[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C07C 21/18
C07C 21/185
C07B 37/06

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94117052.7

[45]授权公告日 2000 年 11 月 15 日

[11]授权公告号 CN 1058477C

[22]申请日 1994.10.5 [24]颁证日 2000.9.30
[21]申请号 94117052.7
[30]优先权
[32]1993.10.6 [33]DE [31]P4334015.6
[73]专利权人 迪尼昂有限公司
地址 德国伯格克辰
[72]发明人 T·舒特勒 K·欣特泽尔
H·J·斯托特 H·维布尔
[56]参考文献

FR2124212	1972. 9.22	C07C21/185
GB1496347	1977.12.30	C07C21/185

审查员 刘广新

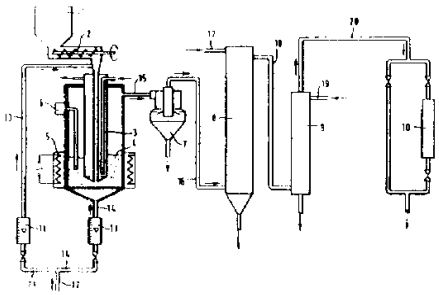
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 董嘉扬

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 氟化单体的制备方法

[57]摘要

如果将磨成细粉的聚合物同蒸汽一起引入流化床反应器，含氟的聚合物热解。导致高产率的纯氟化单体，该反应器装有一种惰性、颗粒材料作流化材料，蒸 汽则起流化气体的作用。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1．一种在蒸汽存在下通过热解氟化聚合物制备氟化单体的方法，该方法包括在流化床反应器中进行这种反应，反应器里装有惰性、颗粒状材料作流化材料，并喂入蒸汽作流化气体。

2. 权利要求 1 的方法，其中采用四氟乙烯的聚合物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中热解在 500—900℃之间的某个温度进行。

说　　明　　书

氟化单体的制备方法

由含氟聚合物热解回收氟化单体是已知的。例如，*US*—*A*3832411 述及由聚四氟乙烯借助与蒸汽一起加热进行热解以制备四氟乙烯的方法，蒸汽温度为约 405—760℃，没有采用减压，蒸汽同热解产物的摩尔比至少为 1：1。在此方法中，聚四氟乙烯被涂覆在多孔表面如金属丝面筛上，也可以用细筛材料覆盖或围起来。一般认为，是为了防止有些固体原材料给蒸汽和气体分解产物吹起来。熔融的聚四氟乙烯流过多孔的基体，由此形成钟乳石状，同时在场的热蒸汽在熔体液滴能到达容器底部之前必须使聚合物分解。该过程的实现和控制因此是很费钱的，实施中只可能分批进行。

如今已经发现，如果将要分解的含氟聚合物连续引入一台加热的流化床反应器，则该过程便变得可以易于控制，所述反应器中含有惰性、颗粒材料作流化材料，用蒸汽作流化的气体。

从 *Jurgen Merkel*，*University of Hamburg*，*Faculty of Chemistry*，1982 的研究报告中，已经了解了聚四氟乙烯在流化床中的热解。按照此种方法，将聚合物引入温度为 720—790℃，特别是 760—

790℃的流化砂床。与本发明的方法不同，其一部分气态的裂解产物作为流化介质被再循环入反应器。这里，四氟乙烯的产率不到5%（重量），六氟丙烯的产率为22%（重量），全氟环丁烷和全氟丁—1—烯加在一起产率为32—37%（重量），其中全氟环丁烷作为四氟乙烯的二聚体被算入所想要的“单体”之中。在温度较低时（例如650℃），生成约38%（重量）的蜡状产物，这导致反应器的器壁上结块，床层粘着在一起以及堵塞。同时还生成约2%（重量）的液体产物。这种方法因此没有获得重视。

与这种已知的方法不同，按照本发明的流化床方法，以高的产率得到了所想要的单体，而且实际上没有生成分子量较高的热解产物的麻烦。本发明优选的实施方案详细说明如下。

合适的原材料是氟化的均聚物和共聚物，它们可以是纯聚合物，各种聚合物的混合物，也可以是聚合物与填料诸如碳、玻璃或金属的混合物。这类聚合物材料的糊和分散体也是适用的。优选采用的是四氟乙烯的均聚物，也可以加有填料，诸如石墨或木炭状的碳，玻璃，或诸如青铜之类的金属。一般说来，只要在热解期间并不生成麻烦的副产物或本身并不阻碍热解的所有填料都是适用的。

