



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102123780 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 13

(21) 申请号 200980126790. 5

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

(22) 申请日 2009. 07. 06

代理人 郭辉 崔佳佳

(30) 优先权数据

2008/05872 2008. 07. 04 ZA

(51) Int. Cl.

B01D 53/22(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 01. 04

B01D 71/42(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2009/052933 2009. 07. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02010/001368 EN 2010. 01. 07

(71) 申请人 南非原子能股份有限公司

地址 南非布里茨区

申请人 西北大学

(72) 发明人 J·T·内尔 I·J·范 德 沃尔特

A·T·格鲁能伯格

O·S·L·布鲁斯马 M·雷 洛克斯

H·M·克里格 S·马克斯

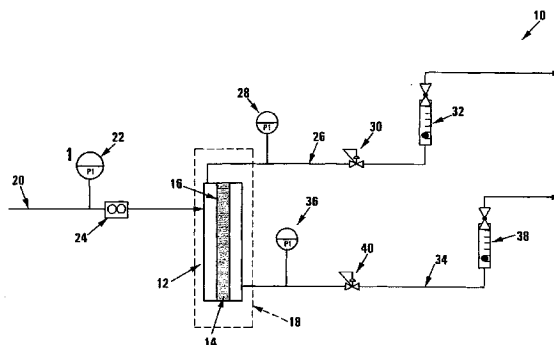
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 8 页

(54) 发明名称

从气态化合物的混合物中回收气态组分

(57) 摘要

一种从气态化合物的混合物中回收包含至少一种含氟化合物的气态组分的方法。该方法包括在分离区 (12) 中使包含至少一种含氟成分的气态成分混合物接触含聚合化合物的气体可透过分离介质 (16), 从而将包含至少一种含氟成分的第一气态组分与包含余下气态成分的第二气态组分相互分离。从所述分离区中抽取所述第一气态组分作为透过物 (34) 或渗余物, 所述第一气态组分作为透过物抽取时, 所述第二气态组分作为渗余物 (26) 从所述分离区中抽取, 所述第一气态组分作为渗余物抽取时, 所述第二气态组分作为透过物从所述分离区中抽取。



1. 一种从气态化合物的混合物中回收包含至少一种含氟化合物的气态组分的方法,该方法包括

在分离区中,使包含至少一种含氟成分的气态成分混合物接触含聚合化合物的气体可透过分离介质,从而将包含至少一种含氟成分的第一气态组分与包含余下气态成分的第二气态组分相互分离;

从所述分离区中抽出所述第一气态组分作为透过物或渗余物;和

所述第一气态组分作为透过物抽取时,所述第二气态组分作为渗余物从所述分离区中抽取,所述第一气态组分作为渗余物抽取时,所述第二气态组分作为透过物从所述分离区中抽取。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述气态成分的混合物是包含选自下组的两种不同气态碳氟化合物彼此混合的二元气态混合物:四氟化碳(CF₄)、四氟乙烯(C₂F₄)、六氟乙烷(C₂F₆)、六氟丙烯(C₃F₆)、八氟丙烷(C₃F₈)和八氟丁烯及其异构体(C₄F₈-异构体)。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述气态成分的混合物是包含选自下组的一种单一气态碳氟化合物与惰性气体相混合的二元气态混合物:四氟化碳(CF₄)、四氟乙烯(C₂F₄)、六氟乙烷(C₂F₆)、六氟丙烯(C₃F₆)、八氟丙烷(C₃F₈)和八氟丁烯及其异构体(C₄F₈-异构体)。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其特征在于,所述分离介质包括扩散膜,其中该膜的至少一部分含有聚合化合物。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述膜包含丝状材料的多孔基料,其中所述基料的至少一个外表面涂布有非多孔聚合化合物。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述膜的多孔基料包含众多由聚丙烯腈(PAN)或聚四氟乙烯(PTFE)掺混或交织而成的细丝,其中该多孔基料的至少一个表面涂布有非多孔 PTFE。

7. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述膜包含丝状材料的多孔基料,其中所述细丝材料至少部分浸渍料有非多孔聚合化合物。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述膜的多孔基料包含众多由聚丙烯腈(PAN)或聚四氟乙烯(PTFE)掺混或交织而成的细丝,其中该多孔基料的至少一个表面浸渍有非多孔 PTFE。

9. 如权利要求 4-8 中任一项所述的方法,其特征在于,包括在将所述气态化合物的混合物分离成所述第一和第二组分的同时,将所述分离区的温度控制在 -100°C 到 +200°C。

10. 如权利要求 4-9 中任一项所述的方法,其特征在于,包括将所述膜上游的所述分离区控制在最高 200 巴(a)的升高压力下。

11. 如权利要求 4-10 中任一项所述的方法,其特征在于,所述分离区是第一分离区和提供的第二分离区,所述第二分离区也含有至少一部分包含聚合化合物的膜,所述第二分离区的膜对含氟成分的通量和 / 或选择性不同于所述第一分离区的膜;该方法包括:

将气态成分的混合物引入所述第一分离区,其中除所述至少一种含氟成分外,所述第一气态组分还包含视作污染物的至少一种其它气态成分;

将所述第一气态组分加入所述第二分离区;和

从所述第二分离区抽出视作透过物或渗余物的第二气态组分,所述第二气态组分的含

氟成分浓度高于所述第一气态组分。

12. 一种实施权利要求 1 所述方法的设备, 该设备包括

提供分离区的分离模块, 其具有引入所述分离区的气体入口, 自所述分离区引出的透过物出口和也是自所述分离区引出的渗余物出口; 和

位于所述分离模块的分离区内并且至少一个区域含有聚合化合物的气体可透过膜, 从而所述气体入口和渗余物出口位于所述膜的一侧, 而所述透过物出口位于所述膜的另一侧。

13. 如权利要求 12 所述的设备, 其特征在于, 所述膜包含丝状材料的多孔基料, 其中所述基料的至少一个外表面涂布有或至少部分浸渍了非多孔聚合化合物。

14. 如权利要求 13 所述的设备, 其特征在于, 所述膜的多孔基料包含众多由聚丙烯腈 (PAN) 或聚四氟乙烯 (PTFE) 掺混或交织而成的细丝, 其中上述非多孔聚合化合物是非多孔 PTFE。

15. 如权利要求 12-14 中任一项所述的设备, 其特征在于, 包括温度控制器件和 / 或压力控制器件, 所述温度控制器件用于控制至少所述膜上游的所述分离区的温度, 所述压力控制器件用于控制至少所述膜上游的所述分离区的压力。

从气态化合物的混合物中回收气态组分

[0001] 本发明涉及从气态化合物的混合物中回收包含至少一种含氟化合物的气态组分。本发明尤其涉及实施此类回收的方法和设备。

[0002] 难以在商业规模上将气态含氟化合物的混合物分离成各化合物,例如从此类气态混合物中回收至少一种所需的含氟气态化合物,因为一些含氟化合物的有害性质和通常采用的低温分离工艺相关的某些困难。迄今为止,主要利用分离柱等实施此类分离。目前需要比现有情况更经济且更有效地实施此类分离,因此本发明的目的是提供实现这点的办法。

[0003] 因此,本发明的第一方面提供从气态化合物的混合物中回收包含至少一种含氟化合物的气态组分的方法,该方法包括

[0004] 在分离区中,使包含至少一种含氟成分的气态成分混合物接触含聚合化合物的气体可透过分离介质,从而将包含至少一种含氟成分的第一气态组分与包含余下气态成分的第二气态组分相互分离;

[0005] 从所述分离区中抽取所述第一气态组分作为透过物或渗余物;和

[0006] 所述第一气态组分作为透过物抽取时,所述第二气态组分作为渗余物从所述分离区中抽取,所述第一气态组分作为渗余物抽取时,所述第二气态组分作为透过物从所述分离区中抽取。

[0007] 虽然气态成分的混合物至少在原则上可包含多种不同气态含氟成分彼此的混合物,或一种含氟成分与多种气态非含氟成分的混合物,或者甚至多种气态含氟成分与多种气态非含氟成分的混合物,但相信本发明尤其适用于两元气态混合物,即由两种不同气态含氟成分彼此混合,或一种气态含氟成分与一种气态非含氟成分相混合组成的气态混合物。

[0008] 所述气态成分可以是化合物或元素的形式;然而,所述含氟成分通常是化合物的形式。

[0009] 因此,所述气态混合物可包含两种或更多种不同的有机含氟化合物或碳氟化合物。气态碳氟化合物可选自:四氟化碳(CF₄)、四氟乙烯(C₂F₄)、六氟乙烷(C₂F₆)、六氟丙烷(C₃F₆)、八氟丙烷(C₃F₈)和八氟丁烯及其异构体(C₄F₈-异构体)与彼此的混合物,然后需要从中回收或多或少纯化状态的这些气态化合物中的至少一种。例如,所述气态混合物可以是包含CF₄和C₃F₆彼此混合的二元气态混合物,需要回收这些化合物中的一种或两种。然而,所述气态混合物可包含上文所列的一种单一气态碳氟化合物与一种或多种惰性气体,例如N₂、空气、Ar和He的混合物,然后当然需要回收气态含氟化合物。

