

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 17/367 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 21/185 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804722.5

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1323993C

[22] 申请日 2003.2.27 [21] 申请号 03804722.5

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 1 [33] JP [31] 55914/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/002183 2003.2.27

[87] 国际公布 WO2003/074456 日 2003.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.27

[73] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 市田卓也 穗本幸生

[56] 参考文献

US5432259A 1995.7.11

JP47-16405A 1972.9.1

审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

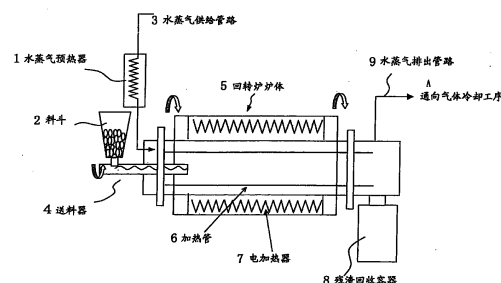
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含氟单体的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及由含氟聚合物制造含氟单体的新方法，特别是可以更简单地实施的方法。其是使用回转炉(5)热分解含氟聚合物来制造含氟单体的方法，包括向回转炉供给含氟聚合物和水蒸气(3)，并加热含氟聚合物。



1. 含氟单体的制造方法，其是使用回转炉热分解含氟聚合物来制造含氟单体的方法，其特征在于，其包括向回转炉供给含氟聚合物和水蒸气，并加热含氟聚合物。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述含氟聚合物是由四氟乙烯得到的聚合物。

3. 根据权利要求2所述的方法，其特征在于，由四氟乙烯得到的聚合物是选自聚四氟乙烯、四氟乙烯/全氟烷基乙烯醚共聚物以及四氟乙烯/六氟丙烯共聚物的至少1种聚合物。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述含氟单体是选自四氟乙烯、六氟丙烯以及八氟环丁烷的至少1种单体。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在500~700℃的温度实施热分解，以水蒸气的平均滞留时间为5秒~60秒向回转炉供给水蒸气。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在570~680℃的温度实施热分解。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在620~670℃的温度实施热分解。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，以水蒸气的平均滞留时间为10秒~30秒向回转炉供给水蒸气。

9. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，以低聚物的生成量小于等于应热分解的含氟聚合物的2质量%来实施所述方法。

10. 根据权利要求2所述的方法，其特征在于，关于生成的含氟单体，以六氟丙烯/全氟异丁烯的摩尔比大于20/1来实施所述方法。

11. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在惰性固体存在下进行热分解。

12. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，将热分解的温度计作T，单位为绝对温度K；水蒸气在回转炉内的平均滞留时间计作t，单位为秒时，以两者之积 $T \times t$ 至少为9000K·秒的条件来实施所述方法。

含氟单体的制造方法

5 技术领域

本发明涉及在水蒸气的存在下,通过含氟聚合物的热分解制造含氟单体的方法。制造的含氟单体可以用于制造含氟聚合物。

背景技术

- 10 含氟聚合物具有高的市场价值,因此,希望尽可能地循环使用以聚四氟乙烯(也称PTFE)为代表的含氟聚合物。例如通过在高温下热分解作为含氟聚合物的聚四氟乙烯来回收作为含氟单体的四氟乙烯(也称TFE)的方法,已在例如美国专利第3832411号中公开。在该方法中,利用高温水蒸气来加热由多孔性金属板支持的聚四氟乙烯,从而进行热分解。
- 15 该方法中,虽然生成高浓度的四氟乙烯,但是,仅能够以间歇方式进行。

- 另外,在Halina Miesowicz的论文(Przemysl Chemiczny, 1987, 66/7, 333-335)中也公开了在水蒸气氛围气下的聚四氟乙烯的热分解方法。在该方法中,在550℃~700℃、接近大气压的压力下以间歇方式热分解PTFE(尺寸:2~3mm)。根据该论文,当PTFE和水蒸气的比率(质量比)为1:10和1:15
- 20 时,在所生成的气体中会产生79质量%~88质量%的TFE和5质量%~9质量%的六氟丙烯(也称HFP),但是,同时会生成、沉淀出4质量%~9质量%的作为固体状副产物的粉末状低分子量聚合物(也称低聚物)。在该论文中,提示也有可能生成全氟异丁烯(也称PFIB)。由于该化合物有剧毒,因此,希望抑制其生成。

