(19) **RU** (11) **2 127 719** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 C 19/08, 17/367**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94036006/04, 05.10.1994

(30) Приоритет: 06.10.1993 DE P 43 34 015.6

(46) Дата публикации: 20.03.1999

(56) Ссылки: US 3832411 A, 1974. SU 425465 A, 1979. US 3284169 A, 1966. US 2406153 A, 1946.

(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, Союзпатент

(71) Заявитель:
Дюнеон ГмбХ (DE)

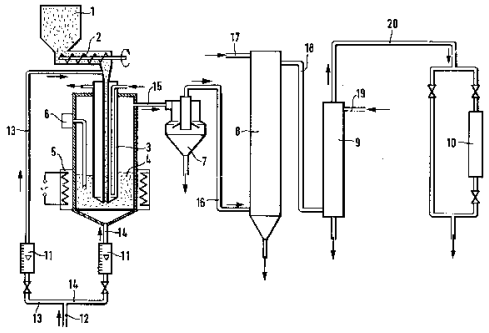
(72) Изобретатель: Томас Шеттле (DE), Клаус Хинтцер (DE), Ханс Йозеф Штаудт (DE), Херберт Вебер (DE)

(73) Патентообладатель:
Дюнеон ГмбХ (DE)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ

(57) Реферат:

Чистые фторированные мономеры с высоким выходом получают пиролизом фторполимеров при подаче тонкоизмельченного полимера с водяным паром в реактор псевдоожиженного слоя. В качестве материала псевдоожиженного слоя используют инертный гранулированный материал, а водяной пар применяется в качестве псевдоожиженного газа. Температура пиролиза 500-900°C. Предпочтительно проводят пиролиз полимера тетрафторэтилена. Разработана новая технология разложения полимеров. 2 з.п. ф-лы, 2 табл. 1 ил.



RU 2127719 C1

RU 2127719 C1

(19) **RU** (11) **2 127 719** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 C 19/08, 17/367**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94036006/04, 05.10.1994

(30) Priority: 06.10.1993 DE P 43 34 015.6

(46) Date of publication: 20.03.1999

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul.Il'inka, 5/2, Sojuzpatent

(71) Applicant:
Djuneon GmbKh (DE)

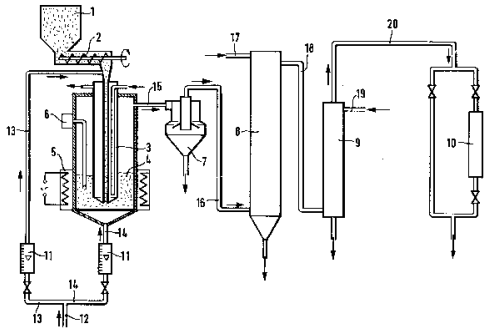
(72) Inventor: Tomas Shettle (DE),
Klaus Khinttser (DE), Khans Jozef Shtaudt (DE), Kherbert Veber (DE)

(73) Proprietor:
Djuneon GmbKh (DE)

# (54) METHOD OF PRODUCING FLUORINATED MONOMERS

(57) Abstract:

FIELD: polymers disposal. SUBSTANCE: pure fluorinated monomers are obtained with high yield by pyrolysis of fluorinated polymers, which is performed by feeding finely crumbled polymer with steam into fluidized-bed reactor. Material of fluidized bed is inert granulated material, whereas steam is used as fluidizing gas. Temperature of pyrolysis ranges from 500 to 900 C. For pyrolysis, tetrafluoroethylene is largely used. EFFECT: new polymer degradation technology developed. 3 cl, 1 dwg, 2 tbl



RU 2127719 C1

RU 2127719 C1

Получение фторированных мономеров путем пиролиза фторполимеров известно. Так, например, заявка США 3832411 описывает способ получения тетрафторэтилена путем пиролиза политетрафторэтилена, когда пиролиз проводят путем нагревания с водяным паром при температуре между примерно 405 и 760 °С и без применения вакуума, при этом мольное соотношение водяного пара к продуктам, полученным в результате пиролиза, составляет по меньшей мере 1:1.

При этом способе политетрафторэтилен наносят на пористую поверхность, например на сито из проволочной сетки, а также и покрывают ситовым материалом сверху или обкладывают со всех сторон.

Тем самым нужно предотвращать то, что части твердого исходного материала выдуваются наверх паром и газообразными продуктами разложения.

