

废聚四氟乙烯回收生产四氟乙烯单体的研究

张宗礼 杜刚 吉鹏举 朱璟 井欣

(天津大学石油化工技术开发中心,天津 300072)

摘要 在负压系统中,采用真空热裂解法裂解废聚四氟乙烯(waste PTFE)塑料,对四氟乙烯(TFE)单体生产工艺进行研究。考察了裂解压力、裂解温度对废 PTFE 的转化率和 TFE 收率的影响。结果表明,裂解压力是影响裂解产物中 TFE 质量分数的主要因素。在一定温度下,降低裂解压力,有利于提高 TFE 收率。当裂解温度为 500 °C,系统绝对压力小于 0.5 kPa 时,TFE 收率可达 98%。

关键词 废聚四氟乙烯塑料 裂解 回收 四氟乙烯

中图分类号 TQ320.9 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)10-0141-04

Study on the preparation of TFE by pyrolyzing waste PTFE

Zhang Zongli Du Gang Ji Pengju Zhu Jing Jing Xin

(Research & Development Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract In the subatmospheric pressure system, the preparation of tetrafluoroethylene(TFE) monomer by pyrolyzing waste polytetrafluoroethylene(PTFE) was studied. The pyrolyzing pressure and temperature were investigated. The results showed that the pressure was the most important factor in pyrolysis process. At a certain temperature, it was favorable for increasing TFE yield under lower pressure of the pyrolysis. When the pyrolyzing temperature was 500 °C and pressure lower than 0.5 kPa, the yield of the TFE was 98%.

Key words waste PTFE; pyrolysis; reclamation; TFE

四氟乙烯(TFE)常温下为无色、无味气体,易燃易爆^[1],主要用途是作为单体生产各种均聚或共聚的高聚物,即生产氟塑料和氟橡胶,其中以聚四氟乙烯(PTFE)塑料应用最为广泛。同时 TFE 又是全氟单碘烷、 α 、 ω -全氟二碘烷与含氟表面活性剂的合成中间体^[2-4],其下游产品具有精细化、高技术含量、高附加值等特点,开发潜力巨大。TFE 贮存条件苛刻,需要使用阻聚剂三乙胺、萘烯,并用高纯氮保护,保持 -35 °C 低温^[5]。因此 TFE 需随用随制,不能久存与运输。

PTFE 是最重要的氟塑料,以 TFE 为原料,利用悬浮法、分散等方法聚合而成^[6]。PTFE 俗称“塑料王”,耐热、耐化学性非常好,摩擦系数低,电气绝缘性能十分优异。由于其独特的性能,使 PTFE 在工业及生活中需求量不断增加。据统计^[7,8],全球 PTFE 生产能力已达 80 kt/a,我国 PTFE 生产能力已达 7 kt/a,因此每年将产生大量的废旧 PTFE。PTFE 非常稳定,几乎不能被生物降解。若不进行回收处理,不但会造成严重的白色污染,而且是对可回收利用资源的浪费。

对于废旧 PTFE 的处理,目前已有机械粉碎、辐射裂解和高温裂解 3 种方法。机械粉碎法是用机械力使废料发生力学变化从而得到粒径相对较小的粉料,该操作过程要求废料不含填料,且在粉料成型过程中一般要加入改性剂,最终产品粘合力差是这种方法的主要缺点^[9]。辐射裂解法是利用高能射线打断分子链,使 PTFE 分子链发生无规则断裂,生成大量的聚合度较低的 PTFE,这种方法要求废料不含填料,回收也不够彻底^[10]。高温裂解法是在 425 ~ 700 °C 的高温下,使 PTFE 分解成小分子,再回收其中有用的的小分子。其中可利用的小分子有:四氟乙烯、六氟丙烯(HFP)、八氟环丁烷(OFCE)等有利用价值的小分子,但温度高于 700 °C 时会产生少量的八氟异丁烯(OFIB)、氟光气(COF₂)等剧毒物质。

3 种方法中以高温裂解法产品质量高、回收最为彻底,且高温裂解法对废料无要求,不论是添加了填料、染料还是某些和 PTFE 共聚的合金化合物,都

收稿日期:2007-02-02; 修订日期:2007-06-01

作者简介:张宗礼(1964~),男,硕士,副研究员,从事含氟化合物的研究与开发。E-mail:zhangzongli@tju.edu.cn

可通过高温裂解加以回收利用。国外已有对 PTFE 废料的高温裂解报道^[11,12],但都是在有惰性气氛存在条件下进行,过程繁琐,设备复杂。

本研究采用真空热裂解法裂解废旧 PTFE,回收彻底,制备出纯度较高的 TFE 单体。实验证明,真空热裂解法是废旧 PTFE 回收利用的良好途径,也是实验室制备少量 TFE 单体的简易方法。

