



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106459251 B

(45)授权公告日 2018.09.28

(21)申请号 201580031271.6

(22)申请日 2015.06.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106459251 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据
2014-124626 2014.06.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/065935 2015.06.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/194367 JA 2015.12.23

(73)专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市

(72)发明人 善家佑美 井坂忠晴 深川亮一
下野武司

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 庞东成 孟伟青

(51)Int.Cl.
C08F 6/10(2006.01)
C08F 2/06(2006.01)
C08F 14/18(2006.01)

(56)对比文件
CN 103619890 A,2014.03.05,
CN 103619890 A,2014.03.05,
CN 103534283 A,2014.01.22,
US 2010048956 A1,2010.02.25,
US 2007117939 A1,2007.05.24,

审查员 马玉玲

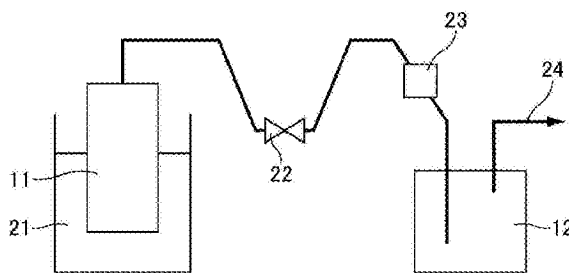
权利要求书1页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

氢氟烃的回收方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种氢氟烃的回收方法,该回收方法能够以高收率回收在含氟聚合物制造时所使用的氢氟烃,能够缩短回收时间。本发明涉及一种氢氟烃的回收方法,其包括下述工序:在氢氟烃的存在下通过悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合来制造湿润含氟聚合物的工序;将上述湿润含氟聚合物在容器内加热,将含有氢氟烃的气化物质气化并排出的工序;以及将上述排出的气化物质输送至冷却单元进行冷却的工序。



1. 一种氢氟烃的回收方法,其特征在于,其包括下述工序:

在氢氟烃的存在下通过悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合来制造湿润含氟聚合物的工序;

将所述湿润含氟聚合物在容器内加热,将含有氢氟烃的气化物质气化并排出的工序,其中,设容器的容积为V、设从所述容器排出的气化物质的排出速度为x时,x/V的值为0.140以下,容积V的单位为L、排出速度x的单位为kg/小时;以及

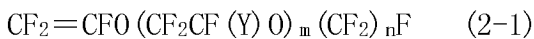
将所述排出的气化物质输送至冷却单元进行冷却的工序。

2. 如权利要求1所述的氢氟烃的回收方法,其中,氢氟烃的沸点为 $-10^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

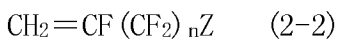
3. 如权利要求1或2所述的氢氟烃的回收方法,其中,氢氟烃的沸点为 $0^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求1或2所述的氢氟烃的回收方法,其中,在气化工序中,容器的内温为 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

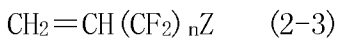
5. 如权利要求1或2所述的氢氟烃的回收方法,其中,含氟聚合物为具有如下聚合单元的含氟聚合物,所述聚合单元基于选自由四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、(全氟甲基)乙烯基醚、(全氟乙基)乙烯基醚、(全氟丙基)乙烯基醚、三氟乙烯、氟乙烯、下述式(2-1)所表示的全氟(烷基乙烯基醚)、下述式(2-2)所表示的单体、以及下述式(2-3)所表示的单体组成的组中的至少一种含氟单体,



式(2-1)中,Y表示氟原子或三氟甲基;m为0~2的整数;n为1~4的整数;



式(2-2)中,Z表示氟原子或氢原子;n为1~8的整数;



式(2-3)中,Z表示氟原子或氢原子;n为1~8的整数。

6. 如权利要求1或2所述的氢氟烃的回收方法,其中,含氟聚合物具有基于四氟乙烯的聚合单元和基于乙烯的聚合单元。

7. 如权利要求1或2所述的氢氟烃的回收方法,其中,该方法进一步包括将在冷却工序中冷却而液化了的气化物质输送至蒸馏单元而进行蒸馏的工序。

8. 如权利要求1或2所述的氢氟烃的回收方法,其中,在湿润含氟聚合物中添加沸点低于氢氟烃的含氟化合物。

9. 如权利要求1或2所述的氢氟烃的回收方法,其特征在于,该方法进一步包括将在气化工序中气化了的气化物质输送至压缩单元进行压缩的工序。

10. 如权利要求9所述的氢氟烃的回收方法,其中,压缩单元为压缩机。

11. 如权利要求1或2所述的氢氟烃的回收方法,其中,冷却单元为冷凝器。

12. 一种氢氟烃的利用方法,其特征在于,其包括对通过权利要求1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11所述的氢氟烃的回收方法所回收的氢氟烃进行再利用的工序。

氢氟烃的回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氢氟烃的回收方法。更详细地说,涉及在含氟聚合物的制造时使用的氢氟烃的回收方法。

背景技术

[0002] 作为含氟聚合物的制造方法,已知有乳液聚合法、悬浮聚合法。在这些聚合方法中,作为聚合介质,使用了全氟烃(PFC)、氯氟烃(CFC)。但是,PFC、CFC的全球变暖潜能值(GWP)大,并且氯氟烃(CFC)的臭氧破坏系数高,优选削减其用量。此外,由于PFC、CFC具有易于吸附至含氟聚合物的性质,因而在将含氟聚合物挤出成型时,若PFC、CFC脱离并气化则会导致发泡,成为成型不良的原因。因此有人提出了代替PFC、CFC的溶剂。

[0003] 在专利文献1中提出了一种聚合方法,该聚合方法包括使含氟单体与下述溶剂接触而成,所述溶剂含有碳、氟、至少1个氢原子、至少与氢原子相同数目的氟原子,含有不超过2个的相邻-CH₂-基,所有伯碳均不具备氢原子,除了-CF₂OCH₃原子团外不应含有甲基(-CH₃)。

[0004] 在专利文献2中提出了一种乙烯-四氟乙烯系共聚物的制造方法,其为包括在聚合介质中基于链转移剂的添加并使用聚合引发剂进行聚合的乙烯-四氟乙烯系共聚物的制造方法,该制造方法的特征在于,聚合介质是包括氟原子和1个以上且与氟原子相同数目以下的氢原子的碳原子数为3~10的饱和氢氟烃,链转移剂是碳原子数为3~10的饱和烃或饱和氢氟烃(其中,将包含氟原子和1个以上且与氟原子相同数目以下的氢原子的饱和氢氟烃除外)。

[0005] 此外,在使用上述这样的聚合介质的含氟聚合物的制造方法中,从经济性、环境的方面考虑,优选在聚合反应后将聚合介质分离、回收,进行再循环使用,因而已知有对聚合介质进行回收的方法。

[0006] 在专利文献3中记载了在下述含氟共聚物的制造方法中,在聚合反应后对反应溶剂进行回收,所述制造方法使用全氟庚烷作为反应溶剂,在相对于全部单体投料量为0.5摩尔%~4摩尔%的链转移剂的存在下使四氟乙烯和特定的含氟乙烯基醚发生共聚反应。

[0007] 在专利文献4中记载了一种含氟聚合物的制造方法,该制造方法包括在含有特定的低挥发性的氢氟醚(HFE)和水的聚合介质中使至少一种氟化单体聚合来生产含氟聚合物的工序,其中进一步包括下述工序:在使含氟聚合物凝集的同时对HFE溶剂进行蒸馏,将含氟聚合物和水与HFE溶剂分离的工序;将分离出的HFE溶剂再利用而用于其它工艺中的工序。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特表平7-504224号公报

[0011] 专利文献2:日本特开平6-298810号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2001-261714号公报

[0013] 专利文献4:日本特表2010-501673号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 如上所述,已知有将制造含氟聚合物时使用的溶剂进行回收的情况,但像专利文献3那样使用全氟庚烷等全卤烃作为溶剂的情况下,由于全卤烃不易从含氟聚合物中分离出,因而即使加热进行气化,也容易残存在含氟聚合物中,难以进行回收,因此回收需要耗费时间、回收率也低。进而,由于全卤烃易于挥发,因而基于冷却凝集的回收率差。