Расплавленный политетрафторэтилен течет через пористую подложку и образует при этом сталактиты, причем имеющийся горячий пар может разложить полимер до того, как капли расплава смогут достигнуть дна резервуара.

Поэтому осуществление этого способа и управление им является очень дорогостоящим и практически возможно только периодически.

Сейчас обнаружили, что этот способ хорошо поддается регулированию, если фторполимер, который нужно подвергнуть пиролизу, непрерывно подают в нагретый реактор псевдоожиженного слоя, который содержит в качестве материала псевдоожиженного слоя инертный, гранулированный материал.

В качестве псевдоожиженного газа служит водяной пар. Из диссертации Юргена Меркеля, Гамбургский университет, факультет химии, 1982, известен пиролиз политетрафторэтилена в псевдоожиженном слое.

При этом способе полимер подают в псевдоожиженный слой, содержащий песок, при температуре от 720 до 790°С, особенно при температуре 760 и 790°С. В отличие от способа согласно изобретению часть газообразных продуктов расщепления в качестве среды псевдоожиженного слоя отводится назад в реактор в циклическом процессе.

При этом выход тетрафторэтилена меньше 5 вес.%, выход гексафторпропена 22 вес. % и выход перфторциклобутана /он в качестве димера тетрафторэтилена относится здесь к требуемым "мономерам" / и перфторбутана - 1 суммарно составляет 32 - 37 вес.%.

При более низких температурах /примерно 650°С/ образуется примерно 38 вес. % воскообразных продуктов, которые приводят к налипаниям на стенках, приклеиванию к стенкам и закупоркам.

В дальнейшем образуется примерно 2 вес.% жидких продуктов. Поэтому этот способ не приобретает особого значения.

В отличие от этого известного способа при методе применения псевдоожиженного слоя согласно изобретению получают требуемые мономеры с высоким выходом и практически без вредных высокомолекулярных продуктов, получаемых в результате пиролиза.

Предпочтительные формы осуществления изобретения разъясняются в дальнейшем более подробно.

В качестве исходных материалов пригодны фторированные гомополимеры и сополимеры в виде чистых полимеров, смесей различных полимеров, а также и смесей полимеров с наполнителями как углерод, стекло или металлы.

Подходят также пасты и дисперсии подобных полимерных веществ. Предпочтителен гомополимер тетрафторэтилена, а также в соединении с наполнителями как углерод в виде графита или угля, стекло или металлы как бронза.

В общем подходят все наполнители, которые не образуют при пиролизе никаких вредных побочных продуктов или которые не влияют на сам пиролиз.

Псевдоожиженный слой сохраняется при помощи подачи водяного пара в качестве псевдоожиженной среды. Использование инертных газов в качестве среды псевдоожиженного слоя в общем не является благоприятным, так как они затрудняют отделение образованных мономеров.

В качестве материала псевдоожиженного слоя применяют минеральные вещества, такие как песок, стекло, керамика, окиси металлов, таких как алюминия, и аналогичные инертные вещества.

Температура пиролиза находится в общем в пределах между 500 и 900°С. Тепло, необходимое для пиролиза, можно подать как при помощи нагретого пара, так и путем дополнительного прямого или косвенного нагревания, например, стенки реактора.

Предпочтительная температура пиролиза находится в пределах между 600 и 750°С, в частности в пределах между 625 и 675°С. После пиролиза смесь водяного пара с продуктами, полученными в результате пиролиза, освобождают в циклоне от увлеченных частиц твердого вещества и путем введения воды быстро охлаждают, при этом водяной пар конденсируется.

Непосредственно за этим продукты, полученные в результате пиролиза, высушивают, например, при помощи концентрированной серной кислоты и подвергают фракционной перегонке.

Способ согласно изобретению приводит к образованию пригодных фторированных мономеров с высоким выходом. В случае с политетрафторэтиленом получают тетрафторэтилен, гексафторпропен и перфторциклобутан с почти количественным выходом. Жидкие или твердые побочные продукты, полученные в результате пиролиза, образуются только в чрезвычайно незначительном количестве.

В следующих примерах изобретение разъясняется более подробно.

Примеры. Аппаратура, используемая в следующих примерах, изображена на чертеже в виде схемы. На нем /1/ - емкость для хранения, /2/ - шнековый дозатор, /3/ - охлаждаемая погруженная труба, /4/ - псевдоожиженный слой, /5/ - электроподогрев, /6/ - датчик температуры/термоэлемент/, /7/ - циклон, /8/ - холодильник /холодильник для быстрого охлаждения/, /9/ - экстрактор, /10/ - емкость с устройством для отбора проб и /11/ - газовые счетчики /ротаметры/.