[0010] 分离介质尤其可包括膜,例如扩散膜。因此,该膜的至少一部分或区域可含有或包含聚合化合物,其可以是,例如非多孔氟聚合物。具体地说,膜可包含丝状材料的基料或支持物,其中所述基料或支持物的至少一个外表面涂布有聚合化合物。然而,可用聚合化合物完全或部分浸渍该基料材料的某区域。该基料的浸渍区域可包含该基料的完整厚度或是该基料内或毗邻该基料一个表面的某层。因此,多孔基料可包含众多由诸如聚丙烯腈(PAN)或聚四氟乙烯(PTFE)等材料掺混或交织而成的细丝或丝线,其中该多孔基料的至少一个表面涂布或掺混了非多孔氟聚合化合物,可以是PTFE。当所述基料仅有一个表面涂布或掺

混了聚合化合物,该涂布或掺混的表面优选对着待处理气态混合物的上游。

[0011] 所述方法可包括在将气态混合物分离成所述第一和第二组分的同时控制分离区的温度。因此,可将分离区控制在低温到升高或高于环境温度的所选温度范围。更具体地说,可将分离区控制在 -100°C 到 $+200^{\circ}\text{C}$ 的预定温度,更优选 -40°C 到 50°C ,例如约 25°C 。

[0012] 该方法还可包括将膜上游的分离区维持或控制在升高的压力下。因此,该方法可包括在升高的压力下将气态混合物加入分离区。虽然升高的压力最高可以是200巴(a),但更常见是0巴(a)到10巴(a)。“a”表示“绝对压力”,与之相比,“g”表示表压(gauge pressure),即压力表所示的相对于大气压的压力。应该知道,如果需要,例如如果气态混合物的进料压力足够高,则膜必须得到机械支持,例如在烧结的金属、陶瓷或聚合支持物上。

[0013] 膜上游分离区的压力最好维持或控制在1kPa(a)到400kPa(a)。应该知道通过膜会有压降,即,会有跨膜压力差。跨膜压力差或膜压降可在0kPa到400kPa之间变动。气态混合物进料压力最好在高于环境30kPa,即30kPa(g)到400kPa的范围,而膜压降范围可以是10kPa到400kPa。

[0014] 在本发明的一个实施方式中,分离区可以是第一分离区和提供的第二分离区,所述第二分离区也含有至少一部分包含聚合化合物的膜,所述第二分离区的膜对含氟成分的通量和/或选择性不同于第一分离区的膜;那么,该方法可包括:

[0015] 将气态成分的混合物引入所述第一分离区,其中除所述至少一种含氟成分外,所述第一气态组分还包含视作污染物的至少一种其它气态成分;

[0016] 将所述第一气态组分加入所述第二分离区;和

[0017] 从所述第二分离区抽出视作透过物或渗余物的第二气态组分,所述第二气态组分的含氟成分浓度高于所述第一气态组分。

[0018] 例如,所述第二分离区的膜对含氟成分的通量和/或选择性可高于第一分离区的膜。那么,该方法可包括将气态成分的混合物以高压引入所述第一分离区;维持操作条件的第一设置,可包括所述第一分离区中的高跨膜压力差或膜压降;将第一气态组分加入所述第二分离区,加料压力低于气态成分的混合物引入所述第一分离区的压力;和维持操作条件的第二设置,可包括膜压降低于所述第一分离区中。

[0019] 虽然第二分离区的膜可以类似于第一分离区的,例如其基料的构造、其浸渍或涂布有聚合化合物、其细丝的材料及其聚合化合物,但它无需相似。然而,与第一分离区的膜相比,第二分离区的膜应对所需含氟成分具有较低通量和较高选择性。

[0020] 因此,在本发明的该实施方式中,第一分离区构成粗制步骤或阶段,而第二分离阶段构成精制步骤或阶段。

[0021] 然后该方法甚至可包括至少一个相似的其它分离区,例如多个相似的其它分离区,它们与对所述含氟成分具有不同通量和/或不同选择性的不同分离区的膜顺序安排。除了不同分离区的膜对含氟成分具有不同通量和/或选择性以外,还可在各种条件,特别是温度、压力和/或跨膜压力差或膜压降下操作不同分离区以实现更高的组合分离效率和含氟成分产率。特别是,可采用逆流再循环级联方式安排分离区。

[0022] 更具体地说,所述级联安排可包括各自包含多个分离区的富集区段和剥离区段。

[0023] 在本发明的另一实施方式中,该方法可包括进一步加工所述第一气态组分,例如进行蒸馏以提高含氟化合物的产量或分离效率,或者甚至分离一种含氟化合物与另一种。

那么,该方法可包括产生气态化合物的混合物。

[0024] 例如,该方法可包括使等离子产生 / 猝灭状态的氟化钙和碳反应以产生包括 C_2F_4 、 C_2F_6 、 C_3F_6 和 CF_4 在内的气态产物化合物;将如此产生的气态混合物进行一定纯化和 / 或分离以获得包含 C_2F_4 、 C_2F_6 和 C_3F_6 的气态混合物;在分离区中处理该气态混合物以分离 C_2F_6 与 C_2F_4 和 C_3F_6 的混合物;然后蒸馏 C_2F_4 和 C_3F_6 的混合物以获得不同产物, C_2F_4 和 C_3F_6 。

[0025] 各膜可以是平坦膜、中空纤维膜、螺旋 - 缠绕膜等。

[0026] 本发明的第二方面提供实施本发明第一方面的方法的设备,该设备包括:

[0027] 提供分离区的分离模块,其具有引入所述分离区的气体入口,自所述分离区引出的透过物出口和也是自所述分离区引出的渗余物出口;和

[0028] 位于所述分离模块的分离区内并且至少一个区域含有聚合化合物的气体可透过膜,从而所述气体入口和渗余物出口位于所述膜的一侧,而所述透过物出口位于所述膜的另一侧。

[0029] 所述膜可如上文所述。

[0030] 所述设备可包括温度控制器件以便控制分离区的温度。所述温度控制器件还可适于控制膜的温度,例如在控制分离区温度的同时并与之一致。

[0031] 所述设备还可包括压力控制器件以便控制至少膜上游的分离区的压力。

[0032] 现在将参考附图进一步详细描述本发明。

[0033] 在附图中,

[0034] 图 1 图解显示了本发明第二方面用于从气态化合物的混合物中回收包含至少一种含氟化合物的气态组分的设备;

[0035] 图 2 显示用于证明本发明第一方面的用于从气态化合物的混合物中回收包含至少一种含氟化合物的气态组分的方法可行性的实验装置;

[0036] 图 3 显示实施例 1 的各种跨膜压力下,进料压力对 N_2 通量密度或透过性(permeance)的影响;

[0037] 图 4 还显示实施例 1 的跨膜压力对 N_2 透过性的影响;

[0038] 图 5 显示实施例 2 的进料压力对 CF_4 透过性的影响;

[0039] 图 6 还显示实施例 2 的跨膜压力的 CF_4 透过性的影响;

[0040] 图 7 显示实施例 3 的进料压力对 C_3F_6 透过性的影响;

[0041] 图 8 还显示实施例 3 的跨膜压力的 C_3F_6 透过性的影响;

[0042] 图 9 显示实施例 4 中 N_2 相对于 CF_4 的选择性;

[0043] 图 10 还显示实施例 4 中 C_3F_6 相对于 N_2 的选择性;

[0044] 图 11 以简化流程图的形式显示本发明另一实施方式的多阶段方法;和

[0045] 图 12 也以简化流程图的形式显示本发明还有另一实施方式的混合方法。

[0046] 参考图 1,附图标记 10 通常表示本发明第二方面用于从气态化合物的混合物中回收包含至少一种含氟化合物的气态组分的设备。

[0047] 设备 10 包括分离模块,通常以附图标记 12 表示,其中设置了气体可透过扩散膜 14。膜 14 包含交织聚丙烯腈细丝或纤维制成的多孔基料,该膜的上游侧表面 16 涂布或浸渍有 PTFE。模块 12 围绕有温度控制单元 18,借助该单元可将所述模块内的温度维持在所需或设定值。

[0048] 装有压力调节器 22 和质流控制器 (mass flow controller) 24 的气态混合物加料管线 20 引入模块 12 中膜 14 的上游一侧。

[0049] 渗余物抽取管线 26 从模块 12, 特别是从膜 14 的上游引出。管线 26 装有压力表 28、反压调节器 30 和流量计 32。

[0050] 透过物抽取管线 34 从膜 14 的模块 12 下游引出, 其装有压力表 36、反压调节器 40 和流量计 38。

[0051] 使用时, 将包含需要回收的含氟气态化合物的气态混合物, 例如六氟丙烯 (C_3F_6) 和氮气 (N_2) 的混合物沿管线 20 引入模块 12。如果需要, 可在管线 20 中提供压缩机 (未示出)。如果还需要, 还可提供载体或补料气流管线 (未示出), 例如氮气管线, 其可在调节器 22 的下游连接于管线 20。

