

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

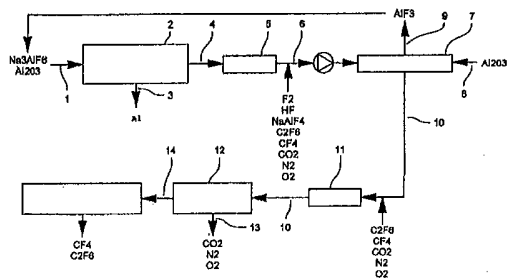
ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/28062**

1999 - 2260

C 25 C 3/22

Způsob spočívá v a/ odstranění anorganických fluoridů z odplynů elektrolyzéru pro výrobu hliníku, obsahujícího anorganické fluoridy a alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 , přičemž se získá vyčištěný odplyn, a b/ uvedení vyčištěného odplynu do styku s membránou při teplotě 10 až 80 °C, tlakovém spádu 0,02 až 1,4 MPa a průtoku mezi 10^{-4} až $10 \text{ Nm}^3/\text{hm}^2$, čímž se získá zadržený proud plynu bohatý na alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 a prošlý proud plynu, zbavený alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .



21.05.99

177120/HK

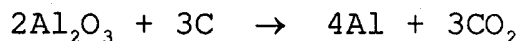
*(Hexafluormethanu a hexafluorethanu)*Způsob izolace ~~CF₄~~ a C₂F₆ z plynuOblast techniky

Vynález se obecně týká způsobu rozdělení plynů. Vynález se zejména týká způsobu odstranění alespoň jednoho z CF₄ a C₂F₆ z proudu plynu za použití membrány. Vynález se rovněž zejména týká způsobu výroby hliníku, při kterém se alespoň jeden z CF₄ a C₂F₆ odstraňuje z proudu plynu za použití membrány.

Dosavadní stav techniky

Běžně se kovový hliník pro komerční účely vyrábí ve dvou stupních. První stupeň zahrnuje extrakci oxidu hlinitého (Al₂O₃) z bauxitu za použití Bayerova postupu. Druhý stupeň zahrnuje redukci oxidu hlinitého, který je rozpuštěn ve směsi roztaveného kryolitu (Na₃AlF₆) a fluoridu hlinitého (AlF₃) v elektrolyzáru při teplotě asi 950 až 960 °C za použití Hall-Heroultova postupu. Ve druhém stupni se hliník-obsahující ionty redukují elektrochemicky za tvorby kovového hliníku na povrchu kovové katody.

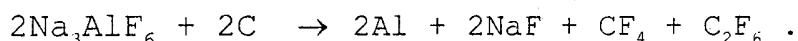
V průběhu normální elektrolýzy se spotřebovávají uhlíkové anody v důsledku reakce kyslík-obsahujících iontů s uhlíkem uhlíkových anod za vzniku oxidu uhličitého a kovového hliníku podle následující reakce:



Avšak za určitých podmínek dochází v elektrolyzáru k anodovému efektu, který je charakterizován následujícími jevy:

- 1) koncentrace oxidu hlinitého v elektrolytu klesne pod 2 hmotn.%,
- 2) když koncentrace kyslík-obsahujících iontů klesne, převažuje v blízkosti anody vyšší koncentrace fluoridových iontů,
- 3) výrazně vzroste anodové polarizační napětí,
- 4) dojde k překročení kritické proudové hustoty na anodě, při které ještě dochází na anodě k odevzdání nábojů pouze u kyslík-obsahujících aniontů, a
- 5) na povrchu anody případně dochází k vylučování F_2 rozkladem kryolitu.

V průběhu anodového efektu fluor vylučovaný na anodě reaguje s uhlíkem anody za tvorby CF_4 a C_2F_6 podle následující reakce:



Uvedený anodový efekt je detailněji popsán v: Alton T. Tabereaux, Anode Effects, PFCs, Global Warming, and the Aluminium Industry, JOM, str.30-34 (listopad 1994).

U normálního elektrolyzéry činí denní emise CF_4 a C_2F_6 0,25 kg. Provoz výroby hliníku normálně zahrnuje 100 až 200 elektrolyzérů, což představuje u takového provozu denní emisi CF_4 a C_2F_6 asi 50 kg.

Tato emise CF_4 a C_2F_6 z provozů pro výrobu hliníku byla normálně vypouštěna přímo do atmosféry. Avšak tyto plyny, které jsou 10 000 krát účinnější v rámci skleníkového efektu než oxid uhličitý, byly v nedávné době klasifikovány jako plyny výrazně přispívající k celkovému oteplování naší planety. Po podepsání konvence týkající se změny klimatu na naší planetě (United Nations Framework Convention on Climate Change) a usilující o snížení množství emisí plynů způsobujících takové globální oteplení, je žádoucí dosáhnout v provozech výroby hliníku

omezení na minimum nebo úplné eliminace vypouštění uvedených emisí do atmosféry.

Splnění tohoto úkolu v rámci průmyslu výroby hliníku je cílem tohoto vynálezu.