/12/ - подводящая труба парогенератора,



RU 2127719 C1

RU 2127719 C1

при этом пар через подводящие трубы /13/ и /14/ направляется в псевдоожиженный слой. Газы, выделяющиеся при пиролизе, попадают через подводящую трубу /15/ в циклон и оттуда через подводящую трубу /16/ в холодильник, который через подводящую трубу /17/ заполняется водой.

Затем из холодильника /8/ газы, выделяющиеся при пиролизе, попадают через подводящую трубу /8/ в экстрактор /9/, который через подводящую трубу /19/ заполняется серной кислотой.

Затем промытые газы, выделяющиеся при пиролизе, попадают через подводящую трубу /20/ в емкость с устройством для отбора проб /10/.

Проведение испытания: емкость для хранения /1/ содержит измельченный политетрафторэтилен /ПТФЭ/ со средним диаметром частиц примерно 0,5 мм. Он непрерывно направляется с помощью шнекового дозатора /2/ через охлажденную погруженную трубу /3/ с водяным паром из подводящей трубы /13/ в подогретый псевдоожиженный слой, содержащий песок /4/.

Этот псевдоожиженный слой состоит из 140 г морского песка с размером частиц от 0,3 до 0,4 мм. Температура пиролиза /температура псевдоожиженного слоя, содержащего песок/ указана ниже в примерах. Псевдоожиженный слой имеет размеры поперечного сечения от 7 до 5 см. Снизу дополнительный водяной пар /40% общего количества / через подводящую трубу /14/ попадает через обдуваемое дно, которое ограничивает псевдоожиженный слой /4/ снизу. Температура водяного пара составляет 500°С, скорость подачи через подводящую трубу /12/ 5г/мин. Распределение общего количества водяного пара 60 об.% через подводящую трубу /13/ и 40 об.% через подводящую трубу /14/ регулируется через вентили и ротаметры /11/. Абсолютное давление составляет 1 бар.

Газообразные продукты, полученные в результате пиролиза, покидают с водяным паром псевдоожиженный слой /4/ через подводящую трубу /15/ и освобождаются в циклоне /7/ от увлеченных частиц твердого вещества.

Затем газы поступают через подводящую трубу /16/ в холодильник для быстрого охлаждения /8/, в котором газы, выделяющиеся в результате реакции, охлаждаются путем впрыскивания воды через подводящую трубу /17/, при этом водяной пар конденсируется.

Затем газы, выделяющиеся при пиролизе, попадают через поводящую трубу /18/ в экстрактор /9/, который через подводящую трубу/19/ наполняется серной кислотой.

Затем газовая смесь, высушенная с помощью серной кислоты, попадает через подводящую трубу /20/ в емкость /10/ с устройством для отбора проб.

Изменяющиеся параметры испытания показывает табл.1, результаты испытаний представлены в табл.2.

## Формула изобретения:

1. Способ получения фторированых мономеров путем пиролиза фторированных полимеров в присутствии водяного пара, отличающийся тем, что реакцию взаимодействия проводят в реакторе псевдоожиженного слоя, который содержит в качестве псевдоожиженного материала инертный гранулированный материал, а в качестве псевдоожиженного газа подают водяной пар.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют полимер тетрафторэтилена.

3. Способ по п.1 или 2 отличающийся тем, что пиролиз проводят при температуре от примерно 500 до 900°С.

RU 2127719 C1

RU 2127719 C1

Таблица 1

| | Пример 1 | Пример 2 |
|---|---|---|
| Температура /°С/ | 650 | 700 |
| Скорость подачи ПТФЭ /г/мин./ | 2 | 5 |

Таблица 2

Состав газов, выделяющихся при пиролизе, в вес.% /определено с помощью газовой хроматографии, с поправочным коэффициентом/

| | Пример 1 | Пример 2 |
|---|---|---|
| моноокись углерода | 0,4 | 0,8 |
| трифторметан | 0,05 | 0,1 |
| трифторэтилен | 0,05 | 0,1 |
| тетрафторэтилен | 85,0 | 82,5 |
| гексафторпропен | 6,0 | 8,5 |
| октафторциклобутан | 8,0 | 7,5 |
| прочие | 0,5 | 0,5 |

RU 2127719 C1

RU 2127719 C1