- 25 再者,已经知道在通过热分解TFE制造HFP时会生成PFIB(例如,参照特公昭40-24026号公报、美国专利第5705719号)。根据这些文献,生成的PFIB和HFP的摩尔比约为1/5。

低分子量聚合物作为上述那样的固体状副产物,如果沉积在装置内则可能产生多种问题。特别是沉淀在配管内时,最终会产生配管阻塞而

不能继续操作的问题。而且，这样的低分子量聚合物是含氟单体回收率低的因素。因此，希望抑制生成这样的固体状副产物，以使含氟聚合物稳定并高效率地热分解。

在特开平7-188073号公报中，公开了使用流动床热分解含氟聚合物来制造含氟单体的方法。在该方法中，利用水蒸气使惰性的粒状材料和聚物流动，在500℃~900℃的温度热分解含氟聚合物。一般来说，从稳定性的观点来看，流动床的操作不一定容易。而且，在该文献中指出其当时的技术问题，例如在650℃那样低的热分解温度会生成蜡质产物，其附着在壁上，会阻塞装置。该蜡质产物也是低分子量聚合物，虽然分子量不同，但是，其是同上述粉末状的低分子量聚合物类似的固体状副产物。下面，统一将这些固体状副产物称为低聚物。

发明内容

如上所述，虽然已公开了由含氟聚合物制造含氟单体的方法，但是，未必是能令人满意的，希望提供新的方法，优选是能更简单地实施的方法，更优选是能缓解上述方法中产生的问题的方法。

为解决上述课题进行研究的结果发现，对于水蒸气存在下通过热分解含氟聚合物来制造含氟单体，使用回转炉能有效地实施这种制造。与使用流动床的热分解相比，使用回转炉的热分解的优点是，能非常简单地实施稳定的连续操作。

因此，本发明提供使用回转炉热分解含氟聚合物来制造含氟单体的方法，所提供的方法包括向回转炉供给含氟聚合物和水蒸气，并在不低于可热分解的温度加热含氟聚合物。在本发明的方法中，热分解由四氟乙烯生成的含氟聚合物而生成的含氟单体中，除了四氟乙烯，通常还含有六氟丙烯和八氟环丁烷(C₄F₈，也称“C-318”)。

因此，本发明提供通过使用回转炉热分解由四氟乙烯生成的含氟聚合物来制造四氟乙烯的方法，所提供的方法包括向回转炉供给含氟聚合物和水蒸气，而后再不低于可热分解含氟聚合物的温度加热。另外，本发明提供使用回转炉制造六氟丙烯的方法，所提供的方法包括向回转炉

供给含氟聚合物和水蒸气，而后再不低于可热分解含氟聚合物的温度加热。

附图说明

5 图1表示实施本发明方法的装置的简要流程图。

符号说明

- 1 水蒸气预热器
- 2 料斗
- 3 水蒸气供给管路
- 10 4 送料器
- 5 回转炉炉体
- 6 加热管
- 7 电加热器
- 8 残渣回收容器
- 15 9 水蒸气排出管路

具体实施方式

本发明的实施方式之一，回转炉内被维持在不低于可热分解含氟聚合物的温度，从而生成含氟单体。生成的含氟单体伴随着供给到回转炉的水蒸气而从回转炉排出。在本说明书中，所述维持的温度称为含氟聚合物的“热分解温度(即，其是不低于可热分解的温度的温度，实际上可以产生热分解的温度)”。所述热分解温度通常可以认为和回转炉内的氛围气温度相对应，而且该温度通常是通过从回转炉的外部加热来实现，根据