Řšení podle vynálezu bude zřejmé z následujícího popisu, patentových nároků a připojených obrázků.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu izolace alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 z odplynu z elektrolyzéry pro výrobu hliníku. Tento způsob zahrnuje následující stupně:

- a) odstranění anorganických fluoridů z odplynu obsahujícího anorganické fluoridy a alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 , přičemž se získá vyčistěný odplyn, a
- b) uvedení do styku vyčistěného odplynu s membránou za podmínek, při kterých se získá zadržený proud plynu bohatý na alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 a prošlý proud plynu zbavený alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

Vynález se dále týká způsobu výroby hliníku. Tento způsob zahrnuje následující stupně:

- a) elektrolytická redukce oxidu hlinitého rozpuštěného ve směsi roztaveného kryolitu a fluoridu hlinitého v elektrolyzéru, při které se vyrobí hliník,
- b) odtahování odplynu obsahujícího F_2 , HF a alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 z elektrolyzéry,
- c) uvedení do styku odplynu s oxidem hlinitým za podmínek, při kterých dochází k tvorbě fluoridu hlinitého a proudu plynu obsahujícího alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 ,
- d) recyklování alespoň části fluoridu hlinitého ze stupně c) do elektrolyzéry, a
- e) uvedení do styku proudu plynu obsahujícího alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 s membránou za podmínek, při kterých dochází k získání zadrženého proudu plynu bohatého na alespoň jeden

z CF_4 a C_2F_6 a prošlého proudu plynu zbaveného alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

Stručný popis obrázků

Na připojených výkresech

obr.1 znázorňuje proudové schema způsobu izolace CF_4 a C_2F_6 podle vynálezu,

obr.2 znázorňuje graf uvádějící relativní propustnosti N_2 , CF_4 a C_2F_6 skrze specifickou membránu při různých teplotách a

obr.3 znázorňuje provedení membránového systému použitelného v rámci vynálezu.

Nejobecněji se vynález týká způsobu odstranění alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 z proudu plynu. Výhodně se vynález týká způsobu společného odstranění CF_4 a C_2F_6 z proudu plynu, který tyto složky obsahuje.

Před uvedenou separací proud plynu výhodně obsahuje asi 0,01 až asi 20 obj.% alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 . Kromě obsahu alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 proud plynu může obsahovat také kyslík, oxid uhličitý a dusík, jakož i další plynné složky.

Způsob podle vynálezu zahrnuje stupeň, při kterém se proud plynu uvede do styku s membránou za podmínek, při kterých se získá zadržený proud plynu bohatý na alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 a prošlý proud plynu zbavený alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

Výhodně je zadržený proud plynu zbaven kyslíku, oxidu uhličitého a dusíku, zatímco prošlý proud plynu je bohatý na kyslík, oxid uhličitý a dusík. V případě, že jsou v proudu plynu obsaženy obě fluorouhlíkové složky CF_4 a C_2F_6 , potom uvedení do styku s membránou výhodně vede k získání zadrženého proudu plynu bohatého na obě tyto fluorouhlíkové složky CF_4 a C_2F_6 a prošlého proudu plynu zbaveného obou fluorouhlíkových složek CF_4 a C_2F_6 .

V rámci této popisné části a patentových nároků výraz "bohatý" znamená, že koncentrace příslušné složky v daném proudu plynu je vyšší než koncentrace této složky v plynném

proudu před jeho uvedením do styku s membránou. Podobně výraz "zbavený" znamená, že koncentrace příslušné složky v daném proudu je nižší než koncentrace této složky v proudu plynu před jeho uvedením do styku s membránou.

Zadržený proud plynu výhodně obsahuje asi 25 až asi 100 obj.% alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 . Prošlý proud plynu výhodně obsahuje asi 0 až asi 0,01 obj.% alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

V rámci výhodného provedení vynálezu se čistota prošlého a zadrženého proudu plynu zlepší uvedením těchto proudů do styku s dodatečnými membránami uspořádanými v sérii. Takový způsob může být realizován jako systém vícestupňové membránové separace, který je zobrazen na obr.3. Jak je to zřejmé z tohoto obrázku, může být jak prošlý, tak i zadržený proud plynu uveden do styku s další membránovou jednotkou za účelem zvýšení čistoty těchto proudů. Počet takových kontaktních stupňů "m" a "n" se může měnit v závislosti na požadované čistotě každého z obou uvedených proudů plynu. Použitím takového postupu je možné dosáhnout 100% izolace alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 s čistotou blížíící se 100 %.

V rámci způsobu podle vynálezu může být použita libovolná membrána, pokud je schopna selektivně zadržet alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 a propustit ostatní plynné složky přítomné v plynném proudu. Materiál membrány by měl být také v podstatě inertní vůči plynným složkám určeným k oddělení, což znamená, že by s těmito složkami neměl reagovat.

Membránami použitelnými v rámci vynálezu jsou výhodně sklovité membrány, jako například polymerní membrány výhodně vyrobené z polyimidů, polyamidů, polyamid-imidů, polyesterů, polykarbonátů, polysulfonů, polyethersulfonů, polyetherketonů, alkylem-substituovaných aromatických polyesterů, směsí polyethersulfonu, aromatických polyimidů, aromatických polyamidů, polyamid-imidů, fluorovaných aromatických polyimidů, polyamidů a polyamid-imidů, sklovité polymerní membrány, jako například membrány popsané v USSN 08/247,125 (20.5.1994), a membrány vyrobené z acetátů celulózy, z jejich směsí a jejich

kopolymerů, jakož i z jejich substituovaných polymerů (např. alkyl, aryl), a podobně.

Asymetrické membrány se připraví srážením roztoků polymerů v nerozpouštědlech mísitelných s použitými rozpouštědly. Takové membrány jsou charakterizované hutnou separační vrstvou nesenou anisotropním nosičem, mají definovanou poréznost a jsou připraveny v jediném stupni. Příklady takových membrán a způsobů jejich výroby jsou popsány v patentech US 4,113,628, 4,378,324, 4,460,526, 4,474,662, 4,485,056, 4,512,893, 5,085,676 a 4,717,394. Poslední dva z uvedených patentových dokumentů popisují přípravu asymetrických separačních membrán ze specifických polyimidů. Obzvláště výhodnými membránami jsou polyimidové asymetrické membrány pro separaci plynů popsané v uvedeném patentu US 5,085,676.