[0052] 可对模块 12 的周围区域通风, 通常借助温度控制单元 18 调节该模块本身, 从而该模块内的温度可维持于约 $25^{\circ}C$ 。

[0053] 如果需要, 可利用反压调节器 30 调节膜 14 的上游压力以及渗余物流的流速。通过压力表 28 检测沿管线 26 抽取的渗余物的下游压力, 而其容积流量 (volume flow) 用流量计 32 (通常可以是转子流量计) 检测。类似地, 分别借助压力表 36 和流量计 38 检测沿管线 34 抽取的透过物流的压力和容积流量, 而跨膜压力, 即横跨膜 14 的压力差或压降通过反压调节器 40 调节。可采用该方式监测膜 14 的透过特征, 例如透过性和选择性。

[0054] 沿管线 34 抽取的透过物流适当回收和取样以供一致性 (分析), 可利用, 例如校准的气相色谱 (未示出) 进行分析。沿管线 26 抽取的渗余物流可排至废气系统或作类似收集和分析。

[0055] 温度控制单元 18 可包括欧姆加热线圈和恒温器以便将分离模块内部恒温地控制在所需温度。如果需要, 温度控制单元 18 也可包含低温冷却线圈以便将分离模块内部控制在所需温度。因此, 温度控制单元 18 的选择取决于气态混合物的气体成分和分离模块 12 中采用的分离条件 (温度和压力)。

[0056] 横跨膜的压差或跨膜压力是模块 12 中进行选择性分离的基础驱动力。根据进料气体混合物的组成和所需分离方法, 例如整体分离 (bulk separation)、初步分离物流的高纯度纯化或二级精制, 在 10-400kPa 的优选范围内选择压差。典型数值示于以下实施例 1-4。由压差室 (differential pressure cell) (未示出) 监控的下游调节阀 40 调节压差。

[0057] 采用图 2 所示实验装置实施下文的实施例 1-4。因此, 图 2 的实验装置适于实施本发明方法以便从气态化合物的混合物中回收包含至少一种含氟化合物的气态组分。

[0058] 实施例 1-4 的目的是显示 PTFE 涂布膜对于回收不同气态含氟化合物的选择性。从单气体透过结果计算组合或混合物的相对选择性以说明本发明典型膜的分离效率作为第一位近似值 (first order approximation)。

[0059] 在图 2 中, 该实验装置通常以附图标记 100 表示。

[0060] 实验装置 100 包括聚碳酸酯外壳或烘箱 102, 其中放置通常以附图标记 104 表示的分离模块。分离模块 104 包括扩散膜 106, 位于膜 106 上游侧的 3 个端口 108、110 和 112 以及位于膜 106 下游侧的出口端口 114。

[0061] 管线 116 连接贮气筒 118 与 3- 向阀门 120。管线 116 上有质流控制器 122、检查阀 124 和质流计 126, 该管线通常包含具有高度集成性“接头锁紧螺母 (Swagelok)”配件的

高密度 PVA 管路。

[0062] 另一气态管线 128 将贮气筒 130 连接入质流计 126 上游的管线 116。管线 128 装有质流控制器 132 和检查阀 134。

[0063] 管线 136 连接 3- 向阀门 120 与入口端口 108。

[0064] 渗余物抽取管线 140 从端口 110 引出,其装有压力指示器 140、0.5 μ 滤器 144、反压调节器 146 和肥皂流量计 (soap flow meter) 148。管线 140 用于在实施例 1-4 的实验期间排出渗余物。

[0065] 渗余物抽取管线 150 从出口 140 引出。管线 150 还装有 0.5 μ 滤器 152 和反压调节器 154。管线 150 引向 3- 向阀门 156, 管线 158 连接 3- 相阀门 156 与 3- 向阀门 120, 如果需要, 还可用于循环透过物流的至少一部分。管线 160 在 3- 向阀门 156 之前从管线 150 引出, 其装有针形阀 162 和肥皂流量计 164。管线 160 可视需要用于排出透过物流或其一部分。

[0066] 温度指示器 166 装有端口 112, 压差计 145 装在管线 140 和 150 之间以监测跨膜压力。

[0067] 管线 168 连接 3- 向阀门 156 与气相色谱 170 并装有针形阀 172。放料管线 178 从气相色谱 170 引出。

[0068] 进行下文所述实施例 1-4 的实验时, 进料气体之一包含在贮气筒 118 中, 而另一进料气体包含在贮气筒 130 中。

[0069] 分离模块或单元 104 装在烘箱 102 中, 对该烘箱通风 (每小时 4-15 次空气交换) 并将温度控制在 25°C。

[0070] 在各情况中, 借助质流控制器将进料气体或进料气体混合物以规定流速加入模块 104 并维持恒定排出压。

[0071] 从类似于 118 或 130 的另一贮气筒或从位点环形供应器 (site ring supply) (未示出) 以 400kPa(g) 压力供应氮气, 并通过另一压力调节器连接于质流控制器 122 或 132 上游。

[0072] 管线 140、150 中各自的反压调节器 146、154 和针形阀 162 用于调节跨膜压力和透过物容积流量, 由压差计 145 和肥皂流量计 164 监测。

[0073] 或者, 特别是利用二元或三元气体混合物时, 在管线 168、针形阀门 172 和气相色谱 170 构成的旁路流中取样透过气体, 进而由校准的气相色谱 170 分析。

[0074] 所用的膜是在一个表面上涂布了非多孔特氟隆 AF 2400 层的 PAN (聚丙烯腈) 细丝膜, 其是为此目的从德国格沙特 GKSS 研究中心 (GKSS Forschungszentrum, Geesthacht, Germany) (K-V Peineman, 私人通讯) 获得。

[0075] 在以下实施例 1-4 中, 选择三种气体, 即 N_2 作为参比气体, 和两种含氟气体, CF_4 和 C_3F_6 。对于各气体, 以 50kPa 为间隔从 50kPa(a) 到 200kPa(a) 调节进料压力, 对于各进料压力, 以 10kPa 为间隔增加进料压力支架 (feed pressure bracket) 内的跨膜压力或压降 (ΔP)。

[0076] 实施例 1-4 在下文分别处理:

[0077] 实施例 1: 氮气 (N_2)

[0078] 氮气 (N_2) 的结果首先总结于图 3, 显示了施加的各跨膜压力下透过物通量密度或

透过性与进料压力的依赖性（参见图 3 的图例框）。从图 3 可见跨膜压力低于约 30kPa 时，进料压力对于 N_2 经膜的通量几乎没有或仅有微弱影响。仅在跨膜压力高于该水平时，进料压力才开始对 N_2 的通量起到显著作用。因此，进料压力和跨膜压力越高，氮气的透过率或透过性越高。

[0079] 从图 4 可以更清楚地观察到透过性与跨膜压力的依赖性。图 4 确定跨膜压力低于 30kPa 时，不同进料压力所得通量非常相似。仅在跨膜压力为约 30kPa 和更高时，氮气的通量材料显示明显不同。跨膜压力高于 50kPa 时，该差异变得非常清晰。

[0080] 此外，应该注意到没有记录跨膜压力高于 110kPa 的结果，与进料压力无关。对于跨膜压力高于 110kPa， N_2 的经膜通量达到所用进料系统的 100ml/s 上限，因此无法维持更高的压力。因此，进料压力为 200kPa 和跨膜压力为 110kPa 时，计算出装置 100 可获得的最大 N_2 透过性为 $0.047\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ 。

[0081] 因此，可以得出结论该膜在 25 的给定温度和宽进料压力和跨膜压力下对于氮气是高度可透过的。

[0082] 实施例 2：四氟化碳 (CF_4)

[0083] 从图 5 立即看出，与氮气相比， CF_4 经该膜的通量极低。数值大多在实验误差范围内变动，从而难以毫无疑义地测定 CF_4 透过性与两种压力参数的依赖性。因此，从图 5 可看出进料压力明显不是 CF_4 通量的有效驱动因素，虽然看来进料压力达到最高约为 150kPa。

[0084] 图 6 显示各种进料压力下透过性与跨膜压力的依赖性，首先可以确定除非进料压力高于 50kPa-100kPa 之间的阈值，否则进料压力基本上与 CF_4 透过性无关。还可确定 CF_4 透过性看来在进料压力约 150kPa 时达到最高约为 $0.07\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ 的数值。因此，在 CF_4 的情况下，跨膜压力是主要参数，其在进料压力为约 150kPa 时的优选值为至少 50kPa。

[0085] 注意到以下是至关重要的，即，进料压力为 50kPa 时， CF_4 不能透过该膜 - 参见图 5，与跨膜压力无关，而对于较高的进料压力，仅能在跨膜压力至少 40kPa 时检测到 CF_4 透过物。该现象使得本发明的膜成为 CF_4 在相关压力范围低端的合适屏障。

[0086] 实施例 3：六氟丙烯 (C_3F_6)