20 需要，供给回转炉的水蒸气也可以辅助实现所述温度。

25 回转炉在炉内具有圆筒状加热区域。在本说明书中，回转炉内的氛围气温度是在所述圆筒状加热区域纵向上加热区域中央部上垂直于纵向的截面(实际是圆形的截面)的中心所测定的温度(以下也称中心温度)，即以炉的旋转轴上的点中在炉长度的中央点测定的温度为代表性温度使用，该温度是本发明方法中的热分解温度。因此，根据本发明的方法热

分解含氟聚合物时，热分解温度是指回转炉的中心温度。

对于回转炉内的氛围气温度，当沿回转炉的旋转轴方向测定温度时，全部的温度都和中心温度实质上不一定相同，实际上，也可以实质上不同。在所述不同的情况，沿旋转轴方向的炉内加热区域的其他温度(即，
5 中心温度以外的温度)通常可以在中心温度 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 的范围内，优选在中心温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 的范围内，更优选在中心温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的范围内。但是，最优选是沿回转炉的轴方向测定的温度沿着回转炉的轴方向实质上相同(例如中心温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的范围内)的情况。

如上所述，水蒸气具有辅助实现含氟聚合物的热分解温度的功能和
10 伴随生成的含氟单体从系统内排出的功能。因此，水蒸气通常以过热状态供给至回转炉，在需要辅助实现必要的热分解温度时，虽然与供给时相比，其温度在回转炉内会降低，但是，会以过热的状态从回转炉排出。正如在多数情况，当回转炉具有足够的加热能力时，过热状态的水蒸气的温度实质上不发生变化，某些情况下也会有水蒸气以温度有所上升的
15 状态从回转炉排出的情况。

在本发明的方法中，回转炉的温度因此也是含氟聚合物的热分解温度不低于含氟聚合物可热分解的温度(通常 500°C)，优选大于等于 570°C (例如 600°C 或 600°C 以上)，更优选大于等于 620°C (例如 650°C 或 650°C 以上)。一般来说，只要没有其他要素的制约(例如用于回转炉的材料的耐热
20 性问题等)，优选热分解温度高。通常在达到 700°C 的热分解温度实施，优选达到 680°C ，更优选达到 670°C 。另外，回转炉内的压力没有特别限定，通常，可以是 $0.01\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ ，例如是 $0.02\text{MPa}\sim 0.1\text{MPa}$ 。

在本发明的方法中，含氟聚合物热分解，但并不限于全部含氟聚合物都分解成含氟单体，通常，在分解产物中含有低分子量的含氟聚合物
25 即低聚物。当维持该低聚物在其热分解的温度时，可以形成更小分子量的含氟聚合物，此时，也会生成含氟单体。在回转炉内，生成的低聚物被水蒸气伴随后直到从回转炉排出的期间所经过的过程的温度，通常是比低聚物可热分解的温度高的温度。因此，水蒸气伴随已生成的低聚物在回转炉内滞留的时间里，低聚物进一步分解，其结果是，含氟单体的

总收率增加。另外，所述低聚物相当于在现有技术中说明的固体状副产物。

如果考虑这点，对于水蒸气在回转炉内的平均滞留时间，只要没有其他要素的制约(例如回转炉的体积过大等)，时间长是优选的。在本发明的方法中，回转炉内的水蒸气的平均滞留时间至少为5秒，例如8秒或8秒以上，优选至少为10秒，例如25秒或25秒以上，更优选至少为40秒，例如50秒或50秒以上或者60秒或60秒以上。具体来说，可以在10秒~30秒的滞留时间进行操作，与620℃~670℃的热分解温度组合是特别优选的。在本说明书中，作为平均滞留时间是使用由供给回转炉的水蒸气的体积流量(以通向炉的入口为基准)除回转炉空隙部分的体积(炉内处于空的状态时的空隙部分的体积，但是，在热分解时存在后述的如无机粒状物那样的惰性固体的情况下，为扣除其体积的空隙部分的体积，即构成加热区域的空隙部分的体积)所得到的值。另外，为调节滞留时间，可以与水蒸气一起供给氮气，此时，水蒸气的平均滞留时间依氮气的供给量而变短。