[0016] 与此相对,含氟醚与全卤烃相比,基于冷却凝集的回收率更高;但在专利文献4的方法中,为了在较短的回收时间内充分提高回收率,还有进一步改善的余地。

[0017] 本发明是鉴于上述现状而提出的,其目的在于提供一种氢氟烃的回收方法,该回收方法能够以高收率回收在含氟聚合物制造时所使用的氢氟烃,能够缩短回收时间。

[0018] 用于解决课题的方案

[0019] 本发明人对于能够将含氟聚合物制造时使用的氢氟烃以高收率进行回收、能够缩短回收时间的工艺进行了各种研究。结果发现,若使用氢氟烃,并且将所制造的湿润含氟聚合物在容器内加热,将含有氢氟烃的气化物质气化并排出,将气化了的气化物质输送至冷却单元并进行冷却,则能够容易地从含氟聚合物中分离出氢氟烃,能够无损失地回收氢氟烃。如此,使用氢氟烃作为聚合溶剂,在氢氟烃的存在下通过悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合制造湿润含氟聚合物,将该湿润含氟聚合物在容器内加热,将含有氢氟烃的气化物质气化并排出,将气化了的气化物质输送至冷却单元并进行冷却,从而能够将氢氟烃以高回收率进行回收、还能够缩短回收时间,因而发现能够解决上述课题,由此完成了本发明。

[0020] 即,本发明涉及一种氢氟烃的回收方法,其特征在于,其包括下述工序:在氢氟烃的存在下通过悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合来制造湿润含氟聚合物的工序;将上述湿润含氟聚合物在容器内加热,将含有氢氟烃的气化物质气化并排出的工序;以及将上述排出的气化物质输送至冷却单元进行冷却的工序。

[0021] 上述氢氟烃的沸点优选为 $-10^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0022] 上述氢氟烃的沸点优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] 在上述气化工序中,容器的内温优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0024] 上述含氟聚合物优选为具有如下聚合单元的含氟聚合物,上述聚合单元基于选自自由四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、(全氟甲基)乙烯基醚、(全氟乙基)乙烯基醚、(全氟丙基)乙烯基醚、三氟乙烯、氟乙烯、下述式(2-1):

[0025] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$ (2-1)

[0026] (式中,Y表示氟原子或三氟甲基。 m 为 $0\sim 2$ 的整数。 n 为 $1\sim 4$ 的整数。)所表示的全氟(烷基)乙烯基醚、下述式(2-2):

[0027] $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{Z}$ (2-2)

[0028] (式中,Z表示氟原子或氢原子。 n 为 $1\sim 8$ 的整数。)所表示的单体、以及下述式(2-3):

[0029] $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{Z}$ (2-3)

[0030] (式中,Z表示氟原子或氢原子。 n 为 $1\sim 8$ 的整数。)所表示的单体组成的组中的至少一种含氟单体。

- [0031] 上述含氟聚合物优选具有基于四氟乙烯的聚合单元和基于乙烯的聚合单元。
- [0032] 本发明的回收方法优选进一步包括将在冷却工序中冷却而液化了的气化物质输送至蒸馏单元而进行蒸馏的工序。
- [0033] 本发明的回收方法中,设容器的容积为V(L)、设从上述容器排出的气化物质的排出速度为x(kg/小时)时,x/V的值优选为0.140以下。
- [0034] 在上述湿润含氟聚合物中优选添加沸点低于氢氟烃的含氟化合物。
- [0035] 本发明的回收方法优选进一步包括将在气化工序中气化了的气化物质输送至压缩单元进行压缩的工序。
- [0036] 上述压缩单元优选为压缩机。
- [0037] 上述冷却单元优选为冷凝器。
- [0038] 本发明还涉及一种氢氟烃的利用方法,其特征在于,其包括对通过上述氢氟烃的回收方法所回收的氢氟烃进行再利用的工序。
- [0039] 发明的效果
- [0040] 本发明的回收方法由于包括上述技术特征,因而能够将含氟聚合物的制造时使用的氢氟烃以高收率进行回收、还能够缩短回收时间。

附图说明

- [0041] 图1为示出本发明的回收方法的整体工序的一例的流程图。

具体实施方式

- [0042] 本发明的回收方法包括在氢氟烃的存在下通过悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合来制造湿润含氟聚合物的工序。上述湿润含氟聚合物含有氢氟烃和含氟聚合物。通过悬浮聚合所制造的上述湿润含氟聚合物含有上述氢氟烃、水和含氟聚合物。
- [0043] 上述氢氟烃优选为不燃性。
- [0044] 上述氢氟烃优选碳原子数为3~10。若碳原子数少于3,则沸点低,因而需要降低冷却工序的温度,对冷凝器等冷却单元的设备负担增大,有可能耗费成本。若碳原子数超过10,则沸点高,因而在气化工序中需要提高容器的内温,设备负担增大,有可能耗费成本。另外,若气化工序的温度高,则含氟聚合物有可能发生着色。上述氢氟烃更优选碳原子数为7以下为、进一步优选为5以下。
- [0045] 上述氢氟烃由以下的组成式表示。
- [0046] $C_xF_yH_{(2x+2-y)}$
- [0047] (式中,X为1以上的任意整数,Y为1以上(2X+2-1)以下的任意整数。)
- [0048] 上述氢氟烃优选X为3~10、更优选X为3~7、进一步优选X为3~5、优选Y为1~10、更优选Y为1~7、进一步优选Y为2~5。
- [0049] 上述氢氟烃优选全球变暖潜能值(GWP)为5000以下、更优选为2000以下、进一步优选为1000以下。
- [0050] 无法回收而释放到大气的氢氟烃可成为促进地球温室化的原因物质,因此希望释放出的氢氟烃的GWP低。
- [0051] 上述氢氟烃的沸点优选为-10℃~100℃。若上述氢氟烃的沸点在上述范围,在聚

合后将气物质气化并进行回收时,与水等溶剂的分离变得容易。若沸点超过100℃,在气化工序中需要提高容器的内温,设备负担增大,还耗费成本。另外,气化工序的温度升高,含氟聚合物有可能发生着色。此外,若沸点超过100℃,则气化工序中同时伴随有水,与水的分离有可能变得困难。若沸点小于-10℃,则冷却工序中需要降低温度,对冷凝器等冷却单元的设备负担增大,也耗费成本。

[0052] 从与水的分离变得容易的方面出发,上述沸点更优选为0℃以上、进一步优选为5℃以上。另外,更优选为85℃以下、进一步优选为70℃以下、特别优选为60℃以下。

[0053] 作为上述氢氟烃,具体地说,优选选自HFC-236fa、HFC-245fa、HFC-365mfc以及HFC-43-10mee组成的组中的至少一种,更优选选自HFC-245fa、HFC-365mfc以及HFC-43-10mee组成的组中的至少一种。

[0054] 上述氢氟烃可以作为聚合溶剂使用。氢氟烃不存在氢氟醚所具有的麻醉作用等,安全性高。

[0055] 并且,不会像氢氯氟烃、氯氟烃那样破坏臭氧层。

[0056] 用量可以根据目标聚合物的种类、特性而适当选择。也可以将上述氢氟烃与其它聚合溶剂混合使用。此外,还可以将聚合引发剂溶解于上述氢氟烃中并投入反应容器中。即,上述含氢氟烃也可以引发剂溶剂的形式使用。

[0057] 制造上述湿润含氟聚合物的工序通过将含氟单体悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合来进行,作为聚合方法优选悬浮聚合法。

[0058] 上述含氟单体优选为选自四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、偏二氟乙烯[VdF]、三氟氯乙烯[CTFE]、(全氟甲基)乙烯基醚、(全氟乙基)乙烯基醚、(全氟丙基)乙烯基醚、三氟乙烯、氟乙烯、下述式(2-1):



[0060] (式中,Y表示氟原子或三氟甲基。m为0~2的整数。n为1~4的整数。)所表示的全氟(烷基)乙烯基醚、下述式(2-2):



[0062] (式中,Z表示氟原子或氢原子。n为1~8的整数。)所表示的单体、以及下述式(2-3):