[0087] 采用与以上实施例相同的实验方法，测定了 C_3F_6 透过性与两种压力参数的函数关系，示于图 7 和 8。

[0088] 从图 7 可以看出进料压力对 C_3F_6 透过性有显著影响，随着进料压力增加通量呈指数增加。这在图 8 中得到强化，其中不同进料压力的透过性曲线明显不同。

[0089] 从图 8 还可注意到跨膜压差的强烈影响。一般来说，通量随着压差明显线性增加，从而达到 50kPa-100kPa 之间的饱和水平，如 100kPa 进料压力曲线提示的。对于进料压力高于 100kPa，通量再次在出乎意料低的跨膜压力下达到 100 毫升 / 分钟的流量极限。对于目前的实验装置，在进料压力为 200kPa 和跨膜压力为 30kPa 时获得 $0.043\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ 的最高透过性。允许较高流速的系统在跨膜压力增加时明显能产生较高通量。

[0090] 因此，本发明膜明显提供极其高的 C_3F_6 透过性。

[0091] 出乎意料的还有，本发明膜方法明显具有敏锐区分各种气态碳氟化合物的选择性，从而使其成为此类分子的理想分离技术。实施例 4 中的计算二元选择性进一步阐明了该发现：

[0092] 实施例 4：相对选择性

[0093] 根据 CF_4 和 C_3F_6 二元系统的通量密度或透过性值的比例将以上透过结果转换为相对于 N_2 的相对选择性, 分别示于图 9 和图 10。这些结果证实对 C_3F_6 的选择性高, 对 CF_4 的选择性低, N_2 的选择性中等, 分别由图 8、6 和 4 的单气体透过性曲线中的趋势专门显示。获得最佳选择性和透过性构型的优选条件范围的例子列于表 1。

[0094] 虽然示于表 1 中, 但 C_3F_6 相对于 CF_4 的选择性未作图示。比较图 8 与图 6, 在跨膜压力低于约 50kPa 时, 特别是在 150 和 200kPa 的较高进料压力下, C_3F_6 的透过性远高于 CF_4 , 以至于 C_3F_6 相对于 CF_4 的选择性接近无限。

[0095] 表 1: 最佳选择性条件

	二元系统	典型选择性	进料压力 (kPa)	跨膜压力 (kPa)
[0096]	N_2 / CF_4	15 - >~30 (est)	~200	<~30
	$\text{C}_3\text{F}_6 / \text{N}_2$	5.24	~200	20
	$\text{C}_3\text{F}_6 / \text{CF}_4$	50 - >~100 (est)	50 - 200	<50

[0097] 这样观察到出乎意料地好到优秀的宽选择性范围, 其中一些数值接近无限, 从而为通常是腐蚀性和 / 或有害的碳氟化合物混合物提供化学稳定和未曾预料到地实际而有效的气体分离方法。

[0098] 特别是, 本文示例的涂布有特氟隆 AF 2400 的 PAN 膜能在表 1 所示的各种条件下分离具体二元气体系统。

[0099] 适合于本发明方法所用膜的操作条件范围宽还暗示了提供实际的多阶段和混合分离方法或系统的可能性出乎意料地增大。

[0100] 设想的多阶段方法或系统的一种实施方式可包括, 例如在高进料和跨膜压差下, 通量高而选择性相当可接受的至少一个粗制步骤, 和在较低的进料和跨膜压力水平下, 通量较低但选择性极高的至少一个精制步骤, 也如上所述。

[0101] 具体实现此类多阶段方法和系统的实施方式示于图 11, 其中逆流再循环级联单元 (通常以附图标记 200 表示) 中的多个膜阶段 (分离区) 均在逐渐改变的条件下操作, 从而在可接受的流速和压力值下实现组合分离效率和产率高于单一或两阶段单元中所能实现的。

[0102] 级联单元 200 包括富集区段 202 和剥离区段 204。在阶段 n_s+1 (指定为附图标记 208), 具有成分 A 组成 z_A 的进料 F 沿流动管线 206 进入, 其中再循环模式的操作条件下的组成尽可能接近 z_A 。透过浓缩物富集了在富集区段 202 中透过性高的那些化合物, 而剥离区段 204 富集透过性低的那些化合物。富集区段还包括阶段 210、212 和 214, 而剥离区段还包括阶段 216、218 和 220。然而, 应该知道可在富集区段和 / 或剥离区段中提供更多阶段。具有成分 A 摩尔组成 y_A 的最终透过物 P 沿流动管线 215 从阶段 n (阶段 214) 抽离, 具有成分 A 摩尔组成 x_A 的最终渗余物 W 沿流动管线 221 从阶段 1 (阶段 220) 抽离。阶段数和再循环比例会影响分离程度。再循环比例定义为透过物再循环流速除以透过物流速。如何实现摩尔流动平衡 (molar flow balance) 的例子是, 从阶段 $i+1$ (阶段 212) 进入阶段 i (阶段 210) 并具有摩尔流 N_{i+1} 的渗余物流的组成 x_{i+1} 应等于阶段 $i-1$ (未示出) 且其摩尔流为 M_{i-1} 的透过物的组成 y_{i-1} , 从而组合成阶段 i (阶段 210) 的进料, 总进料摩尔流为 $N_{i+1}+M_{i-1}$ 。

[0103] 阶段 208 各自包含类似于上述膜 14 或 106 的膜。

[0104] 已采用图 12 所示系统中的转移电弧等离子体 (transfer-arc plasma) 构思了混合分离系统的实施方式, 将其设计成能产生 2500t/a C_2F_4 和 625t/a C_3F_6 , 纯度均为 96%。在理论上评估了此类装置的四种 C_xF_y 产物, 即 CF_4 、 C_2F_6 、 C_2F_4 和 C_3F_6 的分离情况, 如表 2 所示。

[0105] 图 12 所示的基本方法描述体现了产生碳氟化合物 (C_xF_y) 产物的 9.3MW 等离子体反应器、压缩机区段、多模块分离区段和产物储存及处理设备。

[0106] 更具体地说, 图 12 的基本方法以附图标记 300 表示。

[0107] 方法 300 包括试剂储存、干燥和预混合阶段 302, 具有 CaF_2 进料管线 304 (物流 1) 和 C 进料管线 306 (物流 2) 以便引入阶段 302。转移管线 308 (物流 3) 自阶段 302 引入等离子体 / 猝灭 (quench) 阶段 310。电供应阶段 312 向阶段 310 供电。 CaC_2 抽取管线 314 (物流 5) 从阶段 310 引出, 转移管线 316 (物流 4) 一样。

[0108] 转移管线 316 引入气体 / 固体纯化或过滤阶段 318。固体抽取管线 320 (物流 6) 从阶段 318 引出, 气态物流抽取管线 322 一样。管线 322 引入压缩机 324, 其中转移管线 326 (物流 7) 在该压缩机引入 C_xF_y 吸收阶段或柱 328。 CF_4 再循环管线 330 (物流 8) 从阶段 328 引回阶段 310。

[0109] 转移管线 332 (物流 15) 从阶段 328 引向 C_xF_y / 正己烷蒸馏阶段 334。装有泵 338 的底部管线 336 (物流 14) 从阶段 334 引回阶段 328。

[0110] 转移管线 340 (物流 9) 从阶段 334 引向 C_2F_4 / C_2F_6 / C_3F_6 膜分离阶段 342。应该知道阶段 342 包含类似于上述膜 14 或膜 106 的膜。根据本发明, 膜阶段分离 C_2F_6 富集部分与 C_2F_4 / C_3F_6 富集部分。 C_2F_6 管线 344 (物流 10) 从阶段 342 引回阶段 310, 而 C_2F_4 / C_3F_6 转移管线 346 (物流 11) 从阶段 342 引向 C_2F_4 / C_3F_6 蒸馏阶段 348。

[0111] C_2F_4 产物抽取管线 350 (物流 12) 从阶段 348 引向产物处理和低温储存阶段 352。

[0112] C_3F_6 产物抽取管线 354 (物流 13) 从阶段 348 引向产物处理阶段 356。

[0113] 第一分离阶段或吸收柱 328 是为从 C_xF_y 气体混合物 (40%) 中分离 CF_4 (60%); CF_4 再循环回等离子体阶段 (物流 8)。利用正己烷吸附气体物流中的 C_2F_4 和关键的 C_2F_6 和 C_3F_6 气体来分离 CF_4 。在蒸馏柱 334 中蒸馏 C_xF_y 气体的富集正己烷混合物。冷却正己烷并作为吸附剂回收 (物流 14) 至吸收柱。

[0114] 正己烷蒸馏的气体 (物流 9) 经多阶段膜级联 (阶段 342), 从而分离 C_2F_6 (5%) (物流 10) 与 C_xF_y 气体 (物流 11), 各阶段的选择性约为 2 或更高。 C_2F_4 (25%) (物流 12) 和 C_3F_6 (8%) (物流 13) 在阶段 348 中经低温蒸馏至 96% 纯度。将阶段 348 的 2% 底部分离产物循环回 C_xF_y 产生系统 (未示出)。