在本发明方法中，进行热分解的含氟聚合物是由含氟的单体生成的聚合物，即含氟的聚合物，其包括氟树脂及氟橡胶。聚合物可以是均聚物，也可以是共聚物。作为本发明方法中适宜的聚合物，可以列举出由四氟乙烯(TFE)衍生的物质，例如聚四氟乙烯、被称为全氟烷氧聚合物(PFA)的TFE/全氟烷基乙烯醚共聚物、被称为氟化乙丙烯(FEP)的四氟乙烯/六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物(也称氟橡胶)、聚氯三氟乙烯(也称PCTFE)等。

本发明中可以使用的含氟聚合物可以是在含氟聚合物成型时产生的屑、加工粉末或次品等，甚至是回收的废料等。因此，本发明的方法提供了含氟聚合物的实质上的回收方法。另外，本发明的方法中使用的含氟聚合物优选在热分解前预先形成小的尺寸，例如所谓的粒状形态，根据25 需要，可以事先实施粉碎等处理。优选的尺寸是例如最长径为2~5mm。

在本发明的方法中，热分解生成的含氟单体是可以用于制造含氟聚合物的含氟单体，主要是四氟乙烯，但是，通常也会同时生成如HFP、C-318那样的其他含氟单体。在所述的其他含氟单体中包括由含氟聚合物

的热分解直接生成的物质和TEF热分解的结果生成的物质。因此，也同时生成有毒的PFIB。除了所述的单体外，在含氟聚合物热分解时还会生成二氧化碳、上述的低聚物(要是降低温度其会固化，即形成固体状副产物)。

使用的回转炉可以是在工业废料处理等领域通常所使用的回转炉。

- 5 该回转炉可以是连续地处理含氟聚合物的回转炉，也可以是间歇地进行处理的回转炉。另外，由于在水蒸气存在下实施热分解，因此，水蒸气在向回转炉连续供给的同时，含有已生成的含氟单体等的水蒸气连续地从回转炉排出。

- 使用的水蒸气优选能实现热分解温度，并能伴随已生成的含氟单体
10 等从回转炉排出，一般来说，使用过热水蒸气。例如，可以使用温度为400~800℃的水蒸气。另外，通过除去从回转炉排出的水蒸气冷却后凝集的水，从水蒸气中分离出所生成的含氟单体等。随后，根据需要，分离精制含氟单体后，可以用于下面的用途。

- 对供给的水蒸气的量没有特别的限制，但是供给应能够实现规定的
15 热分解温度。为了连续地热分解含氟聚合物，例如相对于供给的含氟聚合物的质量，供给的水蒸气通常为0.4~5倍质量，优选0.6~3.0倍，更优选0.8~1.2倍。

- 为改善回转炉内的热分解效率，优选使惰性固体，特别是粒状物，更特别是无机粒状物与含氟聚合物一起存在于回转炉中。例如，通过将
20 砂子、玻璃、陶瓷、金属或金属氧化物等与含氟聚合物一起供给至回转炉，可以更有效地实现向含氟聚合物供给热量。相对于含氟聚合物的质量，优选使用0.1~10倍、特别是0.5~3倍的量的惰性固体，优选惰性固体与含氟聚合物大小相同。

- 如上所述，对于回转炉的温度即分解温度(T(K)，绝对温度)及平均滞留时间(t秒)，定性地说，分别越高、越长，对用以生成含氟单体的含
25 氟聚合物的热分解越理想，但是从工业角度来说，分解温度及平均滞留时间分别越低、越短，则越理想。考虑了所述相反想法后，在本发明的方法中，优选在分解温度(T(K))和平均滞留时间(t秒)的积即 $T \times t$ 至少为9000(K·秒)的条件下实施。更优选的方式是在 $T \times t$ 至少为20000(K·秒)