Při přetlakovém separačním procesu využívajícím k separaci plynů separační membránu se jedna strana separační membrány uvede do styku s komplexní vícesložkovou plynnou směsí, přičemž některé z plynných složek prochází skrze membránu rychleji než ostatní složky. Separační membrána takto umožňuje některým plynným složkám průchod touto membránou, zatímco pro ostatní složky plynné směsi představuje relativní bariéru. Relativní rychlost průchodu plynu membránou je funkcí složení materiálu, ze kterého je membrána zhotovena, a její morfologie. V rámci dosavadního stavu techniky bylo stanoveno, že vlastní propustnost polymerní membrány je dána kombinací difuze plynu skrze membránu, regulovanou částečně naplněným a molekulárně volným objemem materiálu, a rozpustností plynu v uvedeném materiálu. Selektivita je vyjádřena jako poměr propustností dvou plynů separovaných materiálem membrány. V tomto ohledu je nanejvýše žádoucí vytvořit bezdefektní hutné separační vrstvy zajišťující vysokou selektivitu separace plynů.

Kompozitní separační membrány mají obvykle hutnou separační vrstvu na předběžně vytvořeném mikroporézním podkladu. Separační vrstva a podklad mají obvykle odlišné složení. Byly vyvinuty kompozitní separační membrány mající strukturu

tvořenou ultratenkou hutnou separační vrstvou nesenou anisotropním mikroporézním nosičem. Takové struktury kompozitních membrán byly získány laminováním ultratenké hutné separační vrstvy na předběžně připravený anisotropní nosiče membrány. Příklady takových membrán a způsobu jejich přípravy jsou uvedeny v patentech US 4,644,669, 4,689,267, 4,741,829, 2,947,687, 2,953,502, 3,616,607, 4,714,481, 4,602,922, 2,970,106, 2,960,462, 4,713,292, 4,086,310, 4,132,824, 4,192,824, 4,155,793 a 4,156,597.

Alternativně mohou být kompozitní separační membrány určené pro separaci plynů získány vícestupňovým preparačním postupem, při kterém se nejdříve vytvoří anisotropní porézní substrát, načež se tento substrát uvede do styku s membránotvorným roztokem. Příklady takových způsobů jsou popsány v patentech US 4,826,599, 3,648,845 a 3,508,994.

Patent US 4,756,932 popisuje způsob přípravy kompozitních membrán s dutými vlákny společným vytlačováním několika vrstev roztoků polymerů, které se následně vysráží v nerozpouštědle uvedených polymerů, které je mísitelné s použitými rozpouštědly.

V rámci jednoho provedení způsobu podle vynálezu může být membrána následně ošetřena nebo ovrstvena nebo společně vytlačována s vrstvou fluorovaného nebo perfluorovaného polymeru za účelem zvýšení její odolnosti proti působení škodlivých složek přítomných v plynné směsi, ze které mají být odděleny CF_4 a C_2F_6 , a to při nízké koncentraci uvedených škodlivých složek nebo při dočasném styku s takovými složkami.

Průběh zvlákňování dutých vláken závisí na mnoha proměnných, které mohou ovlivnit morfologii a vlastnosti membrány z dutých vláken. Tyto proměnné zahrnují složení roztoku polymeru použitého k vytvoření vláken, složení tekutiny vstříkované do dutiny extrudátu dutého vlákna v průběhu zvlákňování, teplota zvlákňovací trysky, koagulační médium použité ke zpracování extrudátu dutého vlákna, teplota tohoto koagulačního média, rychlost koagulace polymeru, rychlost

vytlačování vlákna, rychlost navíjené vlákna na navíjecí buben, a podobně.

Teplota plyné směsi nebo/a membrány v průběhu kontaktní periody se může pohybovat od asi $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do asi $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výhodně se tato teplota pohybuje mezi asi $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výhodněji se tato teplota pohybuje od teploty okolí, tj. od teploty asi 20 až $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, do asi $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Při způsobu podle vynálezu je výhodné dosáhnout tlakového spádu přes membránu nižšího než asi 14 MPa . Výhodněji by se měl uvedený tlakový spád pohybovat mezi asi $0,002$ a asi $1,4\text{ MPa}$. Ještě výhodněji by uvedený tlakový spád měl činit asi $0,14$ až $0,42\text{ MPa}$.

Požadovaného tlakového spádu přes membránu může být dosaženo jedním ze dvou způsobů. Při prvním z těchto způsobů se proud plynu přiváděný do styku s membránou stlačí. Výhodnými kompresory jsou utěsněné a oleje-prosté kompresory, jakými jsou například kompresory, které jsou komerčně dostupné pod označením Powerex u firmy Powerex Harrison Company, Ohio. Při druhém z uvedených způsobů, který je ostatně výhodnější, se tlakového spádu přes membránu dosáhne snížením tlaku na straně membrány, kterou opouští proud plynu prošlý membránou. K dosažení takového snížení tlaku na výstupní straně membrány může být použito vakuové čerpadlo nebo jakékoliv jiné odsávací zařízení.