[0064] (式中,Z表示氟原子或氢原子。n为1~8的整数。)所表示的单体组成的组中的至少一种含氟单体。

[0065] 上述式(2-1)中的m优选为0或1的整数、更优选为0。并且n优选为1~3的整数。

[0066] 上述式(2-2)中的Z优选为氢原子。并且n优选为1~6的整数、更优选为1~4的整数。

[0067] 上述式(2-3)中的Z优选为氟原子。并且n优选为1~6的整数、更优选为1~4的整数。

[0068] 上述含氟聚合物优选为氟树脂。上述氟树脂只要具有明确的熔点即可,没有特别限定。

[0069] 上述含氟聚合物的熔点优选为100℃~347℃、更优选为110℃~322℃。

[0070] 关于上述熔点,可以使用DSC装置(SEIKO社制造),以10℃/分钟的速度进行升温,

求出此时的溶解热曲线上的极大值所对应的温度,将其作为熔点。

[0071] 上述含氟聚合物的熔体流动速率[MFR]优选为1g/10分钟~100g/10分钟。

[0072] 上述MFR为按照ASTM D 3307在负荷5.0kg的条件下测定得到的值。测定温度根据含氟聚合物的熔点而不同。

[0073] 上述含氟聚合物优选为具有基于选自四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、偏二氟乙烯[VdF]、三氟氯乙烯[CTFE]、(全氟甲基)乙烯基醚、(全氟乙基)乙烯基醚、(全氟丙基)乙烯基醚、三氟乙烯、氟乙烯、下述式(2-1):



[0075] (式中,Y表示氟原子或三氟甲基。m为0~2的整数。n为1~4的整数。)所表示的全氟(烷基)乙烯基醚、下述式(2-2):



[0077] (式中,Z表示氟原子或氢原子。n为1~8的整数。)所表示的单体、以及下述式(2-3):



[0079] (式中,Z表示氟原子或氢原子。n为1~8的整数。)所表示的单体组成的组中的至少一种含氟单体的聚合单元的含氟聚合物。

[0080] 需要说明的是,在本说明书中,基于单体(monomer)的聚合单元表示单体分子中的碳-碳不饱和双键变成了单键的形态。

[0081] 上述含氟聚合物也可以具有基于非氟化单体的聚合单元,从维持耐热性、耐化学药品性等方面考虑,具有基于碳原子数为5以下的烯键式单体的聚合单元也为优选方式之一。上述含氟聚合物还优选具有基于选自自由乙烯[Et]、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、烷基乙烯基醚、氯乙烯、偏二氯乙烯和不饱和羧酸组成的组中的至少一种非氟化单体的聚合单元。

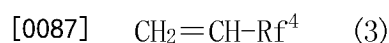
[0082] 上述含氟聚合物更优选具有基于四氟乙烯的聚合单元和基于乙烯的聚合单元。

[0083] 四氟乙烯与乙烯的混合气体具有爆炸范围,在气化工序中存在爆炸的危险性。但是,在氢氟烃存在下,爆炸范围变窄,从而爆炸的危险性减小,能够更安全地气化。

[0084] 作为上述含氟聚合物,优选为选自自由TFE/HFP共聚物[FEP]、TFE/全氟(烷基)乙烯基醚共聚物[PFA]、Et/TFE共聚物[ETFE]、TFE/HFP/VdF共聚物[THV]、VdF/TFE共聚物[VT]、聚偏二氟乙烯[PVdF]、聚三氟氯乙烯[PCTFE]以及CTFE共聚物组成的组中的至少一种,更优选为可进行熔融加工的含氟聚合物,进一步优选为选自自由ETFE、VT、CTFE共聚物和PFA组成的组中的至少一种,特别优选为ETFE。

[0085] 上述ETFE中,Et单元:TFE单元的摩尔比优选为20:80~80:20。更优选Et单元:TFE单元的摩尔比为35:65~55:45。ETFE为含有基于TFE的聚合单元和基于Et的聚合单元的共聚物,也可以具有基于其它含氟单体或非氟化单体的聚合单元。

[0086] 作为上述其它含氟单体或非氟化单体,只要可与Et和TFE这两者加成就没有特别限定,易于使用碳原子数为3~10的含氟乙烯基单体,例如可以举出六氟异丁烯、 $\text{CH}_2=\text{CFC}_3\text{F}_6\text{H}$ 、HFP等。其中下述式(3)所表示的含氟乙烯基单体也是优选方式之一:



[0088] (式中, Rf^4 表示碳原子数为4~8的全氟烷基)。

[0089] 并且,作为非氟化单体,可以为下述式(4)所表示的乙烯基单体:

[0090] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^4$ (4)

[0091] (式中,关于 R^4 ,其碳原子数没有特别限定,可以含有芳香环,也可以含有羰基、酯基、醚基、酰胺基、氰基、羟基或环氧基。 R^4 不含有氟原子)。

[0092] 并且,ETFE为Et/TFE/HFP共聚物[EFEP]也是优选方式之一,也可以进一步具有基于其它含氟单体(HFP除外)或非氟化单体的聚合单元。其它含氟单体和非氟化单体优选为聚合物整体的10摩尔%以下、更优选为5摩尔%以下。Et单元:TFE单元:基于其它含氟单体和非氟化单体的单体单元的摩尔比优选为31.5~54.7:40.5~64.7:0.5~10。

[0093] 上述VT中,VdF单元优选为35摩尔%~95摩尔%。

[0094] 上述CTFE共聚物优选为由CTFE单元、TFE单元、以及来自能够与CTFE和TFE共聚的单体[A]的单体[A]单元构成的共聚物,CTFE单元和TFE单元优选合计为90摩尔%~99.9摩尔%,单体[A]单元优选为0.1摩尔%~10摩尔%。

[0095] 作为单体[A],只要是能够与CTFE和TFE共聚的单体就没有特别限定,可以举出乙烯(Et)、偏二氟乙烯(VdF)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^1$ (式中, Rf^1 是碳原子数为1~8的全氟烷基)所表示的PAVE、 $\text{CX}^3\text{X}^4=\text{CX}^5(\text{CF}_2)_n\text{X}^6$ (式中, X^3 、 X^4 和 X^5 相同或不同,为氢原子或氟原子; X^6 为氢原子、氟原子或氯原子;n为1~10的整数)所表示的乙烯基单体、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{Rf}^2$ (式中, Rf^2 是碳原子数为1~5的全氟烷基)所表示的烷基全氟乙烯基醚衍生物等。

[0096] 作为上述烷基全氟乙烯基醚衍生物,优选 Rf^2 是碳原子数为1~3的全氟烷基的物质,更优选 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

[0097] 作为单体[A],其中,优选为选自由PAVE、上述乙烯基单体、以及烷基全氟乙烯基醚衍生物组成的组中的至少一种,更优选为选自由PAVE和HFP组成的组中的至少一种,特别优选为PAVE。

[0098] 单体[A]为PAVE的情况下,单体[A]单元优选为0.5摩尔%~5摩尔%、更优选为0.5摩尔%~3摩尔%。

[0099] CTFE单元优选为CTFE单元与TFE单元的合计的10摩尔%~90摩尔%、更优选为15摩尔%~80摩尔%、进一步优选为20摩尔%~70摩尔%。

[0100] 作为上述PFA中的全氟(烷基乙烯基醚),优选具有碳原子数为1~6的烷基的物质,更优选全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)或全氟(丙基乙烯基醚)。上述PFA中,全氟(烷基乙烯基醚)单元优选超过0.5摩尔%且为8.0摩尔%以下、更优选为0.7摩尔%~5.0摩尔%。

[0101] 上述VT、CTFE共聚物或PFA只要分别具有上述组成即可,也可以进一步聚合其它单体。作为上述其它单体,例如,在为上述VT的情况下,可以举出HFP、(全氟己基)乙烯;在为上述CTFE共聚物的情况下,可以举出Et、VdF;在为上述PFA的情况下,可以举出HFP。上述其它单体可以使用1种或2种以上。

[0102] 上述与VT、CTFE共聚物或PFA聚合的其它单体根据其种类的不同而不同,通常优选为所得到的含氟聚合物的2摩尔%以下。更优选的上限为1.5摩尔%。

[0103] 上述共聚物的各单体单元的含量可根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适宜组合来计算出。

[0104] 制造上述湿润含氟聚合物的工序通过至少在本发明中的氢氟烃的存在下对上述含氟单体进行悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合来进行,通过该聚合反应,利用至少含有本发

明中的氢氟烃的溶剂等溶剂来合成处于湿润状态的湿润含氟聚合物。即,通过上述聚合反应,在反应容器内得到含有含氟聚合物和溶剂的湿润含氟聚合物。

[0105] 需要说明的是,在上述制造工序后,可以将反应容器中含有的湿润含氟聚合物直接供于后述的气化、排出工序中,但在上述制造工序后将反应容器中含有的湿润含氟聚合物转移到其它容器中,之后供于气化、排出工序中的方式也在本发明的范围内。例如,在将反应容器的内部物质输送到被统称为滌洗器(デカンター)等的其它密闭容器中,之后进行气化、排出工序也是合适的示例之一。