的条件下实施。

通过本发明的方法对由四氟乙烯衍生的含氟聚合物热分解而得到的分解产物例如含有20质量%~60质量%的四氟乙烯，还含有六氟丙烯例如10质量%~30质量%和八氟环丁烷20质量%~60质量%，以及含有少量的二氧化碳和全氟异丁烯(以通过冷凝除去水蒸气后得到的气体(25℃)作为基准的质量百分数)。另外，在热分解的产物中含有上述的低聚物，在对排出水蒸气的管路冷却、特别是急速冷却时，其会作为固体状副产物附着在管路壁面等上。其量相当少，通常小于等于应分解的含氟聚合物的10质量%，优选小于等于5质量%，更优选小于等于约2质量%，最优选小于等于1质量%，例如0.3质量%或0.3质量%以下。

另外，通过本发明的方法而热分解的含氟单体中，含有六氟丙烯和毒性大的全氟异丁烯，但是其量相当少。与上述现有技术那样制造六氟丙烯的情况比较，生成的全氟异丁烯的量非常少。这意味着本发明在如上所述那样热分解含氟聚合物得到含氟单体时，提供了制造六氟丙烯的新方法。而且，即使含氟聚合物的热分解温度是700℃以内的温度，如600℃~650℃的温度那样的低温条件，所述本发明的六氟丙烯的制造方法也可以在抑制全氟异丁烯生成的同时，高效率地制造六氟丙烯。

产业上利用的可能性

根据本发明，在通过热分解含氟聚合物制造含氟单体的方法中，可以特别地充分抑制在热分解装置的连续操作中构成障碍的低聚物的生成。而且，与以往的通过四氟乙烯气相热分解反应来制造六氟丙烯的方法相比，可以抑制毒性高的全氟异丁烯的产生。

实施例

下面，通过实施例更具体地说明本发明。

使用图1中用示意图简要表示的具有回转炉炉体的回转炉装置，实施本发明含氟单体的制造方法。回转炉炉体5具有长500mm、直径100mm的加热管6，该加热管按照通过电加热器7，可以从外部加热构成，电加热器7分开配置在其周围，并可设定温度。加热管以约1°的角度前方(以水蒸气流动方向为基准)向下倾斜，并能以1~30rpm旋转。从料斗2通过送料器4

连续地向回转炉供给待热分解的含氟聚合物(预先微粉碎至规定的大小(3~5mm))和石英砂(大小为3~5mm),另一方面,通过预热器1对来自管路3的水蒸气进行加热并连续地供给至回转炉。

使热分解生成的气体伴随通过回转炉后排出的水蒸气,经过水蒸气
5 排出管路9将其导入气体冷却工序(未图示)进行急速冷却,对水蒸气冷凝而除去水分,再通过气相色谱法求出除去水分后的气体组成。另外,将石英砂回收在回收容器8中。该石英砂可以返回料斗2再利用。通过放大所述装置,在工业上也可以同样的流程实施本发明的方法。

使用上述的回转炉,在表1所示的条件下实施聚四氟乙烯的热分解。
10 其结果一并示于表1中。

表 1

实 施 例	热分解温度		水蒸气 供给量	水蒸气 滞留 时间(t)	CO ₂	TFE	HFP	C-318	PFIB	其他	HFP/ PFIB 比率	低聚物 生成量	T×t
	℃	T(K)	质量比	秒	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%	摩尔比	质量%	K·秒
1	600	873	4.46	5	0.53	67.1	18.1	13.0	0.34	0.93	70	6.3	4365
2	600	873	2.23	10	0.40	59.0	19.4	19.5	0.43	1.27	60	5.0	8730
3	600	873	0.45	50	0.46	23.0	23.5	47.9	1.01	4.13	31	2.0	43650
4	650	923	2.23	10	0.60	54.1	19.5	23.4	0.65	1.75	40	2.2	9230
5	650	923	0.90	25	0.95	30.6	26.3	36.6	1.65	3.90	21	0.3	23075

- 水蒸气供给量是相对聚合物供给量的水蒸气供给量(以质量计)。
- 各气体组份以在回转炉排出的气体中所占的质量%表示。
- 低聚物生成量用以供给聚合物量为基准的质量%表示。