Rychlost proudění proudu plynu skrze membránu se může měnit od asi 0 do asi $10^5\text{ Nm}^3/\text{h}$ na čtvereční metr membrány dostupné pro separaci. Výhodně uvedená rychlost proudění činí asi 10^{-4} až $10\text{ Nm}^3/\text{h.m}^2$. Ještě výhodněji tato rychlost proudění činí asi $0,1$ až asi $0,5\text{ Nm}^3/\text{h.m}^2$.

V rámci výhodného provedení se vynález týká způsobu izolace alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 z odplynu opouštějícího elektrolyzátor pro výrobu hliníku. Takový odplyn obsahuje 1) plyné složky jako O_2 , CO_2 a N_2 , 2) anorganické fluoridy jako F_2 , HF a NaAlF_4 a 3) alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 . Tento odplyn

může rovněž obsahovat uhlovodíky a velké množství částicových materiálů.

První stupeň tohoto způsobu zahrnuje odstranění uvedených anorganických fluoridů z odplynu, přičemž se získá vyčistěný odplyn. Uvedené anorganické fluoridy se výhodně z odplynu odstraní za použití kaustického skrubru. Skrubr může být mokrý nebo suchý. Suché skrubry jsou obvykle skrubry pryskyřičného typu nebo typu soda-vápno, přičemž mohou být použity i některé suché skrubry obsahující katalyzátor, jakým je například MnO_2 . Příklady mokrých skrubrů, které mohou být použity v rámci vynálezu, jsou popsány v brožurce nazvané "Selecting a CDO for your Particular Application" od Delatech Corporation. V případě, že mají být odstraněny různé škodlivé složky, potom je výhodné použít suchý skrubr nebo suché skrubry v sérii s mokrým skrubrem nebo mokrými skrubry.

Výhodně se za skrubr nebo skrubry zařadí jeden nebo několik filtrů za účelem odstranění částicových materiálů z odplynu. Výhodně se k tomuto účelu použije filtr s póry, jejich průměr je menší než 20 mikrometrů, výhodněji menší než 10 mikrometrů.

Druhý stupeň uvedeného způsobu zahrnuje uvedení do styku vyčistěného odplynu s membránou za podmínek, při kterých se získá zadržený proud plynu bohatý na alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 a prošlého proudu plynu zbaveného alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 . Tento separační membránový stupeň může být proveden výše popsaným způsobem.

V případě, že ve vyčistěném odplynu před jeho uvedením do styku s membránovou separační jednotkou zůstal ještě určitý podíl částicového materiálu, počítá se v rámci vynálezu s použitím dodatečného filtru nebo filtrů k odstranění i tohoto zbylého podílu částicového materiálu.

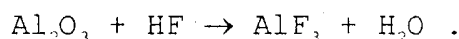
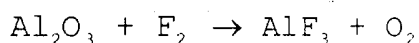
Vynález se dále týká způsobu výroby hliníku. Tento způsob zahrnuje následující stupně:

a) elektrolytická redukce oxidu hlinitého rozpuštěného ve smě-

- si roztaveného kryolitu a fluoridu hlinitého v elektrolyzéru, při které se vyrobí hliník,
- b) odtahování odplynu obsahujícího F_2 , HF a alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 z elektrolyzéro,
 - c) uvedení do styku odplynu s oxidem hlinitým za podmínek, při kterých dochází k tvorbě fluoridu hlinitého a proudu plynu obsahujícího alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 ,
 - d) recyklování alespoň části fluoridu hlinitého ze stupně c) do elektrolyzéro, a
 - e) uvedení do styku proudu plynu obsahujícího alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 s membránou za podmínek, při kterých dochází k získání zadrženého proudu plynu bohatého na alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 a prošlého proudu plynu zbaveného alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

Obecné znaky tohoto způsobu jsou znázorněny na obr.1. Proud 1 oxidu hlinitého, kryolitu a fluoridu hlinitého je veden do elektrolyzéro 2 pro výrobu hliníku, ve kterém se získá roztavený hliník produkovaný elektrolytickou redukcí oxidu hlinitého. Provozní podmínky a zařízení nezbytné pro provádění tohoto stupně jsou odborníkům v daném oboru velmi dobře známe. Rztavený hliník se potom odvádí z elektrolyzéro 2 vedením 3. Proud odplynu 4 se z elektrolyzéro 2 rovněž odvádí. Tento proud odplynu 4 obsahuje O_2 , CO_2 , N_2 , F_2 , HF, $NaAlF_4$, CF_4 , C_2F_6 a částicový podíl. Proud odplynu 4 se případně vede přes filtr 5 za účelem odstranění uvedeného částicového podílu.

Zfiltrovaný odplyn 6 se případně odvádí z filtru 5 a vede se do suché skrubrové zóny 7. V této suché skrubrové zóně se zfiltrovaný odplyn 6 uvede do styku s oxidem hlinitým, přiváděným vedením 8, za podmínek, při kterých se dosáhne odstranění anorganických fluoridů, jakými jsou F_2 a HF, ze zfiltrovaného odplynu. Takové podmínky provozu suché skrubrové zóny jsou odborníkům v daném oboru velmi dobře známe. V průběhu setrvání odplynu v suché skrubrové zóně 7, reaguje oxid hlinitý s F_2 a HF, obsažených ve zfiltrovaném odplynu 6, za vzniku fluoridu hlinitého podle následujících reakcí:



Proud 9 obsahující fluorid hlinitý se potom odvádí ze suché skrubrové zóny 7 a recykluje do proudu 1. Suchá skrubrová zóna 7 rovněž poskytne vyčistěný proud plynu 10 obsahující CF_4 , C_2F_6 , O_2 , CO_2 a N_2 . Tento vyčistěný proud plynu 10 se potom vede do dodatečného filtru 11, v případě, kdy je nezbytné odstranit zbývající částicový podíl, který je ještě obsažen ve vyčistěném proudu plynu 10. Vyčistěný proud plynu 10 se potom vede do separačního membránového systému 12, jehož jedno možné provedení je zobrazeno na obr.3, přičemž v tomto separačním membránovém systému se získá zadržený proud plynu 14 a prošlý proud plynu 13. Prošlý proud plynu 13 převážně obsahuje O_2 , CO_2 a N_2 , zatímco zadržený proud plynu 14 převážně obsahuje CF_4 a C_2F_6 . Tento zadržený proud plynu 14 obsahující CF_4 a C_2F_6 může být dále zde nebo jinde přečistěn, přičemž se získá proud $\text{CF}_4/\text{C}_2\text{F}_6$, který je vhodný pro použití v průmyslu polovodičů.

Příklady provedení

V následující části popisu bude způsob podle vynálezu blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují vlastní rozsah vynálezu, který je jednoznačně určen definicí patentových nároků.

Příklad 1

Proud plynu obsahující CF_4 , C_2F_6 a N_2 se uvede do styku s polyimidovou asymetrickou kompozitní membránou na bázi dutých vláken při různých teplotách za účelem stanovení relativních propustností CF_4 , C_2F_6 a N_2 . Proud plynu měl konstantní rychlost průtoku 170 sccm. Tlak přiváděného plynu byl konstantně udržován na hodnotě 0,3 MPa. Propustnosti každé ze složek jsou

graficky zobrazeny na obr.2. Jak je patrné z obr.2 mají selektivity CF_4/N_2 a $\text{C}_2\text{F}_6/\text{N}_2$ hodnoty rovné asi 300.

Na bázi výše uvedených selektivit byla realizována počítačová simulace jednostupňové membránové separační jednotky. Koncentrace a tlak přiváděného proudu plynu, prošlého proudu plynu a zadrženého proudu plynu, jakož i výtěžek izolace $\text{CF}_4/\text{C}_2\text{F}_6$ jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1

	Přiváděný proud	Prošlý proud	Zadržený proud	Výtěžek izolace $\text{CF}_4/\text{C}_2\text{F}_6$
Průtok (Nm^3/h)	10	9,7	0,3	
[CF_4] (obj.%)	0,1	$1,2 \times 10^{-3}$	3,9	
[C_2F_6] (obj.%)	0,1	$1,5 \times 10^{-3}$	3,9	
Tlak (MPa)	2	0,02	1,97	
				98,7 %

Příklad 2

Opakuje se postup z příkladu 1 za použití koncentrace a tlaku přiváděného plynu uvedených v následující tabulce 2, ve které jsou rovněž uvedeny získané simulované výsledky.

Tabulka 2

	Přiváděný proud	Prošlý proud	Zadržžený proud	Výtěžek izolace $\text{CF}_4/\text{C}_2\text{F}_6$
Průtok (Nm^3/h)	10	9,4	0,6	
[CF_4] (obj.%)	1,0	0,04	16,5	
[C_2F_6] (obj.%)	5,0	0,16	83,1	
Tlak (MPa)	3	0,02	2,97	
				96,9 %

Příklad 3

V typické huti se 100 elektrolyzéry činí průtok odplynu asi $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Zopakuje se postup popsáný v příkladu 1 za použití uvedeného odplynu. Koncentrace a tlak přiváděného odplynu a získané simulované výsledky pro uvedený odplyn jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 3

	Přiváděný proud	Prošlý proud	Zadržžený proud	Výtěžek izolace CF ₄ /C ₂ F ₆
Průtok (Nm ³ /h)	3	2,6	0,4	
[CF ₄] (obj.%)	10,0	0,2	79,2	
[C ₂ F ₆] (obj.%)	1,0	0,02	7,9	
Tlak (MPa)	1	0,1	0,97	
				98,1 %

Příklad 4

V rámci tohoto příkladu se přiváděný proud plynu obsahující 1,14 % CF₄ a C₂F₆ a zbytek tvořený N₂ se uvede do styku s polyimidovou asymetrickou kompozitní membránou na bázi dutých vláken při pokojové teplotě. Průtoky, koncentrace a tlaky přiváděného proudu, prošlého proudu a zadržného proudu jsou společně s výtěžkem izolace CF₄/C₂F₆ uvedeny v následující tabulce 4.

Tabulka 4

21.06.99

	Přiváděný proud	Prošlý proud	Zadržžený proud	Výtěžek izolace CF ₄ /C ₂ F ₆
Průtok (Nm ³ /h)	313,8	310	3,8	
[CF ₄] (obj.%)	0,45	<0,001	37,7	
[C ₂ F ₆] (obj.%)	0,69	0,003	57,9	
Tlak (MPa)	0,78	0,1	0,77	
				99,999%

I když byl způsob podle vynálezu popsán pomocí výhodných provedení, je samozřejmé, že do rozsahu vynálezu patří i obměny a modifikace popsanych znaků, které jsou pro odborníka v daném oboru zřejmé.

21.05.99

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob izolace alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 z odplynu z elektrolyzéro pro výrobu hliníku, v y z n a č e n ý t í m, že zahrnuje

- a) odstranění anorganických fluoridů z odplynu obsahujícího anorganické fluoridy a alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 , přičemž se získá vyčistěný odplyn, a
- b) uvedení do styku vyčistěného odplynu s membránou za podmínek, při kterých se získá zadržovaný proud plynu bohatý na alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 a prošlý proud plynu zbavený alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že anorganickými fluoridy jsou F_2 , HF a NaAlF_4 .