[0106] 作为上述其它容器,并不限定为特定的密闭容器,只要为可进行气化、排出工序的容器或具备该容器的设备的容器,就可在本发明中使用。

[0107] 此外,在上述制造工序后,只要反应容器或上述其它容器中含有的湿润含氟聚合物含有本发明中的氢氟烃,也可以将溶剂的一部分或全部置换为其它溶剂等。

[0108] 作为上述其它容器,只要能够进行氢氟烃的气化就没有特别限制,例如可以举出具备离心薄膜干燥机、圆锥型带状干燥机、容器旋转型干燥机、诺塔混合器(NAUTA MIXER)、PV混合器、喷雾干燥机等干燥机等容器的设备的容器等。作为上述其它容器的材质,包括玻璃制、不锈钢制、其它耐蚀材等,根据需要可以具备搅拌机、温调夹套、温度计、旋风分离器等。

[0109] 聚合反应可如下进行:在反应容器中投入上述氢氟烃、含氟单体和必要时的其它添加剂,对反应容器的内容物进行搅拌,并将反应容器保持在特定的聚合温度,接着加入特定量的聚合引发剂,引发聚合反应,由此来进行。也可以投入与上述氢氟烃不同的聚合溶剂、表面活性剂、链转移剂、自由基捕捉剂等。聚合可以为间歇式聚合、半间歇式聚合或连续式聚合。需要说明的是,聚合反应中使用的反应原料可以在聚合反应开始后间歇或连续添加。

[0110] 作为与上述氢氟烃不同的聚合溶剂没有特别限制,例如可以举出:水;醇、醚、酮等非含氟有机溶剂;沸点为100℃以下的含氟有机溶剂。例如,在进行悬浮聚合时,可以使用C318等含氟有机溶剂。

[0111] 作为上述聚合引发剂,可以使用通常作为聚合引发剂使用的油溶性和/或水溶性聚合引发剂。进而还可以与还原剂等组合,以氧化还原的形式引发聚合。上述聚合引发剂的浓度可根据单体的种类、目标含氟聚合物的分子量、反应速度来酌情确定。

[0112] 可以在上述氢氟烃中溶解上述聚合引发剂并投入到反应容器。

[0113] 作为上述链转移剂,例如可以使用异戊烷、正戊烷、正己烷、环己烷等烃;甲醇、乙醇等醇;四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯代甲烷等卤代烃等。

[0114] 上述聚合反应中的聚合温度没有特别限定,优选为0℃~100℃、更优选为10℃~90℃。聚合压力也没有特别限定,优选为0.1MPa~10MPa、更优选为0.3MPa~5MPa。

[0115] 需要说明的是,上述聚合温度为反应容器内的溶剂的温度,上述聚合压力为反应容器内的压力。

[0116] 本发明的回收方法包括将湿润含氟聚合物在容器内加热,将含有氢氟烃的气化物质气化并排出的工序。

[0117] 上述容器可以为进行上述含氟单体的聚合反应的反应容器,也可以为具有气化单元的容器或具备该容器的设备的容器之类的其它容器。作为该其它容器,例如使用上述容

器。即,上述气化物质的气化工序可以在进行上述含氟单体的聚合反应的反应容器内进行,也可以在将反应容器内制造的湿润含氟聚合物输送到上述其它容器中之后在该容器内进行。

[0118] 作为将湿润含氟聚合物输送到上述其它容器中之后在该容器内进行上述气化物质的气化工序的方法,例如可进行将湿润含氟聚合物输送到具有气化单元的容器或具备该容器的设备中,之后使气化物质从湿润含氟聚合物中气化的气化工序,这也是本发明的合适方式之一。此外,例如,还可将湿润含氟聚合物输送到离心薄膜干燥机等中,供给至利用离心力等的固液分离工序等中,使湿润含氟聚合物的含液量降低,之后将该湿润含氟聚合物输送到上述其它容器中或在进行上述固液分离工序等的设备所具有的容器内,使气化物质从湿润含氟聚合物中气化,来进行气化工序,这也是本发明的合适方式之一。

[0119] 利用该气化工序,可以将含氟聚合物或溶剂等在湿润含氟聚合物中含有的化合物种与氢氟烃分离。

[0120] 在本说明书中,“气化物质”并不限于氢氟烃单质,也可以为除了氢氟烃外还含有在进行气化工序的容器内存在且在氢氟烃气化的条件下可发生气化的其它气体或液化气体、溶媒、溶剂等物质的混合物。需要说明的是,在气化工序中气化了的气化物质有时也在被输送至冷却单元的过程中一部分液化。

[0121] 上述在氢氟烃气化的条件下可发生气化的物质根据聚合反应中使用的氢氟烃的种类、以湿润含氟聚合物为代表的在进行气化工序的容器内含有的化合物种的种类来确定,该物质是聚合反应中使用的化合物,其沸点比聚合反应中使用的氢氟烃低或为同等程度,为在容器内对湿润含氟聚合物进行加热将氢氟烃气化的加热条件下发生气化的物质。作为这样的物质的具体例,可以举出未反应的含氟单体或非氟化单体、上述聚合溶剂、引发剂溶剂、链转移剂、稳定剂、水蒸气等。

[0122] 特别是在作为单体使用TFE、全氟(烷基乙烯基醚)来合成PFA的体系中,作为上述可发生气化的物质的具体例,可以举出TFE、全氟(烷基乙烯基醚)、聚合溶剂、引发剂溶剂、链转移剂、其它可共聚的含氟单体或非氟化单体、稳定剂、水蒸气等。

[0123] 此外,在作为单体使用TFE、乙烯、(全氟丁基)乙烯来合成ETFE的体系中,作为上述可发生气化的物质的具体例,可以举出TFE、乙烯、HFP、聚合溶剂、引发剂溶剂、链转移剂、其它可共聚的含氟单体或非氟化单体、稳定剂、水蒸气等。

[0124] 上述气化工序中的加热可通过使用加热单元来加热容器进行。作为该加热单元没有特别限定,可以举出热水浴、油浴、蒸气加热等。

[0125] 上述气化工序中的加热温度根据所合成的含氟聚合物的种类、氢氟烃的种类等,酌情设定成在不会引起含氟聚合物的分解、气化而氢氟烃发生气化的温度即可,例如,可进行加热使上述容器的内温为0℃~200℃。加热温度为超过200℃的高温时,可能会出现含氟聚合物着色等不良影响。

[0126] 作为上述加热温度,优选容器的内温为0℃~100℃。通过使气化工序中的容器的内温为0℃~100℃,加热单元可以使用热水浴,不耗费成本,作为加热单元也容易。

[0127] 上述容器的内温更优选小于100℃、进一步优选为90℃以下、特别优选为80℃以下。并且,上述容器的内温更优选为10℃以上、进一步优选为20℃以上、特别优选为40℃以上。

[0128] 上述容器的内温优选在上述温度范围且为超过上述氢氟烃的沸点的温度。

[0129] 上述气化工序没有特别限定,也可以使包含湿润含氟聚合物的上述容器内的压力为大气压以下来进行气化物质的气化。如此,通过使上述容器内的压力为大气压以下来进行气化物质的气化,能够进一步缩短回收时间、能够进一步将加热温度设定得更低,因而能够使含氟聚合物或水等与氢氟烃的分离更为容易。

[0130] 上述气化工序也可以在对上述容器内的湿润含氟聚合物进行搅拌的同时来进行。通过在对上述容器内的湿润含氟聚合物进行搅拌的同时进行气化物质的气化,能够使含氟聚合物或水等与氢氟烃的分离更为容易。

[0131] 上述湿润含氟聚合物的搅拌速度可考虑上述容器的尺寸、湿润含氟聚合物的浓度、含有目标氢氟烃的气化物质的气化速度等来适宜设定,例如优选为10rpm~600rpm。更优选为30rpm~300rpm。进一步优选为50rpm~250rpm。

[0132] 在进行上述气化工序时,也可以在湿润含氟聚合物中添加沸点低于氢氟烃的含氟化合物。特别是相对于含氟聚合物重量,进行上述气化工序的容器内所含有的氢氟烃的量较少的情况下,优选在湿润含氟聚合物中添加沸点低于氢氟烃的含氟化合物。通过在湿润含氟聚合物中添加沸点低于氢氟烃的含氟化合物来进行气化工序,氢氟烃与含氟聚合物的分离变得容易,可促进氢氟烃的气化,因而能够减少湿润含氟聚合物中残存的氢氟烃量。由此能够进一步提高氢氟烃的回收率。需要说明的是,基于这些情况,在本说明书中,也将添加到上述湿润含氟聚合物中的、沸点低于氢氟烃的含氟化合物称为“气化促进物质”。