另外，使用的聚四氟乙烯是聚氟隆(ポリフロン)(商品名，大金工业生产)，以330g/hr的量供给。石英砂的供给量是330g/hr。热分解温度通过测定回转炉分割为3部分的中心温度求出。在沿旋转轴距离炉的入口5cm的地方以及离出口5cm的地方，其温度分别是590℃(实施例1~3)或者640℃(实施例4~5)、和590℃(实施例1~3)或者640℃(实施例4~5)。使用的水蒸气在入口的温度为600℃(实施例1~3)或者650℃(实施例4和5)、压力为0.1MPa、在出口的温度为600℃(实施例1~3)或者650℃(实施例4和5)。水蒸气的滞留时间通过回转炉的(空隙部的体积)/(供给的水蒸气体积流量)求出。低聚物的量由附着在连接回转炉至气体冷却工序(自然冷却)的水蒸气排出管路9内的壁面的低聚物附着量求出。

在实施例2的热分解条件下，在PTFE的热分解工序中生成约5%的低聚物，这在某些情况下(例如配管细的情况)有可能对热分解方法的连续实施产生妨碍。但是，在提高了热分解温度的实施例4中，生成的低聚物量降低至2.0%。进而，在延长了水蒸气滞留时间的实施例5中，生成的低聚物量降低至0.3%。

这表明，通过热分解导入回转炉内的PTFE等高分子量含氟聚合物，可以生成TFE等单体的气体和低分子量聚合物(低聚物)的气态物质，当所述低聚物的气态物质处于可进一步受到热分解而分解成四氟乙烯等单体气体的温度氛围气内时，在所述氛围气内滞留，即低聚物在所述氛围气内有滞留时间，可以有效抑制最终残留的作为副产物的低聚物。

如上所述的本发明包括下面的方式：

方式1：其是使用回转炉热分解含氟聚合物来制造含氟单体的方法，该方法包括向回转炉供给含氟聚合物和水蒸气，并加热含氟聚合物。

方式2：其是如上述方式1的制造方法，其中含氟聚合物是由四氟乙烯得到的聚合物。

方式3：其是如上述方式2的制造方法，其中由四氟乙烯得到的聚合物是选自聚四氟乙烯、四氟乙烯/全氟烷基乙烯醚共聚物以及四氟乙烯/六氟丙烯共聚物的至少1种聚合物。

方式4：其是如上述方式1~3任一个所述的制造方法，其中含氟单体

是选自四氟乙烯、六氟丙烯及八氟环丁烷的至少1种单体。

方式5：其是如上述方式1~4任一个所述的制造方法，其中在500~700℃的温度实施热分解，以水蒸气的平均滞留时间为5秒~60秒向回转炉供给水蒸气。

5 方式6：其是如上述方式1~5的任一个所述的制造方法，其中在570~680℃的温度实施热分解。

方式7：其是如上述方式1~6任一个所述的制造方法，其中在620~670℃的温度实施热分解。

方式8：其是如上述方式1~7任一个所述的制造方法，其中以水蒸气的
10 平均滞留时间为10秒~30秒向回转炉供给水蒸气。

方式9：其是如上述方式1~8任一个所述的制造方法，其中以低聚物的生成量小于等于应热分解的含氟聚合物的2%(质量基准)来实施所述方法。

方式10：其是如上述方式2~9任一个所述的制造方法，其中关于生成
15 的含氟单体，以六氟丙烯/全氟异丁烯的摩尔比大于20/1来实施所述方法。

方式11：其是如上述方式1~10任一个所述的制造方法，其中在惰性固体存在下进行热分解。

方式12：其是如上述方式1~11任一个所述的制造方法，其中将热分解的温度计作T，单位为绝对温度K；水蒸气在回转炉内的平均滞留时间
20 计作t，单位为秒时，以两者之积($T \times t$)至少为9000(K·秒)的条件来实施所述方法。