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že stupeň a) se provádí za použití kaustického skrubru.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že uvedený odplyn dále obsahuje částicové materiály a že se uvedený odplyn uvede do styku s filtrem k dosažení odstranění uvedených částicových materiálů ještě před stupněm a).

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že vyčistěný odplyn dále obsahuje částicové materiály a že se tento vyčistěný odplyn uvede do styku s filtrem k dosažení odstranění uvedených částicových materiálů ještě před stupněm b).

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že odplyn obsahuje CF_4 a C_2F_6 a že zadržенý proud plynu je bohatý na CF_4 a C_2F_6 a uvedený prošlý proud plynu je zbavený CF_4 a C_2F_6 .

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že odplyn dále obsahuje O_2 , CO_2 a N_2 .

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že zadržенý proud plynu je zbavený O_2 , CO_2 a N_2 a uvedený prošlý proud plynu je bohatý na O_2 , CO_2 a N_2 .

9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že odplyn obsahuje asi 0,01 až asi 20 obj.% alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m, že zadržенý proud plynu obsahuje asi 25 až asi 100 obj.% alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 a prošlý proud obsahuje asi 0 až asi 0,01 obj.% alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

11. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že uvedené podmínky zahrnují teplotu mezi asi 10 a asi 80 °C, tlakový spád mezi asi 0,02 a asi 1,4 MPa a průtok mezi asi 10^{-4} a asi 10 $\text{Nm}^3/\text{h.m}^2$.

12. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že se membrána zvolí z množiny membrán zhotovených z polyimidů, polyamidů, polyamid-imidů, polyesterů, polykarbonátů, polysulfonů, polyethersulfonu, polyetherketonu, alkyl-substituovaných aromatických polyesterů a směsí polyethersulfonu, aromatických polyimidů, aromatických polyamidů, polyamid-imidů, fluorovaného aromatického polyimidu, polyamidu a polyamid-imidů.

13. Způsob výroby hliníku, v y z n a č e n ý t í m, že zahrnuje

- a) elektrolytickou redukci oxidu hlinitého rozpuštěného ve směsi roztaveného kryolitu a fluoridu hlinitého v elektrolyzáru, při které se vyrobí hliník,
- b) odtahování odplynu obsahujícího F_2 , HF a alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 z elektrolyzáru,
- c) uvedení do styku odplynu s oxidem hlinitým za podmínek, při kterých dochází k tvorbě fluoridu hlinitého a proudu plynu obsahujícího alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 ,
- d) recyklování alespoň části fluoridu hlinitého ze stupně c) do elektrolyzáru, a
- e) uvedení do styku proudu plynu obsahujícího alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 s membránou za podmínek, při kterých dochází k získání zadržného proudu plynu bohatého na alespoň jeden z CF_4 a C_2F_6 a prošlého proudu plynu zbaveného alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že uvedený proud plynu obsahuje CF_4 a C_2F_6 a že zadržný proud plynu je bohatý na CF_4 a C_2F_6 a prošlý proud plynu je zbavený CF_4 a C_2F_6 .

15. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že uvedený proud plynu dále zahrnuje O_2 , CO_2 a N_2 .

16. Způsob podle nároku 15, v y z n a č e n ý t í m, že zadržný proud plynu je zbavený O_2 , CO_2 a N_2 a prošlý proud plynu je bohatý na O_2 , CO_2 a N_2 .

17. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že uvedený proud plynu obsahuje asi 0,01 až asi 20 obj.% alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m, že zadržený proud plynu obsahuje asi 20 až asi 100 obj.% alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 a prošlý proud obsahuje asi 0 až asi 0,01 obj.% alespoň jednoho z CF_4 a C_2F_6 .