1 实验部分

1.1 原料及设备仪器

原料:废旧 PTFE 塑料,天津市第九塑料厂;PTFE 悬浮粉,浙江巨圣氟化学有限公司。

设备仪器:不锈钢裂解釜,0.5 L;双级旋片式真空泵,2X-4A,上海博一泵业制造有限公司;气相色谱,安捷伦 1790 型,惠普中国。

实验设备流程图如图 1 所示。

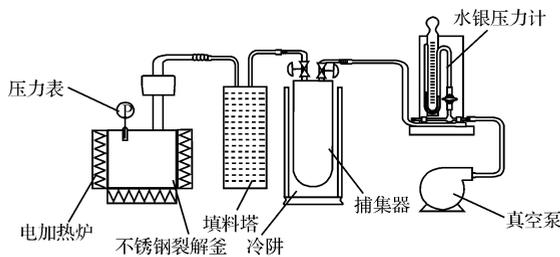


图 1 试验设备

Fig. 1 Experimental equipment

1.2 实验方法

将剪碎后的废旧 PTFE(100 g)洗净烘干加入至不锈钢裂解釜中,然后加热、抽真空,5 min 内升至加热终点温度。由于 PTFE 在 260 °C 左右开始分解^[13],所以在 200 °C 左右时需向冷阱中通入液氮捕集裂解气。

当裂解釜内温度出现持续上升,出气管温度下降时,说明 PTFE 裂解完全。停止实验,将捕集器称重,用气相色谱分析裂解气的组成。

由于裂解气成分都属于全氟烃类,并且都可以在色谱中出峰,所以用面积归一法进行定量计算。

1.3 分析计算方法

气相色谱定性定量分析检测条件:GDX-103 填充柱,柱长 3 m,内径 3 mm,柱温 80 °C;气化室 100 °C;热导检测器 250 °C;He 载气流量 22 mL/min。

在废旧 PTFE 裂解过程中,原料单一,产物都是气体,TFE 含量由气相色谱谱图可直接读出其质量

含量,因此只要能计算废旧 PTFE 的转化率,再对照气相色谱分析结果就可以确定裂解效果。

$$\text{PTFE 转化率}(\%) = \frac{\text{反应的 PTFE 质量}}{\text{PTFE 原料质量}} \times 100\%$$

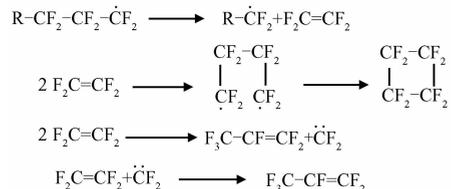
$$\text{TFE 收率}(\%) = \text{PTFE 转化率} \times \text{裂解气中 TFE 含量}$$

2 结果与讨论

2.1 PTFE 裂解机理

在 PTFE 裂解过程中产生自由基。其裂解机理如下^[14]:

从 PTFE 的裂解产物分析,主要是 TFE、HFP 和 OFCB。温度与压力是影响 PTFE 裂解产物组成的重要因素。高温是 PTFE 产生自由基并裂解成 TFE 的必要条件。HFP 和 OFCB 的产生则与裂解压力有关,较高的压力促使 TFE 转化为 HFP 和 OFCB。



2.2 裂解温度的影响

设定裂解压力为 0.5 kPa,不同的温度对反应产物中各组分质量分数的影响见图 2。

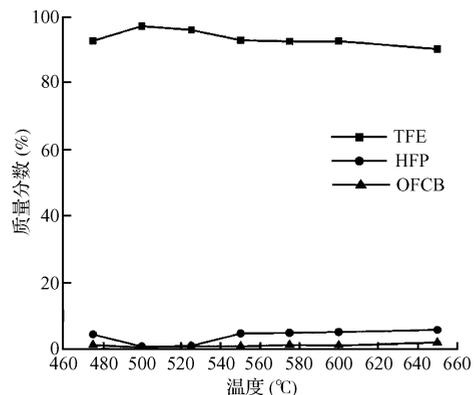


图 2 反应温度对产物中各组分含量的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on component contents in products

由图 2 可见,废旧 PTFE 在 500 °C 下裂解得到的 TFE 质量分数最高,达 97.83%,HFP 和 OFCB 总量不超过 2.0%。在废旧 PTFE 的裂解过程中,随着反应温度的升高,产物中 TFE 含量先是增加,当温度超过 525 °C 时,TFE 的含量则有一定的下降,而 OFCB 和 HFP 的含量则随裂解温度升高略有升高。