[0115] 表 2: 图 12 所示具有 15 阶段再循环级联膜分离阶段或单元的转移 - 电弧等离子体 C_xF_y 气体产生系统的设计计算。

[0116]

质流	摩尔质量	物流	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	kg/kmol	单位															
CaF ₂ (s)	78.00	kg/h	1474.36			1474.36											
C (s)	12.00	kg/h		397.44	397.44												
C ₂ F ₄	100.00	kg/h				355.56			355.56	3.56	352.00	1.06	350.94	347.43	3.51		352.00
C ₂ F ₆	138.00	kg/h				88.89			88.89	0.89	88.00	87.12	0.89	0.87	0.01		88.00
C ₃ F ₈	150.00	kg/h				88.89			88.89	0.89	88.00	0.26	87.74	0.86	86.86		88.00
CF ₄	88.00	kg/h				355.56			355.56	355.56							
CaC ₂	52.00	kg/h				982.91	894.02	88.89									
C ₆ H ₁₄	86	kg/h								0.043						59080	59080
总计		kg/h	1474.36	397.44	1671.60	1671.60	894.02	88.89	888.89	360.89	528.00	88.44	439.56	349.18	90.36	59080	59608

质流	摩尔质量	物流	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	kg/kmol	单位															
CaF ₂ (s)	78.00	kmol/h	18.90			18.90											
C (s)	12.00	kmol/h		33.12	33.12												
C ₂ F ₄	100.00	kmol/h				3.56			3.56	0.04	3.52	0.01	3.51	3.47	0.04		3.52
C ₂ F ₆	138.00	kmol/h				0.64			0.64	0.01	0.64	0.63	0.01	0.01	0.00		0.64
C ₃ F ₈	150.00	kmol/h				0.59			0.59	0.01	0.59	0.002	0.58	0.01	0.58		0.59
CF ₄	88.00	kmol/h				4.04			4.04	4.04							
CaC ₂	52.00	kmol/h				18.90	17.19	1.71									
C ₆ H ₁₄	86	kmol/h								0.0005						686.98	686.98
总计		kmol/h	18.90	33.12	62.02	27.73	17.19	1.71	8.83	4.09	4.74	0.64	4.10	3.49	0.61	686.98	691.72
工艺参数																	
温度	°C		25	25	25	250	250	25	25	-75/25	25	25	25	-50	25	25	25
压力 (a)	kPa		87	87	-40	-40	87	87	200	200/150	200	200	200	200	150	200	200