[0133] 上述含氟化合物的沸点优选为-50℃以上、优选小于10℃、更优选为0℃以下、进一步优选小于0℃。

[0134] 作为上述气化促进物质,优选使用与含氟聚合物的亲和性高的物质,因而根据所制造的含氟聚合物的种类酌情选择即可,例如优选使用六氟丙烯[HFP]、全氟环丁烷(C318)。

[0135] 这些气化促进物质可以使用1种、也可以使用2种以上。

[0136] 作为在上述湿润含氟聚合物中添加气化促进物质的方式,例如可以举出作为含氟聚合物合成PFA、作为气化促进物质添加C318的方式;作为含氟聚合物合成ETFE、作为气化促进物质添加C318的方式;等等。

[0137] 作为上述气化促进物质的添加量没有特别限定,在设添加气化促进物质的时刻湿润含氟聚合物中含有的氢氟烃量为100质量%的情况下,相对于氢氟烃100质量%,上述气化促进物质的添加量优选为1质量%~10000质量%。通过使气化促进物质的添加量为这样的范围,能够充分发挥出添加气化促进物质的效果,能够进一步提高氢氟烃的回收率。

[0138] 本发明的回收方法包括将气化、排出工序中气化了的气化物质输送至冷却单元进行冷却的工序。通过将气化了的气化物质输送到冷却单元进行冷却,气态的气化物质被液化,得到含有氢氟烃的液态的气化物质。

[0139] 作为上述冷却工序中的冷却温度,可以适宜设定为气态的气化物质所含有的氢氟烃发生液化的温度,例如,优选进行冷却使冷却单元的内温为-30℃~20℃。该内温更优选为0℃~20℃。

[0140] 上述冷却温度优选小于上述氢氟烃的沸点,更优选小于上述氢氟烃的沸点且在上述冷却温度范围。

[0141] 作为上述冷却工序中的冷却单元没有特别限制,可以适当地使用冷凝器。即,上述冷却工序中的冷却单元为冷凝器也是本发明的适宜实施方式之一。

[0142] 本发明的回收方法优选进一步包括将在冷却工序中冷却而液化了的气化物质输送至蒸馏单元中进行蒸馏的工序。通过对在冷却工序中液化了的气化物质进行蒸馏,能够将气化物质所含有的氢氟烃与其它化合物分离,能够分离、回收氢氟烃。

[0143] 作为上述蒸馏工序中的蒸馏单元没有特别限制,例如可以举出蒸馏设备、多级蒸馏设备(精馏设备)等。

[0144] 对本发明的回收方法没有特别限定,可以进一步包括将在气化工序中气化了的气化物质输送至压缩单元进行压缩的工序。通过对气化了的气化物质进行压缩,能够提高气体浓度,导致氢氟烃的回收率更进一步提高。如此,在本发明的回收方法中,在进行压缩工序的情况下,优选将在气化工序中气化了的气化物质输送至压缩单元进行压缩工序后,将在该压缩工序中压缩后的气化物质输送至冷却单元进行冷却工序。即,上述压缩工序优选在气化、排出工序与冷却工序之间进行。

[0145] 作为上述压缩工序中的压缩比,上限没有特别限定,例如优选为2~40。压缩比为这样的范围时,气化了的气化物质可以说被充分地压缩了,能够有助于氢氟烃回收率更进一步的提高。

[0146] 作为上述压缩工序中的压缩单元没有特别限制,例如可以举出离心式压缩机、轴流式压缩机、容积式压缩机等。它们之中,特别优选容积式压缩机。即,上述压缩工序中的压缩单元为压缩机也是本发明的适宜实施方式之一。

[0147] 在上述压缩单元为压缩机的情况下,若输送来的气化了的气化物质在利用压缩机进行压缩之前发生了气化物质的液化,则会成为压缩机故障的原因,因而对输送来的气化了的气化物质在压缩前进行再次加热是更合适的。

[0148] 在本发明的回收方法中,可以将冷却工序中冷却而液化了的气化物质、或者在进行蒸馏工序的情况下将在蒸馏工序中分离出的氢氟烃输送到回收容器中进行回收。如此,包含下述工序的方式也是本发明的适宜实施方式之一,在该工序中,将在冷却工序中冷却而液化了的气化物质、或者在进行蒸馏工序的情况下将在蒸馏工序中分离出的氢氟烃输送到回收容器中进行回收。

[0149] 需要说明的是,在本发明中,例如可以在对液化了的气化物质进行回收的回收容器中具备冷却单元,同时进行冷却工序和气化物质的回收工序。即,下述方式也是本发明的适宜实施方式之一,在该方式中,冷却工序和气化物质的回收工序为将在气化工序中气化了的气化物质输送到具备冷却单元的回收容器中、将冷却而液化了的气化物质回收到回收容器中的工序。

[0150] 此外,可以进一步将回收到上述回收容器中的液化了的气化物质输送到蒸馏单元中进行蒸馏,从而进行氢氟烃的分离、回收。

[0151] 另外,从湿润含氟聚合物中分离、回收的氢氟烃可以进行再利用。

[0152] 本发明的回收方法中,在设上述容器的内容积为 V (L)、设从上述容器排出的气化物质的排出速度为 x (kg/小时)时,优选 x/V 的值为0.140以下。

[0153] 通过以这样的速度将气化了的气化物质从进行气化工序的容器输送到冷却单元中,在将含有氢氟烃的气化物质从进行气化工序的容器输送到冷却单元时,可以防止含氟

聚合物伴随气化物质而混入到气化物质中、从而含氟聚合物的收率降低。另外,在含氟聚合物混入到气化物质中的情况下,在将氢氟烃从气化物质中分离精制、进行再利用的方面是极为不利的。若气化物质的输送速度过快,则将气化物质从进行气化工序的容器输送到冷却单元时,含氟聚合物可能伴随着气化物质而混入。另一方面,若该输送速度过缓,则所得到的含氟聚合物可能会着色。上述 x/V 的值优选为0.0012以上。

[0154] 作为上述气化物质的输送速度,上述 x/V 的值更优选为0.0060以上、更优选为0.090以下、进一步优选为0.050以下。

[0155] 从上述进行气化工序的容器中排出的气化物质的排出速度(x)没有特别限定,可通过调整输送时的阀的开度、在配管中设置孔、或使配管径变细等来进行调整。例如,根据气化了的气化物质的排出速度对针形阀进行自动控制的方法也为适宜的方法之一。

[0156] 需要说明的是,尽管在本发明的回收方法中没有特别限定,但是相对于上述容器的每1L内容积,在气化工序后将残存在上述容器内的含氟聚合物干燥得到的含氟聚合物(以下也简称为“干燥含氟聚合物”)可以为0.01kg~0.4kg。

[0157] 在本发明的回收方法中,在气化了的气化物质、液化了的气化物质、或分离出的氢氟烃的输送中,可以使用通常应用的配管。需要说明的是,气化了的气化物质在被输送至冷却单元的过程中有时一部分会在配管内发生液化。

[0158] 在本发明的回收方法中,从湿润含氟聚合物中使气化物质气化,进行冷却、液化,对液化了的气化物质进行回收,进一步根据需要通过蒸馏来精制氢氟烃、进行再利用,但随着气化物质回收的进行,上述容器内的压力会降低。此时,在上述容器内的压力降低至-0.001MPa~-0.09MPa的时刻终止回收工序也是适当的,但本发明并不限于在上述容器内的压力为大气压以下的时刻终止回收工序。

[0159] 另一方面,关于在上述制造工序中合成的含氟聚合物,在本发明的回收方法中,在通过将湿润含氟聚合物在上述容器内加热、将气化物质气化并排出的工序而与含有氢氟烃的气化物质分离后,可以进行回收。此外,在通过聚合反应得到浆料形式的含氟聚合物的情况下,可通过将浆料从反应容器中取出并进行清洗、干燥来回收干燥含氟聚合物。通过进行干燥,能够以粉末形状回收含氟聚合物。