PTFE 裂解是自由基过程,首先 PTFE 在任何位置均裂形成两个长链自由基,由于自由基处的 C—C 键能(184 kJ/mol)远小于远离自由基的 C—C 键能(359 kJ/mol),因此每次都是自由基处的 C—C 键断裂形成二氟卡宾,其高度活泼,生成后立即二聚生成相对稳定的 TFE。若温度不足以使 PTFE 连续裂解产生自由基,则 PTFE 裂解不完全;若在更高的温度下,二氟卡宾与 TFE 的性质更加活泼,分子之间有效碰撞几率大大增加,TFE 二聚生成 OFCB,二氟卡宾与 TFE 碰撞生成 HFP,因此也需要对裂解温度进行合理的选择。

根据反应机理,从实验中证明,裂解废旧 PTFE 需要在一定的温度范围内进行。当裂解温度小于 450 °C 时,100 g 的废旧 PTFE 在 1 h 内仅裂解了 20 g,裂解速度很慢。在 450 °C 温度下,裂解气中不但有大量的 HFP 和 OFCB,而且还存在大量其他副产物,目标产物 TFE 质量分数在 15% 以下。随着裂解温度的升高,裂解速度大大加快,裂解时间明显缩短。当温度超过 600 °C 时,100 g 的废旧 PTFE 在 15 min 内即可裂解完全,这时裂解气中 TFE 质量分数在 90% 以上。而温度超过 700 °C,裂解出的产物中则含有剧毒物质 OFIB,会对人体造成极大的伤害。

因此废旧 PTFE 的较佳裂解温度范围为 500 °C 至 550 °C。在设定温度条件下,废旧 PTFE 的最终转化率在 99% 以上,基本无残留物。

2.3 裂解压力的影响

相对于温度,裂解压力的变化对产物的组成影响更加明显。设定裂解温度 500 °C,实验结果如图 3 所示。

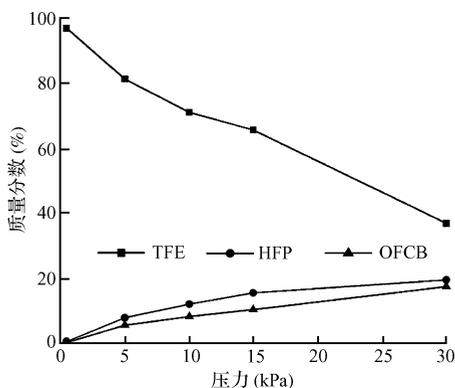


图 3 裂解压力对产物中各组分含量的影响

Fig. 3 Effect of pyrolysis pressure on component contents in products

在高真空度时,裂解产物中 TFE 能保持高的含量,主要副产物 HFP 和 OFCB 生成量较少。裂解压力在 5 kPa 以下时,TFE 的质量分数能达到 80% 以上;裂解压力高过 5 kPa 时产物中 TFE 的含量迅速下降,HFP 与 OFCB 含量迅速增加;当裂解压力为 30 kPa 时,TFE 质量分数小于 50%。

高温主要是断裂碳氟键生成 TFE。如果压力适宜,生成的 TFE 又可以迅速转化成 HFP 和 OFCB。这是由于 TFE 在高温下易产生两种高度活泼的自由基。当裂解压力很低时,TFE 还未经自由基历程转化为 HFP 与 OFCB,就被吸入捕集器中液化。实验表明,当裂解压力大于 30 kPa 时,HFP 和 OFCB 的质量分数之和大于 50%,所以在进行裂解的过程应保持较高真空。

实验证明,废旧 PTFE 的裂解需要在较低的压力下进行。如果压力较高,则 PTFE 在降解过程中产生大量低聚 PTFE,在裂解反应釜和管路中形成白色蜡状物质,造成管路的堵塞。

2.4 不同裂解原料的裂解产物性能比较

用与废旧 PTFE 同样的裂解方法,在 475 °C、500 °C、525 °C 下进行 PTFE 悬浮粉裂解实验,投料 100 g,设定裂解压力为 0.5 kPa。在表 1 列出实验结果并与相同条件下废旧 PTFE 裂解结果对比。

表 1 PTFE 悬浮粉与废旧 PTFE 裂解结果对比
Table 1 Comparison of pyrolyzing PTFE suspension powder and recycled PTFE

温度 (°C)	TFE (PTFE 悬浮粉) (%)	TFE (废旧 PTFE) (%)
475	94.0	92.6
500	98.2	97.8
525	96.1	95.9

