13	В 300 мл	Насыщена 112 г APFO	H ₂ SO ₄ , 150 г метанол, 450 г вода, 150 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 77°C Время перегонки 14 ч	НОг
15 14	СОН-форма 250 мл	Насыщена 101 г APFO	H ₂ SO ₄ , 100 г метанол, 300 г вода, 100 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 78°C Время перегонки 7 ч	101 г
15 15	Из Примера 14, сульфатная форма	Насыщена 108 г APFO	H ₂ SO ₄ , 100 г метанол, 300 г вода, 100 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 78°C Время перегонки 11 ч	102 г
20 16	СОН-форма 400 мл	Насыщена 151 г APFO	H ₂ SO ₄ , 200 г метанол, 600 г вода, 200 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 77°C Время перегонки 8 ч	149 г
17	Из Примера 16, сульфатная форма	Насыщена 151 г APFO	Из партии 15 Анализ: H ₂ SO ₄ , 11.5% вес., метанол 44.3% вес.	Давление: нормальное Температура ребойлера 80°C Время перегонки 13 ч	148 г
25 18	Из Примера 17, сульфатная форма	Насыщена 151 г APFO	Из партии 16 803 г плюс H ₂ SO ₄ , 100 г, метанол 300 г	Давление: нормальное Температура ребойлера 79°C Время перегонки 13 ч	148 г

Формула изобретения

1. Способ регенерации поверхностно-активных веществ на основе фторированных кислот или их солей с частиц адсорбента, на которых адсорбированы указанные поверхностно-активные вещества на основе фторированных кислот, включающий насыщение адсорбирующих частиц поверхностно-активными веществами на основе фторированных кислот или их солей, промывку водой частиц адсорбента, на которых адсорбировано поверхностно-активное вещество на основе фторированной кислоты или ее соли; смешивание частиц адсорбента, на которых адсорбировано поверхностно-активное вещество на основе фторированной кислоты или ее соли, со спиртом и неорганической кислотой в присутствии воды, инициирование реакции этерификации указанного поверхностно-активного вещества на основе фторированной кислоты или ее соли указанным спиртом для получения эфирного производного указанного фторированного поверхностно-активного вещества, перегонку указанной смеси для получения дистиллята, содержащего указанное эфирное производное, отделение указанного эфирного производного от указанного дистиллята и необязательный возврат оставшегося дистиллята в указанную смесь и, необязательно, превращение указанного эфирного производного в соответствующее поверхностно-активное вещество на основе фторированной кислоты или ее соли.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанные адсорбирующие частицы являются сажей или анионообменной смолой.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное поверхностно-активное вещество на основе фторированных кислот содержит перфторированную алифатическую кислоту или ее соль.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный спирт является алифатическим

спиртом, содержащим от 1 до 5 атомов углерода.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество и природа указанной кислоты выбираются так, чтобы указанная смесь имела значение рН, равное 2 или меньше.

5 6. Способ по п.5, отличающийся тем, что указанная кислота является неорганической кислотой.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная этерификация инициируется нагреванием указанной смеси.

10 8. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная этерификация инициируется в присутствии воды.

15

20

25

30

35

40

45

50