[0160] 若举出本发明回收方法的优选方式的一例,则可以举出下述方式:至少在氢氟烃的存在下通过悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合来制造湿润含氟聚合物;将上述湿润含氟聚合物在容器内加热,将含有氢氟烃的气化物质气化并排出;将上述气化了的气化物质输送至具备冷却单元的回收容器中,进行冷却,将液化了的气化物质回收到回收容器中;并且接着在上述容器内的湿润含氟聚合物中添加上述气化促进物质,从上述气化工序进行至上述回收工序;并进一步反复进行1次以上的从上述气化促进物质添加工序到回收工序;在最后的回收工序终止后,将上述容器内的压力恢复至大气压,对上述容器内的湿润含氟聚合物进行清洗、干燥,得到干燥含氟聚合物;另一方面,将回收至上述回收容器中的液化了的气化物质输送至蒸馏单元中进行蒸馏,对氢氟烃进行分离、回收。在该方式中,从气化促进物质添加工序到气化物质的回收工序优选反复进行3次以上。更优选为5次以上、进一步优选为7次以上。

[0161] 使用图1的流程图对本发明的回收方法的整体工序的一例进行说明。

[0162] 首先,在含有氢氟烃的聚合反应中所用的原料被投入到反应容器11中,进行聚合

反应,从而合成湿润含氟聚合物(湿润含氟聚合物制造工序)。在湿润含氟聚合物合成后,通过加热单元21进行加热,从而将含有氢氟烃的气化物质气化并排出(气化、排出工序)。接下来,将气化了的气化物质输送到冷凝器等冷却单元23中进行冷却(冷却工序)。并且将进行冷却而液化了的气化物质输送到回收容器12中进行回收(回收工序)。气化物质以外的气体由排气单元24排出。需要说明的是,含有氢氟烃的气化物质从反应容器11向冷却单元23的输送速度通过调整阀22的开度来调整气化物质的排出速度等进行调整。

[0163] 此外,在本发明中,只要可发挥出本发明的效果,也可以含有这些工序以外的工序,各工序可以反复进行2次以上。在各工序反复进行2次以上的情况下,在本申请发明中的各工序的方式中,各工序都实施至少1次即可。进而,在从气化、排出工序到回收工序为止的一系列工序反复进行数个循环的情况下,在至少1个循环中,在设容器的内容积为V(L)、设从上述容器排出的气化物质的排出速度为x(kg/小时)时,x/V的值优选为0.140以下。上述x/V的值更优选为0.090以下、进一步优选为0.050以下。另外,上述x/V的值优选为0.0012以上、更优选为0.0060以上。

[0164] 通过本发明的氢氟烃的回收方法所回收的氢氟烃能够再用于湿润含氟聚合物的制造等中。

[0165] 通过进行再利用,可以削减制造和购入氢氟烃的成本。并且还可以削减氢氟烃的排放量,因而可对降低环境负荷作出贡献。

[0166] 如此,包括对通过本发明的氢氟烃的回收方法所回收的氢氟烃进行再利用的工序的氢氟烃的利用方法也是本发明的优选方式之一。

[0167] 实施例

[0168] 下面举出实施例来更详细地说明本发明,但本发明并不限定于所述实施例。

[0169] 实施例的各数值通过以下方法测定。

[0170] [熔点]

[0171] 使用差示扫描量热计[DSC],将试样3mg以10℃/分钟从室温升温至300℃,之后以-10℃/分钟冷却至室温,再次以10℃/分钟从室温进行升温,将此时熔融峰的温度作为熔点。

[0172] [MFR]

[0173] 按照ASTM D3307-01,使用熔体流动指数测定仪,将在5kg负荷下在每10分钟内从内径2mm、长8mm的喷嘴中流出的聚合物的质量(g/10分钟)作为MFR。

[0174] <比较例1>

[0175] (聚合反应)

[0176] 向内容积175L的高压釜中投入蒸馏水55L,充分进行氮气置换后,投入全氟环丁烷(C318)38kg,将体系内保持在35℃、搅拌速度235rpm。

[0177] 投入环己烷64g、(全氟丁基)乙烯165g、乙烯240g、TFE 11kg,其后投入作为聚合引发剂的过氧化二碳酸二正丙酯(NPP)/甲醇的50重量%溶液300g,引发聚合。

[0178] 由于随着聚合的进行体系内压力降低,因而连续供给TFE/乙烯/C318混合物(TFE/乙烯/C318(摩尔比)=50/45/5),将体系内压力保持在1.25MPa。投入合计量为50kg的TFE/乙烯/C318混合物,继续搅拌24小时,终止反应。

[0179] (溶剂回收工序)

[0180] 设高压釜的内温为80℃、回收罐的内温为10℃,对于使用压缩机从高压釜气相部

输送气体成分的工序中的阀的开度进行调整,从而以约6.3kg/小时的速度输送到回收罐中。将在冷却工序中未被液化的回收罐内的气体成分从回收罐的排气管线排到储气罐中,以使回收罐的内压处于0.6MPa~0.8MPa的范围。利用8小时的时间使高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0181] 在回收罐中能够以TFE和乙烯的混合物形式回收的C318的回收率为80%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。所得到的氟树脂的熔点为245℃、MFR为7.3g/10分钟。需要说明的是,压缩机的压缩比为7.5。

[0182] <实施例1>

[0183] (聚合反应)

[0184] 在聚合反应中,代替C318而使用CF₃CH₂CF₂H(HFC-245fa、沸点15.3℃),除此以外进行与比较例1同样的操作。

[0185] (溶剂回收工序)

[0186] 设高压釜的内温为80℃、回收罐的内温为10℃,对于使用压缩机从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度进行调整,从而以约6.3kg/小时的速度输送到回收罐中。将在冷却工序中未被液化的回收罐内的气体成分从回收罐的排气管线排到储气罐中,以使回收罐的内压处于0.6MPa~0.8MPa的范围。利用8小时的时间使高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0187] 接着将500g的C318投入到内温为80℃的高压釜中,在高压釜内混合并等待30分钟,之后通过调整工序中的阀的开度,利用30分钟的时间以约1.1kg/小时的速度将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0188] 反复进行7次C318投料与降低至-0.02MPa为止的回收操作,之后恢复大气压,对反应生成物进行水洗。

[0189] 在聚合中投入的CF₃CH₂CF₂H中,在回收罐中能够以CF₃CH₂CF₂H、C318、TFE和乙烯的混合物形式回收的CF₃CH₂CF₂H的回收率为99%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。得到了39kg的氟树脂粉末,所得到的氟树脂的熔点为245℃、MFR为7.5g/10分钟。需要说明的是,压缩机的压缩比为7.5。

[0190] 将回收到回收罐中的CF₃CH₂CF₂H、C318、TFE和乙烯转移至SUS制的精馏塔(多级蒸馏塔)中,进行精馏(多级蒸馏),将CF₃CH₂CF₂H、乙烯、TFE和C318分离。分离出乙烯、TFE、C318后的CF₃CH₂CF₂H进一步利用简单蒸馏装置进行蒸馏。

[0191] (利用回收品的聚合和溶剂回收)

[0192] 在聚合反应中,代替C318而使用在上述溶剂回收工序中所回收的CF₃CH₂CF₂H(HFC-245fa),除此以外进行与比较例1同样的操作。

[0193] 进行与上述溶剂回收工序同样的操作,在聚合中投入的CF₃CH₂CF₂H中,在回收罐中能够以CF₃CH₂CF₂H、TFE和乙烯的混合物形式回收的CF₃CH₂CF₂H的回收率为99%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。得到了39kg的氟树脂粉末,所得到的氟树脂的熔点为245℃、MFR为7.3g/10分钟。

[0194] <实施例2>

[0195] (聚合反应)

[0196] 进行与实施例1同样的操作。

[0197] (溶剂回收工序)

[0198] 在溶剂回收工序中,不进行基于C318投料的回收操作,除此以外,进行与实施例1同样的操作。

[0199] 在回收罐中能够以与TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的回收率为90%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。

[0200] <实施例3>

[0201] (聚合反应)

[0202] 进行与实施例1同样的操作。

[0203] (溶剂回收工序)

[0204] 调整从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度,从而利用2.6小时的时间以约15.5kg/小时的速度输送到回收罐中,除此以外,进行与实施例2同样的操作。

[0205] 在回收罐中能够以与TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的回收率为90%。氟树脂与气体成分相伴,在回收液中以相当于0.01kg氟树脂粉末的量存在。

[0206] <实施例4>

[0207] (聚合反应)

[0208] 进行与实施例1同样的操作。

[0209] (溶剂回收工序)

[0210] 调整从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度,从而利用1.8小时的时间以约22kg/小时的速度输送到回收罐中,除此以外,进行与实施例2同样的操作。

[0211] 在回收罐中能够以与TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的回收率为90%。氟树脂与气体成分相伴,在回收液中以相当于0.03kg氟树脂粉末的量存在。

[0212] <实施例5>

[0213] (聚合反应)