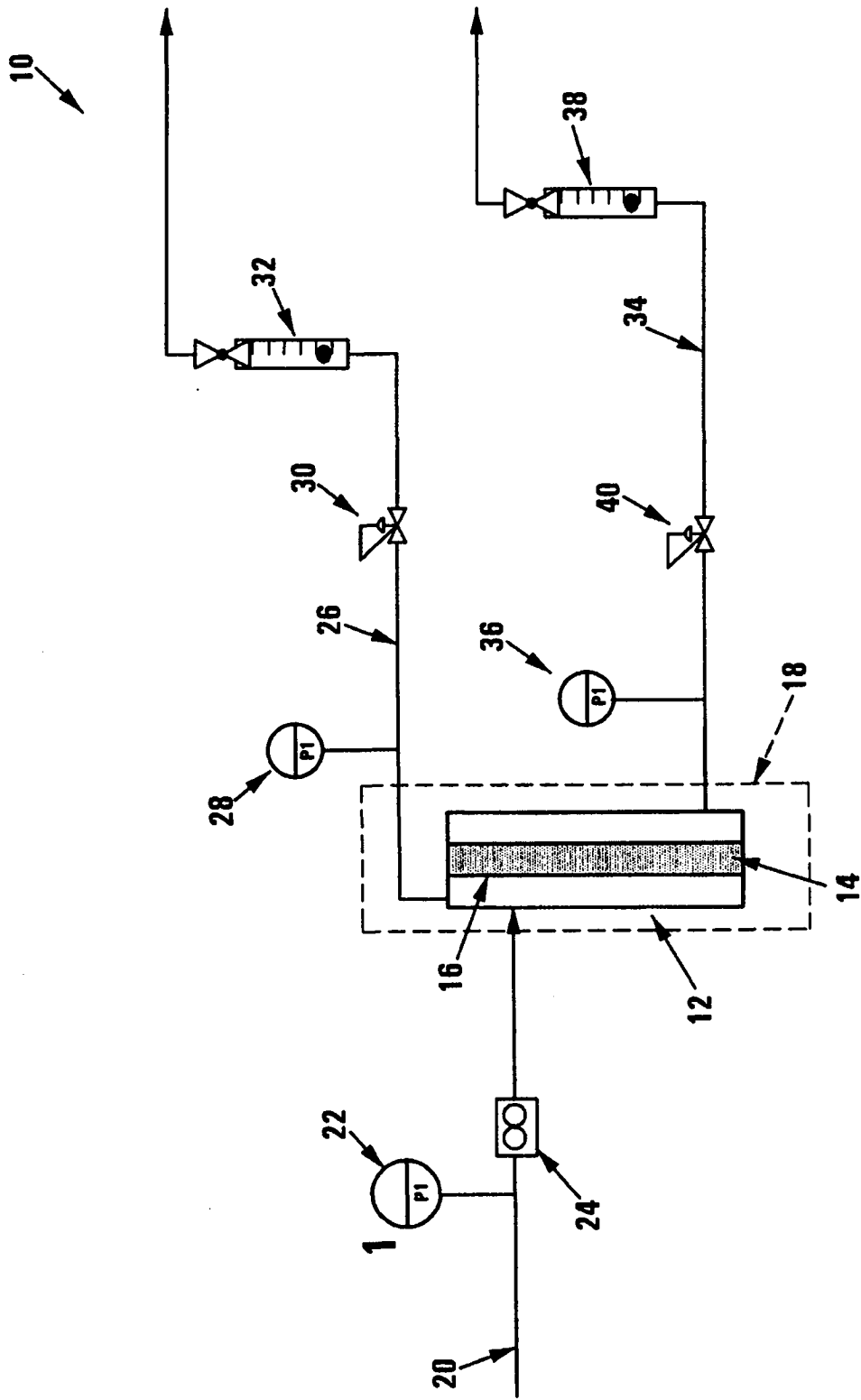


图 1

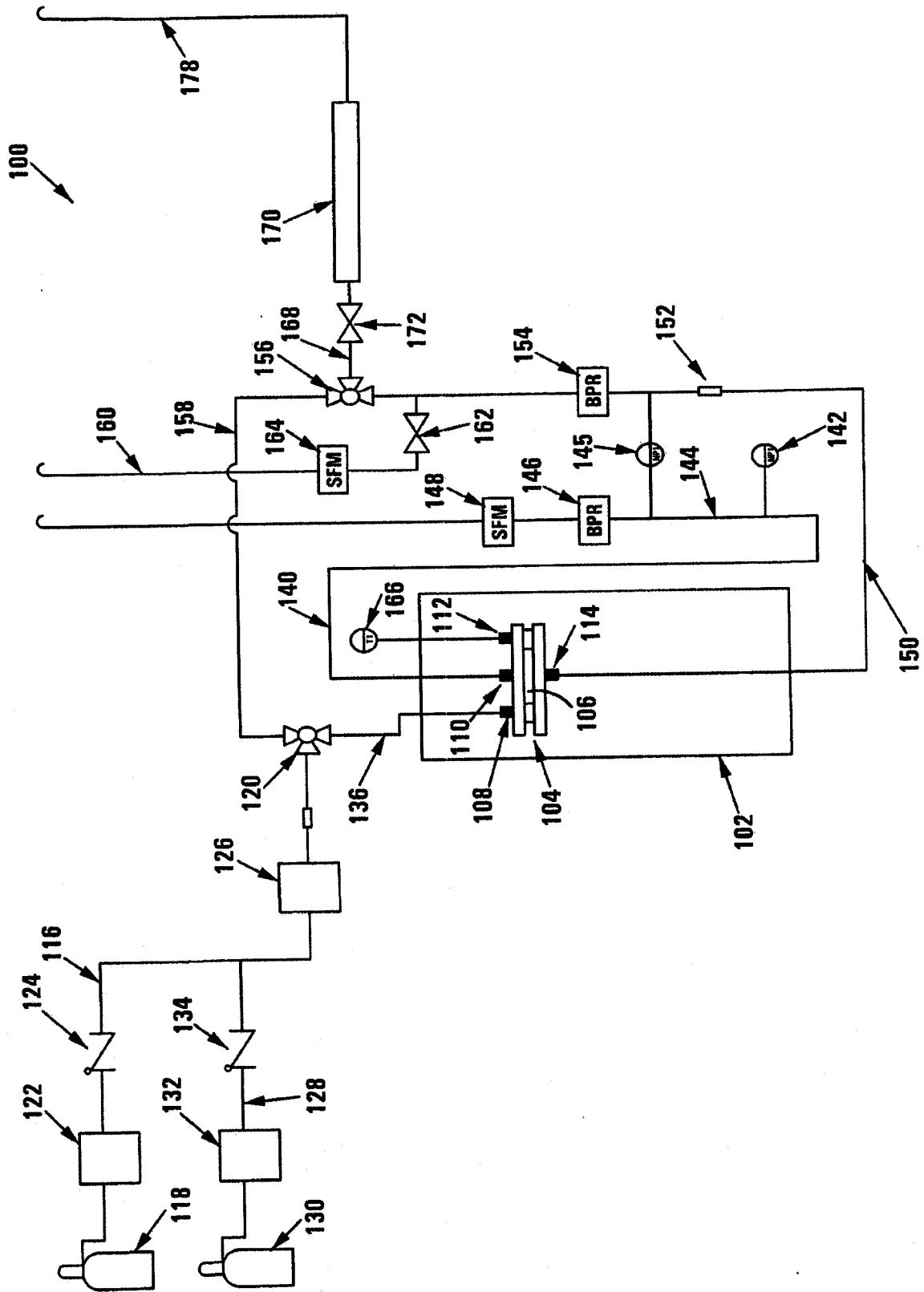


图 2

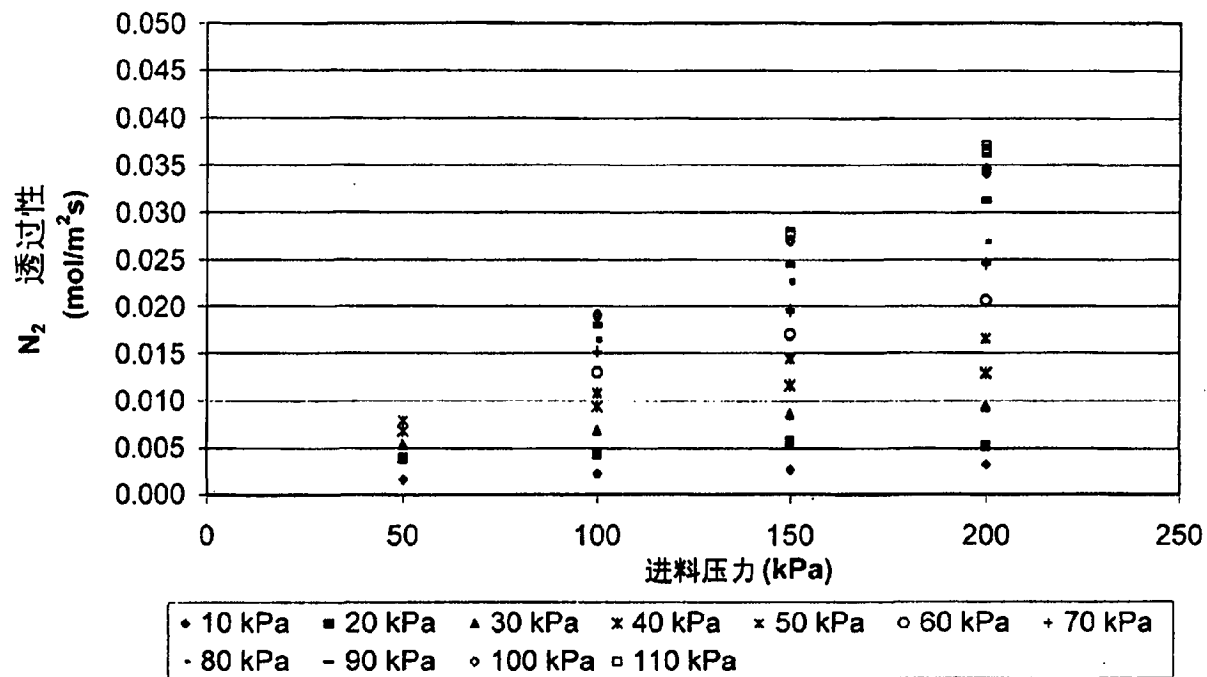


图 3

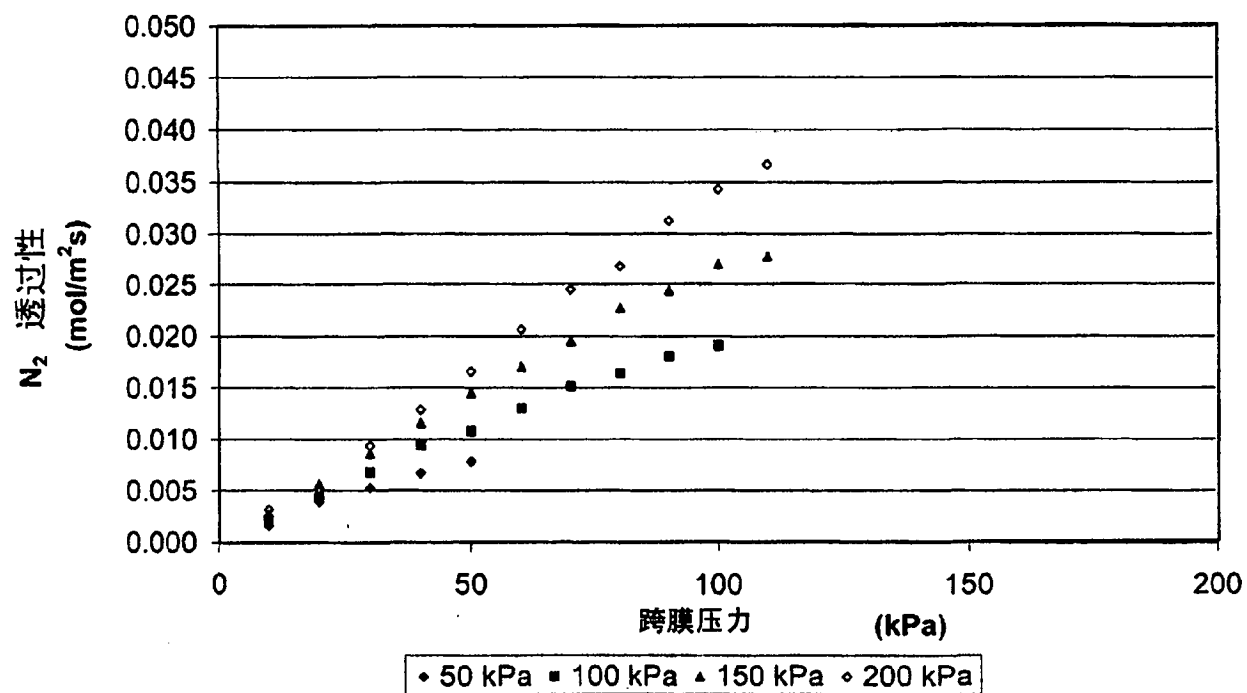