流化床是通过引入蒸汽作流化介质来保持。采用惰性气体作流化介质一般是无益的，因为这会使生成的单体更难以分离。矿物质（诸如砂子），玻璃，陶瓷，金属氧化物（诸如氧化铝），以及类似的惰性物质被采用作为流化材料。

热解温度一般为500—900℃之间。热解所需要的热量可以借助热蒸汽或例如反应器壁的另外的直接或间接加热。优选的热解温度为600—750℃，又以625—675℃为更佳。

热解之后，在旋风分离器中将蒸汽和热解产物的混合物同夹带的固体颗粒分离，并靠喷入水中快速冷却，蒸汽冷凝出来。然后使热解产物干燥，例如用浓硫酸干燥，并经受分馏。

按照本发明的方法导致高产率的合用氟化单体。在聚四氟乙烯情况下，得到了基本上定量产率的四氟乙烯，六氟丙烯以及全氟环丁烷。仅生成很低含量的液体或固体热解副产物。

下面的实施例更详细地对本发明加以说明。

实施例

下面的实施例中采用的装置图示于附图。其中，(1)是贮料斗，(2)是计量螺杆，(3)是可以冷却的下流管，(4)是流化床，(5)是(电)加热器，(6)是温度探头(热电偶)，(7)是旋风分离器，(8)是冷却器(急冷器)(9)是洗涤器，(10)是带取样装置的容器，(11)是气体计量器(转子流量计)，(12)是来自蒸汽发生器的管路，蒸汽经过管线(13)和(14)进入流化床。热解气体通过管线(15)到达旋风分离器(7)，并由此经管线(16)到达冷却器(8)，水经过管线(17)充满冷却器。热解气体离开冷却器(8)再经管线(18)到达装满硫酸(经管线(19))的洗涤器(9)。洗涤好的热解气体然后通过管线(20)到达带有取样装置(10)的容器。

实验步骤

贮料斗(1)装有平均粒径约 0.5mm 的磨碎的聚四氟乙烯(*PTFE*)。物料借助计量螺杆(2)不断通过冷却的下流管(3),与来自管线(13)的蒸汽一起进入加热的砂子流化床(4)。该流化床包含140克粒度为 0.3—0.4mm 的海砂。热解温度(砂子流化床温度)如下面实施例所述。流化床高 5cm,直径为 7cm。补充的蒸汽(占总量 40%)来自流化床底部管线(14),经流入基板进入流化床,该基板构成流化床(4)的下部范围。蒸汽温度为 500℃,经管线(12)引入的速度为 5 克/分。蒸汽量的分配,也就是说 60%(体积)走管线(13),40%(体积)走管线(14),通过阀门和转子流量计(11)来控制。压力为 1 巴(绝对压力)。

气态热解产物与蒸汽一起经管线(15)离开流化床,并在旋风分离器(7)中与夹带的固体颗粒分离。然后气体经管线(16)通入急冷器(8),反应气体在其中被由管线(17)喂入的水喷淋冷却,蒸汽则冷凝出来。热解气体再经管线(18)通入洗涤器(9),该洗涤器经由管线(19)装满硫酸。气体混合物被硫酸干燥之后,再经管线(20)通入带有取样装置的容器(10)。

表 1 示出了不同的实验参数,表 2 示出了实验结果。

表 *I*	实施例 1	实施例 2
温度(℃)	650	700
PTFE 引入速度(克/分)	2	5

表 2　热解气体的组成(%,以重量计,用气相色谱法测定,采用校正因子)

	实施例 1	实施例 2
一氧化碳	0.4	0.8
三氟甲烷	0.05	0.1
三氟乙烯	0.05	0.1
四氟乙烯	85.0	82.5
六氟丙烯	6.0	8.5
八氟环丁烷	8.0	7.5
其它	0.5	0.5

说　明　书　附　图