[0214] 进行与实施例1同样的操作。

[0215] (溶剂回收工序)

[0216] 设高压釜的内温为80℃、回收罐的内温为10℃,对于使用压缩机从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度进行调整,从而以约25kg/小时的速度开始输送到回收罐中,结果氟树脂与气体成分相伴,在回收液中氟树脂以相当于5kg氟树脂粉末的量混入。 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的回收率为90%。需要说明的是,压缩机的压缩比为7.5。

[0217] <实施例6>

[0218] (聚合反应)

[0219] 进行与实施例1同样的操作。

[0220] (溶剂回收工序)

[0221] 设高压釜的内温为80℃、回收罐的内温为10℃,对于使用压缩机从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度进行调整,从而以约1kg/小时的速度输送到回收罐中。利用40小时的时间将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0222] 接着将500g的C318投入到内温为80℃高压釜中,在高压釜内混合并等待30分钟,之后通过调整工序中的阀的开度,利用3.5小时的时间以约0.2kg/小时的速度将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0223] 反复进行7次该C318投料与降低至-0.02MPa为止的回收操作,之后恢复大气压,对反应生成物进行水洗。

[0224] 在聚合中投入的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 中,在回收罐中能够以与C318、TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的回收率为99%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。

[0225] 将高压釜卸压,恢复到大气压后,进行干燥,得到氟树脂粉末39kg,但着色为浅灰色。所得到的氟树脂的熔点为245℃、MFR为7.0g/10分钟。需要说明的是,压缩机的压缩比为7.5。

[0226] <实施例7>

[0227] (聚合反应)

[0228] 进行与实施例1同样的操作。

[0229] (溶剂回收工序)

[0230] 设高压釜温度为80℃、回收罐温度为-20℃,在不使用压缩机的情况下,通过调整从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度,以约6.3kg/小时的速度输送到回收罐中。将在冷却工序中未被液化的回收罐内的气体成分从回收罐的排气管线排到储气罐中,以使回收罐的内压处于0.6MPa~0.8MPa的范围。利用8小时的时间使高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0231] 接着向内温为80℃的高压釜中投入500g的C318,在高压釜内混合并等待30分钟,之后通过调整工序中的阀的开度,利用30分钟的时间以约1.1kg/小时的速度将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0232] 反复进行7次C318投料与降低至-0.02MPa为止的回收操作,之后恢复大气压,对反应生成物进行水洗。

[0233] 在聚合中投入的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 中,在回收罐中能够以与C318、TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的回收率为90%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。所得到的氟树脂粉末为39kg,熔点为245℃、MFR为7.5g/10分钟。

[0234] 将回收到的回收罐中的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、C318、TFE和乙烯转移至SUS制的精馏塔(多级蒸馏塔)中,进行精馏(多级蒸馏),将 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、乙烯、TFE和C318分离。分离出乙烯、TFE、C318后的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 进一步利用简单蒸馏装置进行蒸馏。

[0235] <实施例8>

[0236] (聚合反应)

[0237] 在聚合反应中,代替C318而使用 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ (HFC-43-10mee、沸点55℃),除此以外进行与比较例1同样的操作。

[0238] (溶剂回收工序)

[0239] 设高压釜的内温为80℃、回收罐的内温为10℃,对于使用压缩机从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度进行调整,从而以约6.3kg/小时的速度输送到回收罐中。将在冷却工序中未被液化的回收罐内的气体成分从回收罐的排气管线排到储气罐中,以使回收罐的内压处于0.6MPa~0.8MPa的范围。利用8小时的时间使高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0240] 接着向内温为80℃的高压釜中投入500g的C318,在高压釜内混合并等待30分钟,

之后通过调整工序中的阀的开度,利用30分钟的时间以约1.1kg/小时的速度将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0241] 反复进行7次C318投料与降低至-0.02MPa为止的回收操作,之后恢复大气压,对反应生成物进行水洗。

[0242] 在聚合中投入的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 中,在回收罐中能够以 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 、C318、TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 的回收率为99%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。得到39kg的氟树脂粉末,所得到的氟树脂的熔点为245℃、MFR为7.5g/10分钟。需要说明的是,压缩机的压缩比为7.5。

[0243] 将回收到回收罐中的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 、C318、TFE和乙烯转移至SUS制的精馏塔(多级蒸馏塔)中,进行精馏(多级蒸馏),将 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 、乙烯、TFE和C318分离。分离出乙烯、TFE、C318后的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 进一步利用简单蒸馏装置进行蒸馏。

[0244] (利用回收品的聚合和溶剂回收)

[0245] 在聚合反应中,代替C318而使用上述溶剂回收工序中所回收的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ (HFC-43-10mee),除此以外进行与比较例1同样的操作。

[0246] 进行与上述溶剂回收工序同样的操作,在聚合中投入的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 中,在回收罐中能够以 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 、TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 的回收率为99%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。得到39kg的氟树脂粉末,所得到的氟树脂的熔点为245℃、MFR为7.3g/10分钟。

[0247] <实施例9>

[0248] (聚合反应)

[0249] 进行与实施例8同样的操作。

[0250] (溶剂回收工序)

[0251] 在溶剂回收工序中,不进行基于C318投料的回收操作,除此以外,进行与实施例8同样的操作。

[0252] 在回收罐中能够以与TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 的回收率为90%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。

[0253] <实施例10>

[0254] (聚合反应)

[0255] 进行与实施例8同样的操作。

[0256] (溶剂回收工序)

[0257] 调整从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度,从而利用2.6小时的时间以约15.5kg/小时的速度输送到回收罐中,除此以外,进行与实施例9同样的操作。

[0258] 在回收罐中能够以与TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 的回收率为90%。氟树脂与气体成分相伴,在回收液中以相当于0.01kg氟树脂粉末的量存在。

[0259] <实施例11>

[0260] (聚合反应)

[0261] 进行与实施例8同样的操作。

[0262] (溶剂回收工序)

[0263] 调整从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度,从而利用1.8小时的时间

间以约22kg/小时的速度输送到回收罐中,除此以外,进行与实施例9同样的操作。

[0264] 在回收罐中能够以与TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 的回收率为90%。氟树脂与气体成分相伴,在回收液中以相当于0.03kg氟树脂粉末的量存在。

[0265] <实施例12>

[0266] (聚合反应)

[0267] 进行与实施例8同样的操作。

[0268] (溶剂回收工序)

[0269] 设高压釜的内温为80℃、回收罐的内温为10℃,对于使用压缩机从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度进行调整,从而以约25kg/小时的速度开始输送到回收罐中,结果氟树脂与气体成分相伴,在回收液中氟树脂以相当于5kg氟树脂粉末的量混入。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 的回收率为90%。需要说明的是,压缩机的压缩比为7.5。

[0270] <实施例13>

[0271] (聚合反应)

[0272] 进行与实施例8同样的操作。

[0273] (溶剂回收工序)

[0274] 设高压釜的内温为80℃、回收罐的内温为10℃,对于使用压缩机从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度进行调整,从而以约1kg/小时的速度输送到回收罐中。利用40小时的时间将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0275] 接着向内温为80℃的高压釜中投入500g的C318,在高压釜内混合并等待30分钟,之后通过调整工序中的阀的开度,利用3.5小时的时间以约0.2kg/小时的速度将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0276] 反复进行7次该C318投料与降低至-0.02MPa为止的回收操作,之后恢复大气压,对反应生成物进行水洗。

[0277] 在聚合中投入的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 中,在回收罐中能够以与C318、TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 的回收率为99%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。

[0278] 将高压釜卸压,恢复到大气压后,进行干燥,得到氟树脂粉末39kg,但着色为浅灰色。所得到的氟树脂的熔点为245℃、MFR为7.0g/10分钟。需要说明的是,压缩机的压缩比为7.5。

[0279] <实施例14>

[0280] (聚合反应)

[0281] 进行与实施例8同样的操作。

[0282] (溶剂回收工序)

[0283] 设高压釜温度为80℃、回收罐温度为-20℃,在不使用压缩机的情况下,通过调整从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度,以约6.3kg/小时的速度输送到回收罐中。将在冷却工序中未被液化的回收罐内的气体成分从回收罐的排气管线排到储气罐中,以使回收罐的内压处于0.6MPa~0.8MPa的范围。利用8小时的时间使高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0284] 接着向内温为80℃的高压釜中投入500g的C318,在高压釜内混合并等待30分钟,