图 4

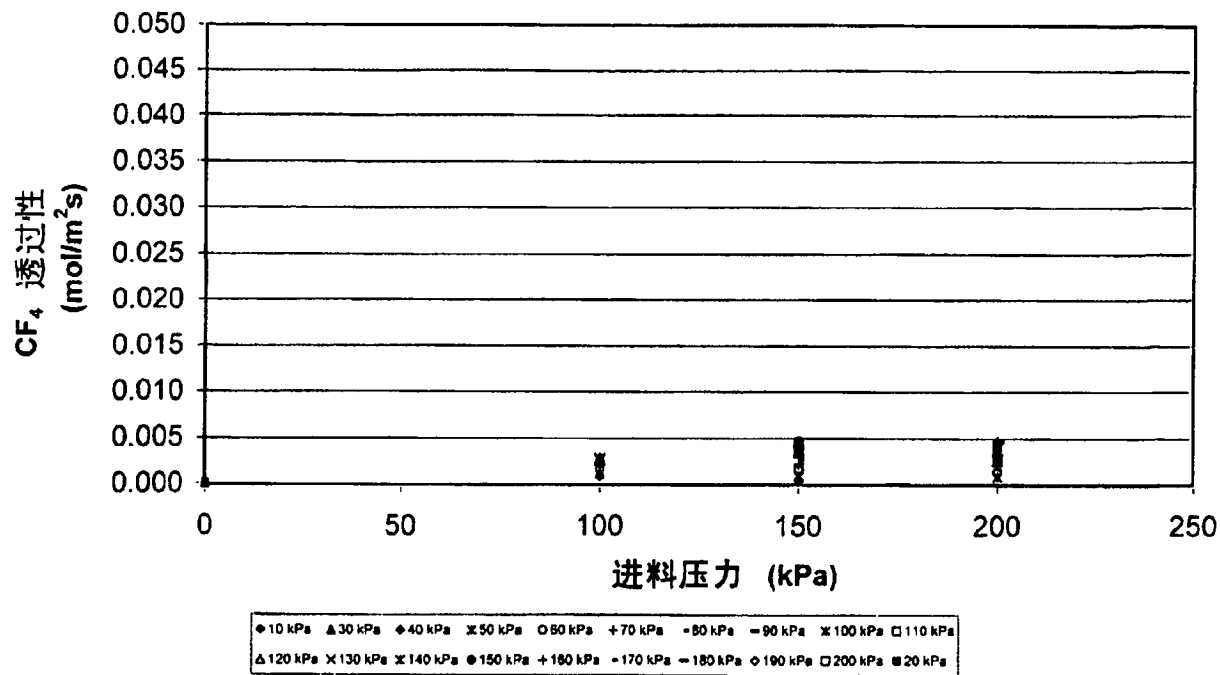


图 5

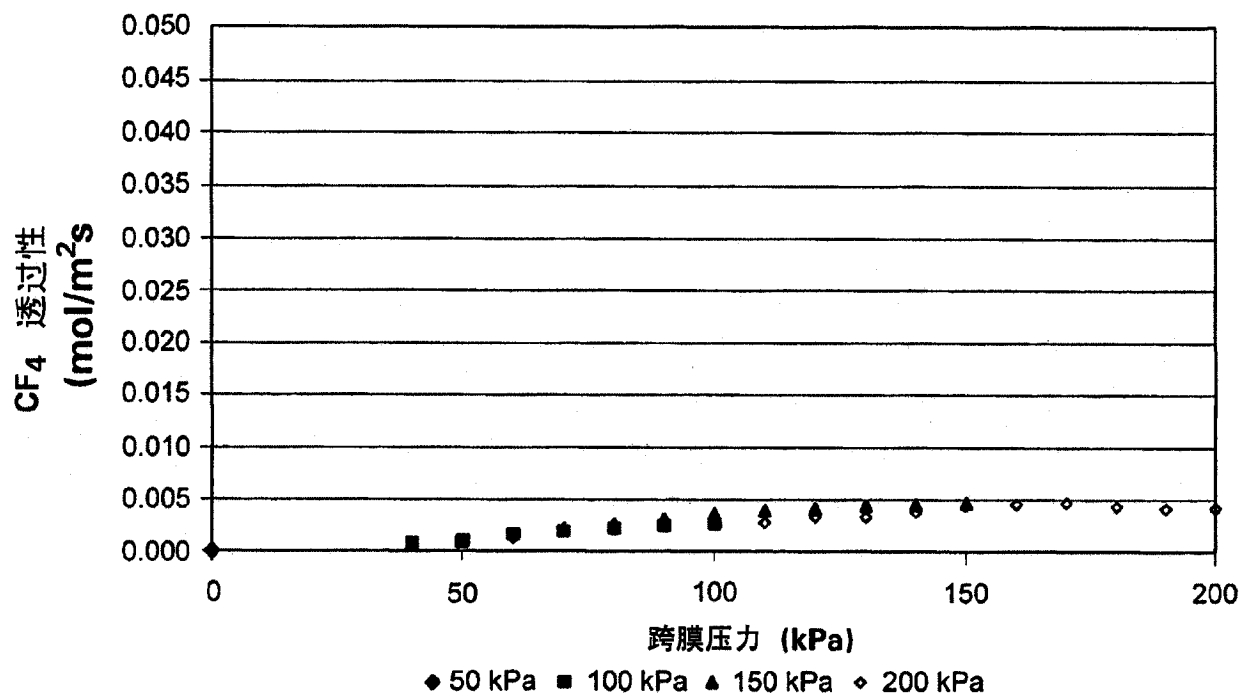


图 6

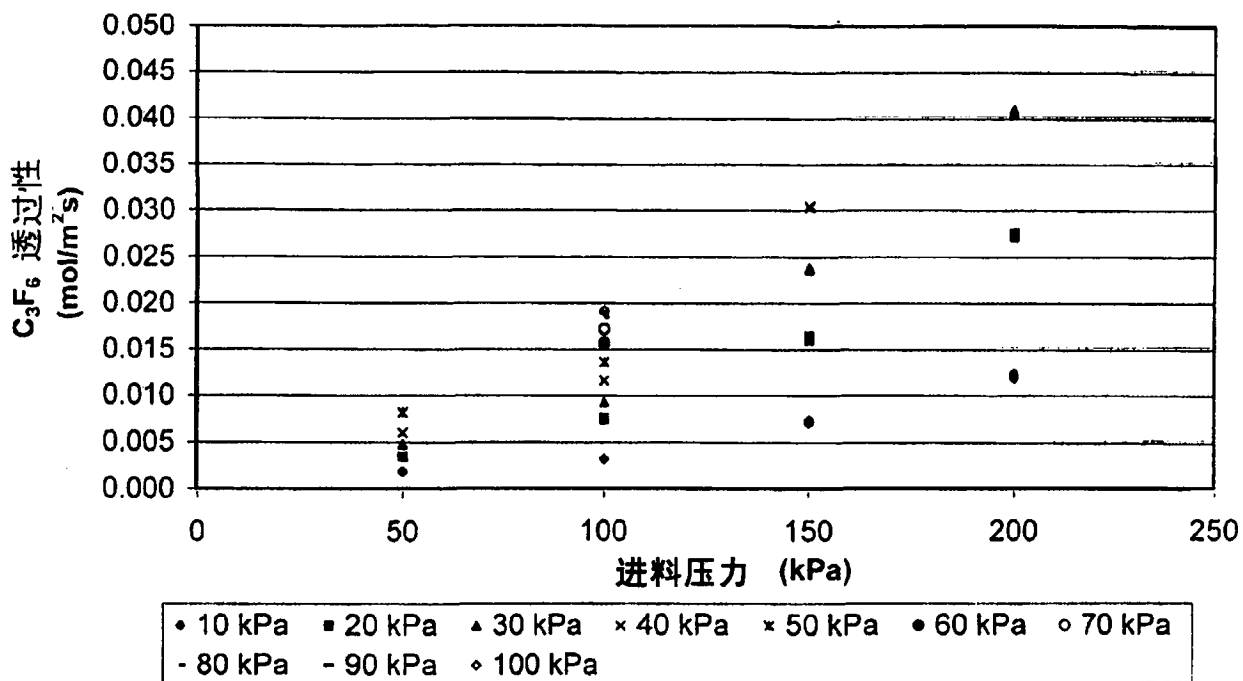


图 7