另外，本申请基于名称为“含氟聚合物的制造方法”的日本专利申请JP2002-55914号(2002年3月1日申请)，根据巴黎公约要求该申请的优先权。该申请公开的内容全部通过引用包含在本说明书中。

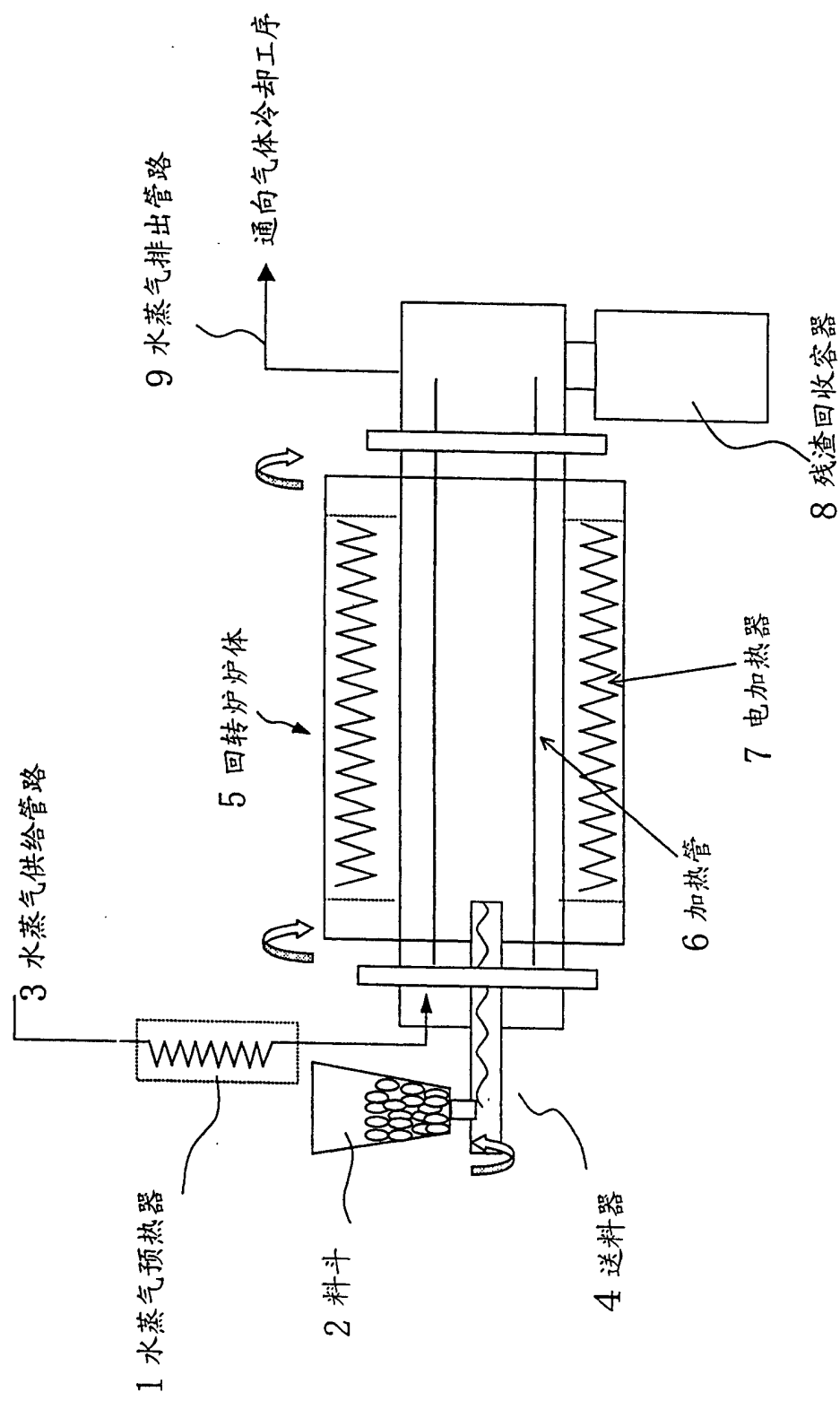


图 1