之后通过调整工序中的阀的开度,利用30分钟的时间以约1.1kg/小时的速度将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0285] 反复进行7次C318投料与降低至-0.02MPa为止的回收操作,之后恢复大气压,对反应生成物进行水洗。

[0286] 在聚合中投入的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 中,在回收罐中能够以与C318、TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 的回收率为90%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。所得到的氟树脂粉末为39kg,熔点为245℃、MFR为7.5g/10分钟。

[0287] 将回收到回收罐中的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 、C318、TFE和乙烯转移至SUS制的精馏塔(多级蒸馏塔)中,进行精馏(多级蒸馏),将 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 、乙烯、TFE和C318分离。分离出乙烯、TFE、C318后的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 进一步利用简单蒸馏装置进行蒸馏。

[0288] <实施例15>

[0289] (聚合反应)

[0290] 代替 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (HFC-245fa) 而使用 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-365mfc、沸点40.2℃),除此以外进行与实施例1同样的操作。

[0291] (溶剂回收工序)

[0292] 设高压釜的内温为80℃、回收罐的内温为10℃,对于使用压缩机从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度进行调整,从而以约6.3kg/小时的速度输送到回收罐中。将在冷却工序中未被液化的回收罐内的气体成分从回收罐的排气管线排到储气罐中,以使回收罐的内压处于0.6MPa~0.8MPa的范围。利用8小时的时间使高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0293] 接着向内温为80℃的高压釜中投入500g的C318,在高压釜内混合并等待30分钟,之后通过调整工序中的阀的开度,利用30分钟的时间以约1.1kg/小时的速度将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0294] 反复进行7次C318投料与降低至-0.02MPa为止的回收操作,之后恢复大气压,对反应生成物进行水洗。

[0295] 在聚合中投入的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 中,在回收罐中能够以 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、C318、TFE和乙烯的混合物形式回收的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 的回收率为99%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。得到39kg的氟树脂粉末,所得到的氟树脂的熔点为245℃、MFR为7.4g/10分钟。需要说明的是,压缩机的压缩比为7.5。

[0296] 将回收到回收罐中的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、C318、TFE和乙烯转移至SUS制的精馏塔(多级蒸馏塔)中,进行精馏(多级蒸馏),将 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、乙烯、TFE和C318分离。分离出乙烯、TFE、C318后的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 进一步利用简单蒸馏装置进行蒸馏。

[0297] <实施例16>

[0298] (聚合反应)

[0299] 在内容积175L的高压釜中投入蒸馏水42L,充分进行氮气置换后,投入 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (HFC-245fa) 33kg,将体系内保持在35℃、搅拌速度235rpm。

[0300] 投入全氟(丙基乙烯基醚) (PPVE) 1.67kg、甲醇292g、TFE 0.84MPa,其后投入作为聚合引发剂的过氧化二碳酸二正丙酯(NPP)/甲醇的50重量%溶液73g,引发反应。

[0301] 由于随着聚合的进行体系内压力降低,因而连续供给TFE,将体系内压力保持在

0.84MPa。投入总量为35kg的TFE,终止反应。

[0302] (溶剂回收工序)

[0303] 设高压釜的内温为80℃、回收罐的内温为10℃,对于使用压缩机从高压釜气相部输送气体成分的工序中的阀的开度进行调整,从而以约6.3kg/小时的速度输送到回收罐中。将在冷却工序中未被液化的回收罐内的气体成分从回收罐的排气管线排到储气罐中,以使回收罐的内压处于0.6MPa~0.8MPa的范围。利用8小时的时间使高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0304] 接着向内温为80℃的高压釜中投入500g的C318,在高压釜内混合并等待30分钟,之后通过调整工序中的阀的开度,利用30分钟的时间以约1.1kg/小时的速度将高压釜的压力降低至-0.02MPa。

[0305] 反复进行7次C318投料与降低至-0.02MPa为止的回收操作,之后恢复大气压,对反应生成物进行水洗。

[0306] 在聚合中投入的CF₃CH₂CF₂H中,在回收罐中能够以与C318和TFE的混合物形式回收的CF₃CH₂CF₂H的回收率为99%。伴随气体成分混入到回收液中的氟树脂粉末小于0.001kg。

[0307] 得到36kg的氟树脂粉末,所得到的氟树脂的熔点为304℃、MFR为2.0g/10分钟。需要说明的是,压缩机的压缩比为7.5。

[0308] 将回收到的回收罐中的CF₃CH₂CF₂H、C318和TFE转移至SUS制的精馏塔(多级蒸馏塔)中,进行精馏(多级蒸馏),将CF₃CH₂CF₂H、C318和TFE分离。分离出C318、TFE后的CF₃CH₂CF₂H进一步利用简单蒸馏装置进行蒸馏。

[0309] 将实施例1~16和比较例1的回收条件以及回收率示于表1。

[0310]

【表 1】

	比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
氟树脂	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE
溶剂	C318	HFC-245fa	HFC-245fa	HFC-245fa	HFC-245fa	HFC-245fa	HFC-245fa	HFC-245fa
回收率 [%]	80	99	90	90	90	90	99	90
输送速度 [(kg/hr)/L]	0.0360	0.0360	0.0360	0.0886	0.1257	0.1429	0.0057	0.0360
气化促进物质	-	0.0063	-	-	-	-	0.0011	0.0063
压缩比	无	C318	无	无	无	无	C318	C318
冷却温度 [°C]	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	无
回收液中的氟树脂量 [kg]	10	10	10	10	10	10	10	-20
回收液中的氟树脂量 [kg]	<0.001	<0.001	<0.001	0.01	0.03	5	<0.001	<0.001

[0311] 符号说明

[0312] 11:反应容器

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
氟树脂	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	PFA
溶剂	HFC-43-10mee	HFC-43-10mee	HFC-43-10mee	HFC-43-10mee	HFC-43-10mee	HFC-43-10mee	HFC-43-10mee	HFC-365mfc	HFC-245fa
回收率 [%]	99	90	90	90	90	99	90	99	99
输送速度 [(kg/hr)/L]	0.0360	0.0360	0.0886	0.1257	0.1429	0.0057	0.0360	0.0360	0.0360
气化促进物质	0.0063	-	-	-	-	0.0011	0.0063	0.0063	0.0063
压缩比	C318	无	无	无	无	C318	C318	C318	C318
冷却温度 [°C]	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	无	7.5	7.5
回收液中的氟树脂量 [kg]	10	10	10	10	10	10	-20	10	10
回收液中的氟树脂量 [kg]	<0.001	<0.001	0.01	0.03	5	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

- [0313] 12:回收容器
- [0314] 21:加热单元
- [0315] 22:阀
- [0316] 23:冷却单元
- [0317] 24:排气单元

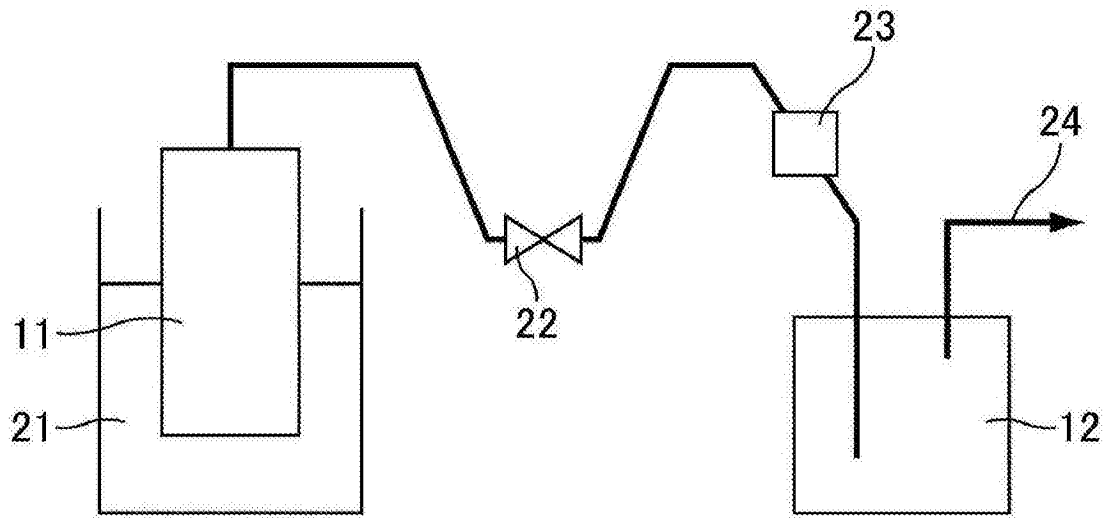


图1