如表 1 所示,相同实验条件下,用市售 PTFE 悬浮粉裂解得到的 TFE 气体质量分数仅仅比用废旧 PTFE 裂解得到的 TFE 高 1% 左右。废旧 PTFE 中添加有一定比例的染料,从对比实验数据可以看出,添加的染料对裂解产物 TFE 含量基本上无影响。

2.5 PTFE 的转化率

在废旧 PTFE 裂解过程中,裂解温度和压力是影响 PTFE 转化率和 TFE 收率的主要因素。

由表 1 可以看出,达到了一定的裂解温度,PTFE 可基本裂解完全。而在不同温度下,裂解压力的上升则导致 TFE 收率大幅降低,因此可以认定裂解

压力对裂解产物的百分含量影响远大于温度的影响。废旧 PTFE 的转化率如表 2 和表 3 所示。

表 2 0.5 kPa 不同温度下 PTFE 的转化率及 TFE 的收率

Table 2 Conversion rate of PTFE and yield of TFE at different temperatures under 0.5 kPa

温度(°C)	PTFE 转化率(%)	TFE 收率(%)
475	99.0	91.9
500	99.5	98.3
525	99.6	95.5
550	99.4	92.3
575	99.4	92.1
600	99.5	92.1
650	99.3	89.5

表 3 500 °C 不同压力下 PTFE 的转化率及 TFE 的收率

Table 3 Conversion rate of PTFE and yield of TFE at 500 °C under different pressures

压力(kPa)	PTFE 转化率(%)	TFE 收率(%)
0.5	99.5	98.3
5	99.2	80.8
10	98.9	70.4
15	98.4	64.7
30	98.0	36.3
50	95.3	17.2

3 结 论

实验证明真空热裂解法是废旧 PTFE 回收利用的有效方法,可以得到较高纯度的 TFE 单体,获得的裂解气中 TFE 单体质量分数可达 98% 以上,可直接用作某些反应的合成原料,如全氟单碘烷、 α 、 ω -全氟二碘烷等高附加值产品;也可以进一步提纯为聚合级四氟乙烯单体。该方法同时也是实验室制备少量 TFE 单体的简便方法。

本研究得出了废旧 PTFE 裂解的合适工艺,在裂解温度 500 ~ 550 °C,裂解压力小于 1 kPa 条件下,裂解气的 TFE 质量分数在 95% 以上。

该方法设备简单,操作方便,原料裂解彻底,回收率高,基本无残留物,具有工业化价值。

参 考 文 献

- [1] 张亨. 含氟烯烃的性质生产和应用. 有机氟工业, 2003, (3): 20 ~ 24
- [2] 游金宗, 吕俊英. 六氟丙烯的生产及其应用. 有机氟工业, 1999, (2): 14 ~ 17
- [3] 吕咏梅. 全氟碘烷合成技术进展与应用前景. 化工中间体导刊, 2005, (9): 10 ~ 14
- [4] Borgarello E., Carlini F. M. Perfluorinated surfactants: Properties and applications. Journal of Fluorine Chemistry, 1992, 58(2 ~ 3): 206 ~ 207
- [5] 王树华, 谢慧萍, 马圭. 四氟乙烯生产过程的安全技术和管理. 化工生产与技术, 2003, 10(6): 1 ~ 3
- [6] 陈仪庄. 聚四氟乙烯的生产和应用近况. 上海化工, 1995, 20(4): 25 ~ 28
- [7] 孟晖. 聚四氟乙烯生产现状与改性进展. 中国石油和化工, 2004, (2): 64 ~ 66
- [8] 柴国梁. 国内外聚四氟乙烯分析报告(一). 化工市场, 2004, 29(9): 51 ~ 54
- [9] Wisnom M. R., Reynolds T., Gwilliam N. Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids. Composites Science and Technology, 1996, 56(1): 93 ~ 101
- [10] Sergey Korenev. Method of radiation degradation of PTFE under vacuum conditions. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 71(1 ~ 2): 523 ~ 525
- [11] Simon C. M., Kaminsky W. Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis. Polymer Degradation and Stability, 1998, 62(1): 1 ~ 7
- [12] Meissner E., Wroblewska A. Technological parameters of pyrolysis of waste polytetrafluoroethylene. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(1): 163 ~ 172
- [13] Conesa J. A., Font R. Polytetrafluoroethylene decomposition in air and nitrogen. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(12): 2137 ~ 2147
- [14] Lewis E. E., Naylor M. A. Pyrolysis of polytetrafluoroethylene. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69(8): 1968 ~ 1970