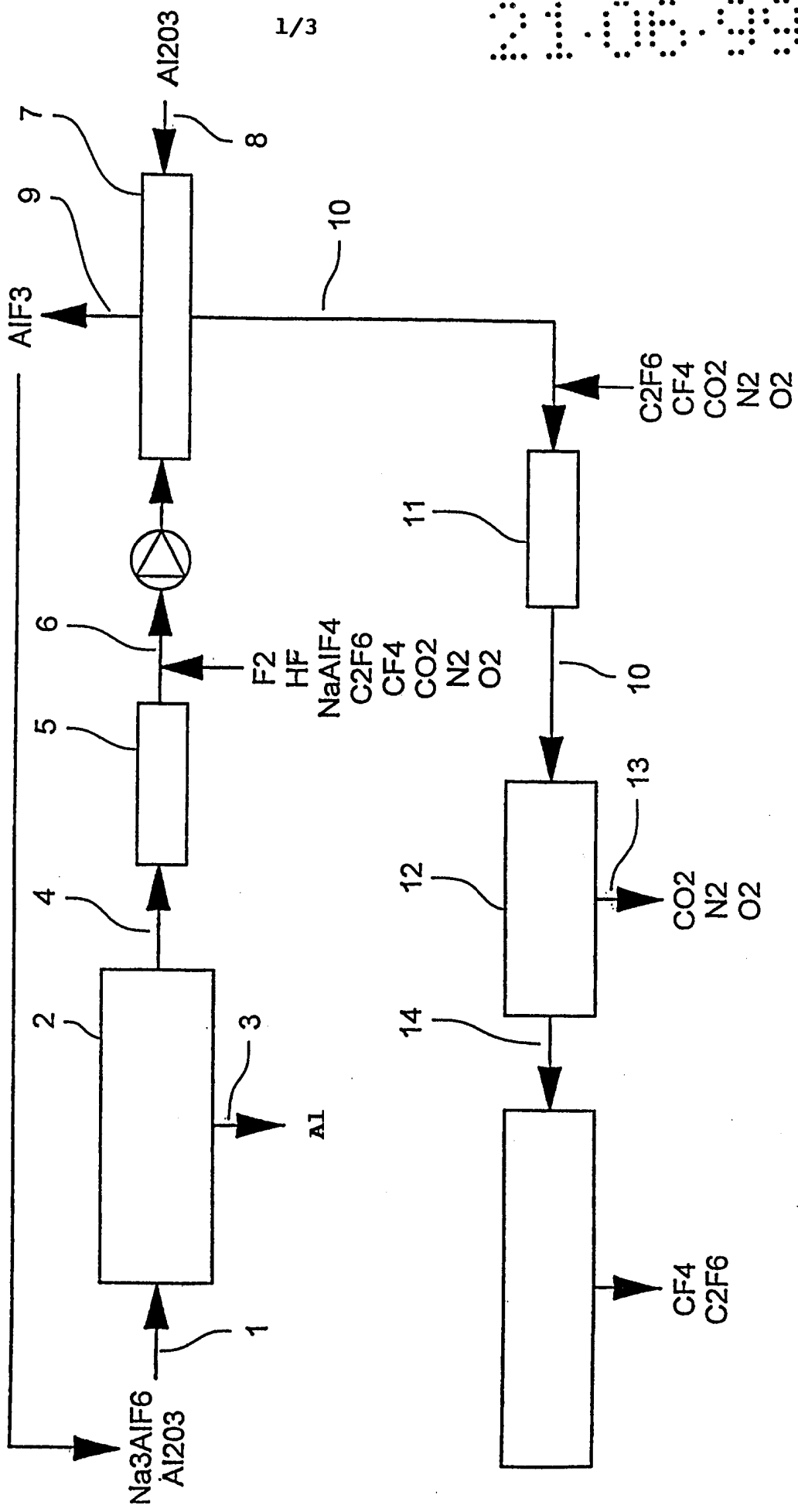
19. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že uvedené podmínky zahrnují teplotu mezi asi 10 a asi 80 °C, tlakový spád mezi asi 0,02 a asi 1,4 MPa a průtok mezi asi 10^{-4} a asi 100 $\text{Nm}^3/\text{h.m}^2$.

20. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že se membrána zvolí z množiny membrán zhotovených z polyimidů, polyamidů, polyamid-imidů, polyesterů, polykarbonátů, polysulfonů, polyethersulfonu, polyetherketonu, alkyl-substituovaných aromatických polyesterů a směsí polyethersulfonu, aromatických polyimidů, aromatických polyamidů, polyamid-imidů, fluorovaného aromatického polyimidu, polyamidu a polyamid-imidů.

Zastupuje:

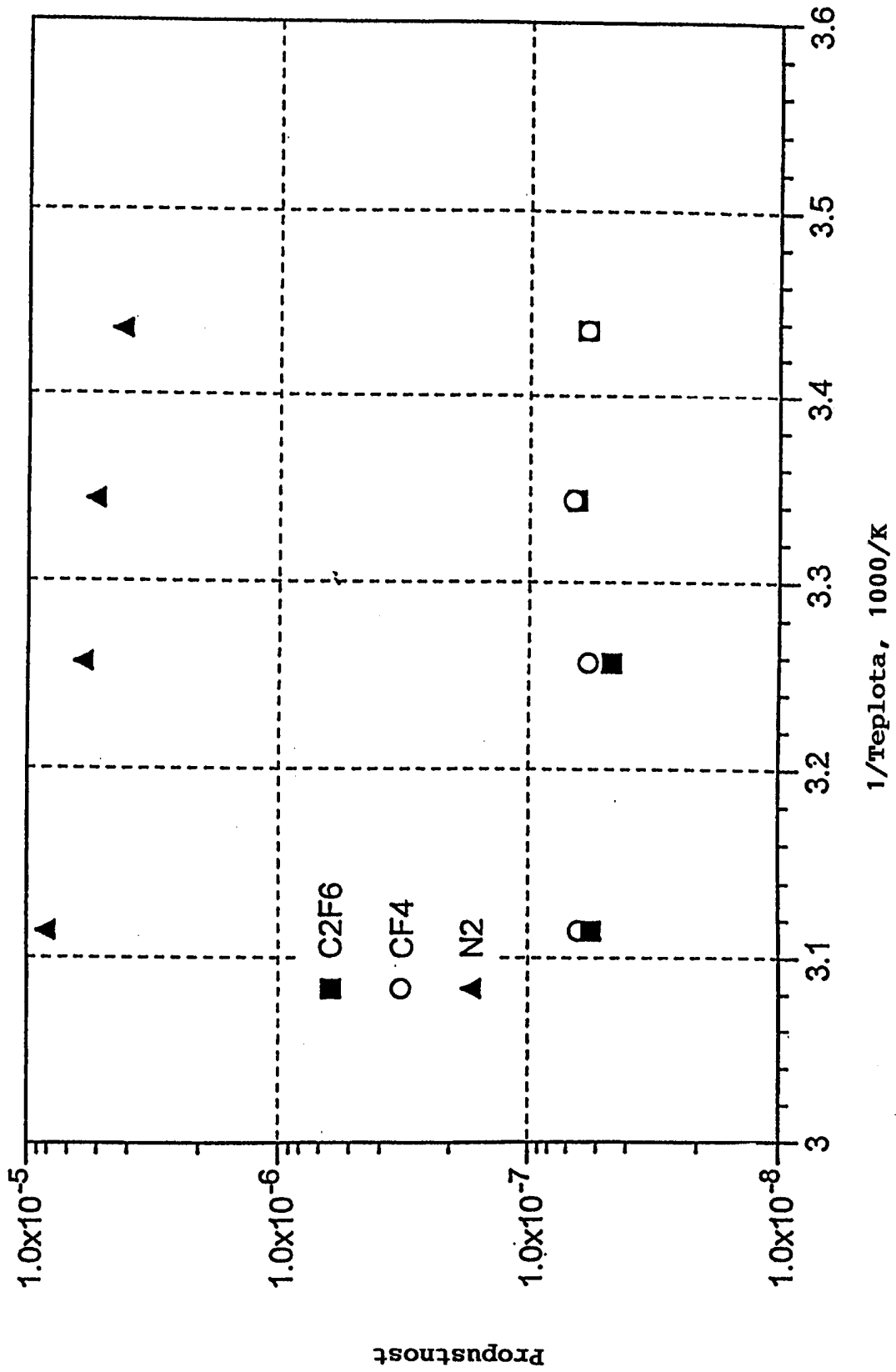
21.08.99

1/3



21.08.99

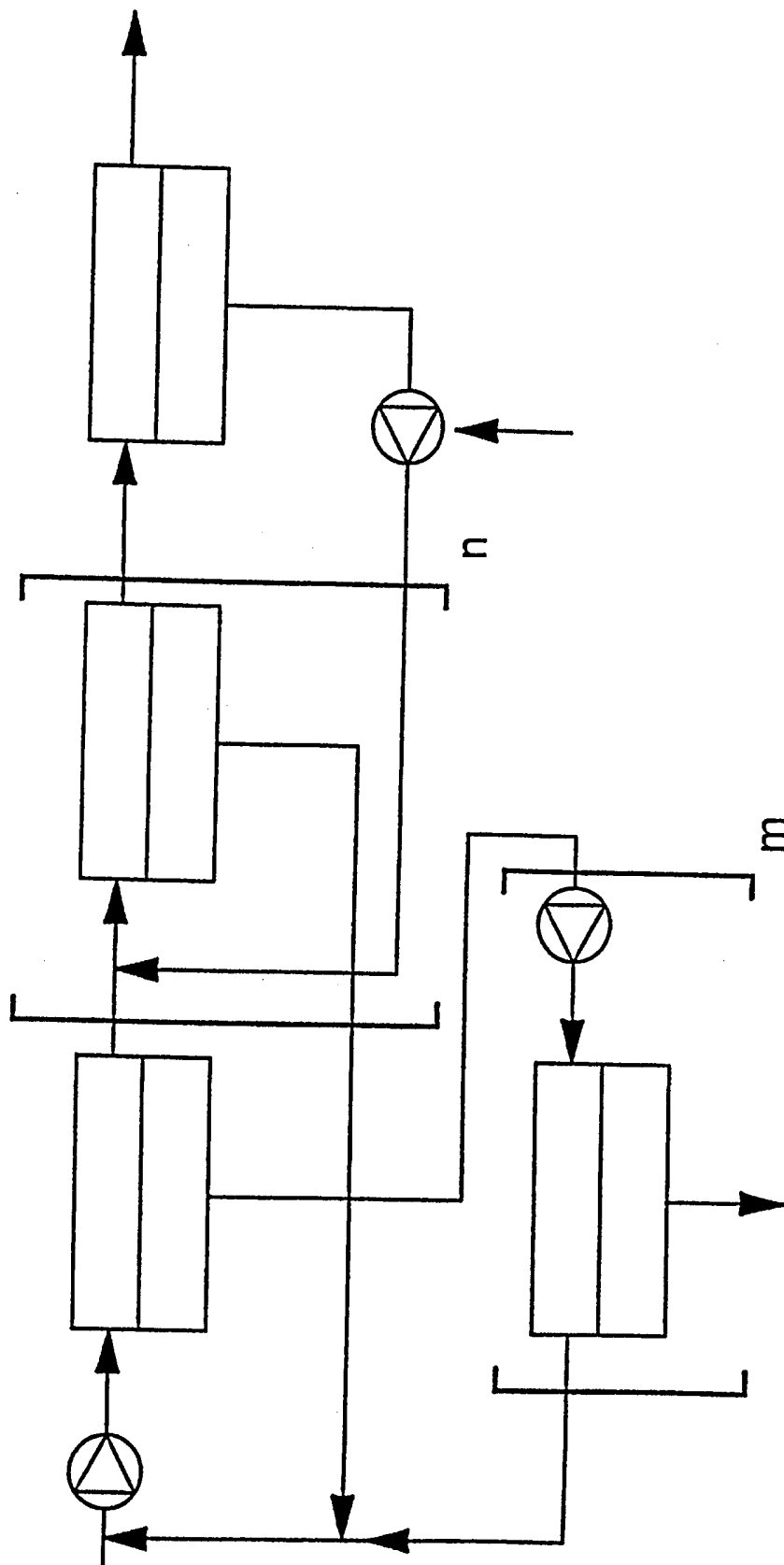
2/3



OBR. 2

21.08.99

3/3



OBR. 3