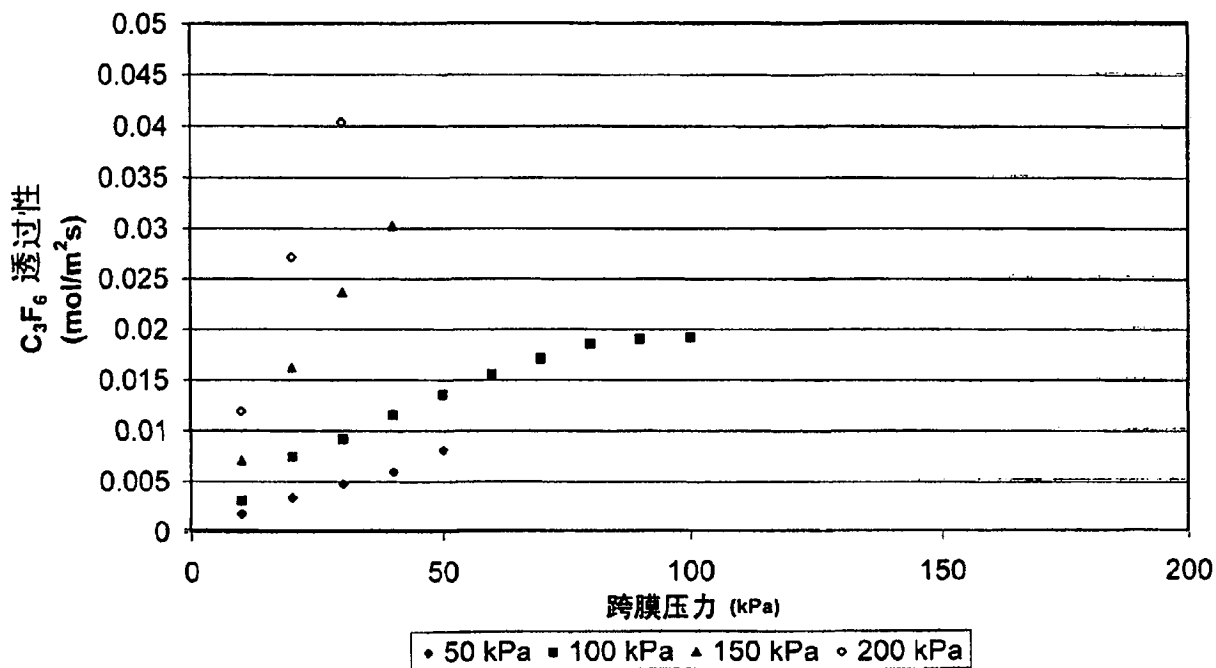


图 8

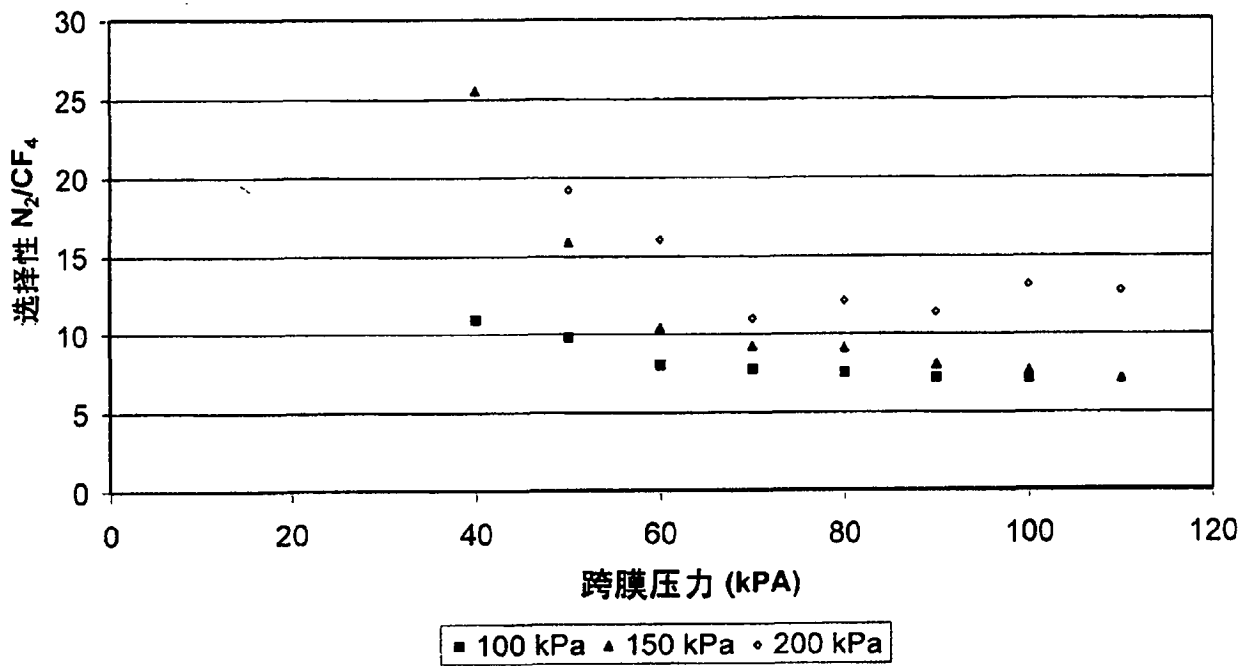


图 9

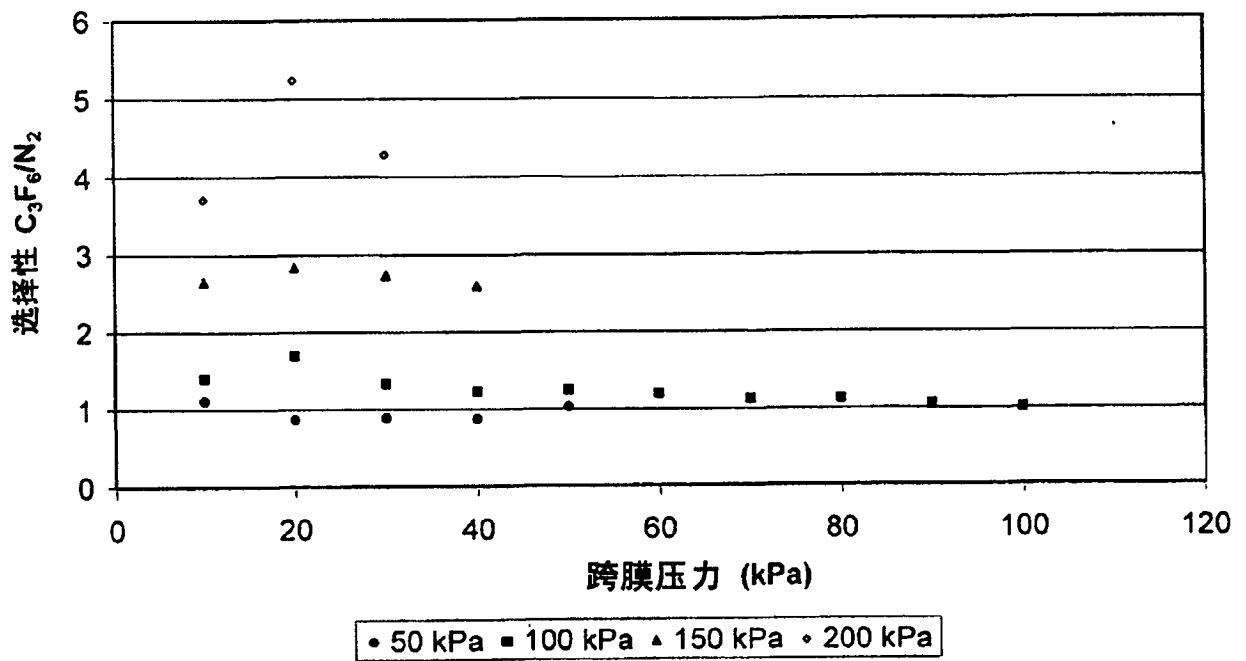


图 10

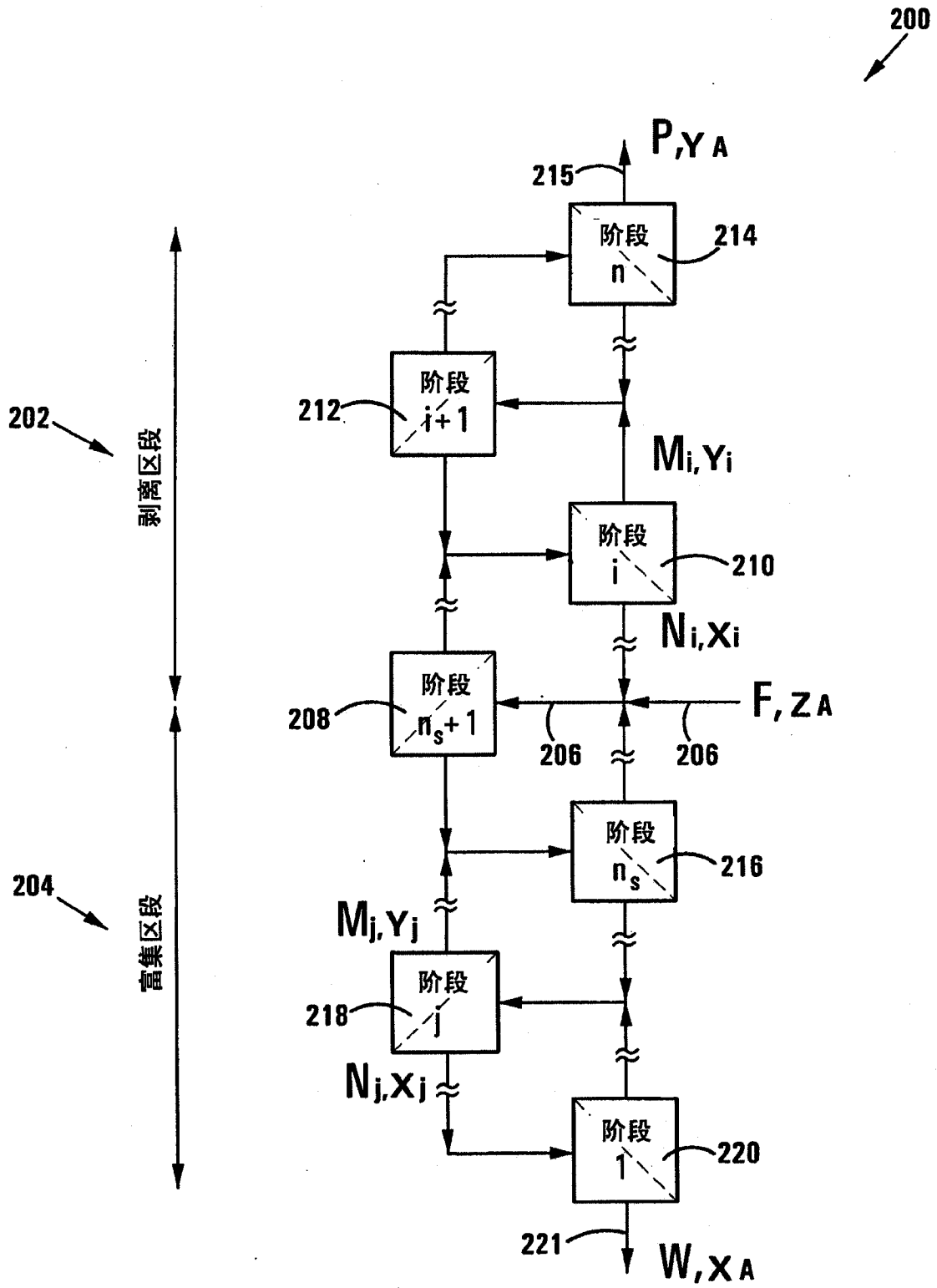


图 11

