

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 17/38
C07C 41/34 C07D301/32
C07C 21/18 C07C 19/08
C07C 43/17 C07D303/08
B01D 53/22



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98804640.7

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日 [11] 授权公告号 CN 1150144C

[22] 申请日 1998.5.1 [21] 申请号 98804640.7
[30] 优先权
[32] 1997. 5. 2 [33] US [31] 60/044,013
[86] 国际申请 PCT/US1998/008921 1998.5.1
[87] 国际公布 WO98/050331 英 1998.11.12
[85] 进入国家阶段日期 1999.10.29
[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
[72] 发明人 W·G·奥布赖恩 C·J·内尔基
R·C·哈克
审查员 任晓兰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用半透膜从碳氟化合物中分离出二氧化碳

[57] 摘要
一种从碳氟化合物 - 二氧化碳混合物中分离二氧化碳的方法，包括让所述碳氟化合物 - 二氧化碳混合物与聚酰亚胺半透膜进行接触，以形成至少 1 股二氧化碳含量增加的输出流和至少 1 股二氧化碳含量降低的输出流。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种从碳氟化合物-二氧化碳混合物中分离二氧化碳的方法,包括让所述碳氟化合物-二氧化碳混合物与半透膜进行接触,以形成至少1股二氧化碳含量增加的输出流和至少1股二氧化碳含量降低的输出流。

5 2.权利要求1的方法,其中所述碳氟化合物-二氧化碳混合物的所述碳氟化合物基本上由非含氯的碳氟化合物组成。

3.权利要求1的方法,其中所述碳氟化合物具有最多1个碳原子。

4.权利要求1的方法,其中所述碳氟化合物-二氧化碳混合物包含的碳氟化合物选自三氟甲烷、六氟乙烷、四氟乙烯、六氟丙烯、全氟(烷基
10 乙烯基醚),其中烷基包含1~3个碳原子,以及六氟环氧丙烷。

5.权利要求1的方法,其中所述半透膜是选自聚酰亚胺膜和聚芳酰胺膜的膜。

6.权利要求1的方法,其中所述半透膜是包含结合在聚酰亚胺主链中的苯基1,2-二氢化茛残基的聚酰亚胺膜。

15 7.权利要求1的方法,其中不足3 wt%的二氧化碳存在于所述碳氟化合物-二氧化碳混合物中。

8.权利要求1的方法,其中不足0.1 wt%的二氧化碳存在于所述碳氟化合物-二氧化碳混合物中。

9.权利要求1的方法,其中所述方法是在1或多段中完成的,且至少50%存在的所述二氧化碳在一段中被去除。
20

10. 权利要求1的方法,其中所述二氧化碳含量增加的输出流包含的碳氟化合物,不足存在于所述原来碳氟化合物-二氧化碳混合物中的10 wt%。

11.权利要求1的方法,其中所述二氧化碳含量增加的输出流包含的碳氟化合物,不足存在于所述原来碳氟化合物-二氧化碳混合物中的5
25 wt%。

用半透膜从碳氟化合物中分离出二氧化碳

技术领域

5 本发明涉及从碳氟化合物中分离大量二氧化碳的方法。

发明背景

10 传统上制造和提纯非含氯的碳氟化合物的方法通常都会生成含至少少量不需要的杂质。此种碳氟化合物可用作冷冻剂、发泡剂、清洁剂以及许多其他用途的物质。当任何此类化合物被用作电子工业的蚀刻剂时，其纯度要求都不寻常地高。即使痕量的杂质都会显著影响微型化的电子电路或光盘的废品率，某些情况下会导致废品率成千倍地增加。用于这些领域的高度纯化碳氟化合物要求异常严格的提纯程序并在市场上占据主导地位并主导着价格。此种用途的 2 种化合物就是三氟甲烷(HFC-23)和六氟乙烷(FC-116)。

15 已知，HFC-23 可通过氯甲烷化合物在特殊条件下的深度氟化或者通过二氯氟甲烷(HCFC-22)的歧化，制成与氯氟甲烷的混合物形式。这类反应通常以小规模实施，成本高昂，这是因为，HFC-23 的需要量少，而且反应产物要求繁琐的提纯方能获得足以满足蚀刻剂市场需要的纯度。

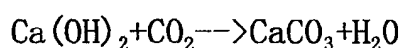
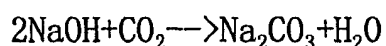
20 又知，通过氯仿与 HF 的催化反应大规模制造重要的冷冻剂二氯氟甲烷(HCFC-22)的工业方法通常也会生成百分之几的 HFC-23 副产物。视装置的规模和式样，可将该 HFC-23 排入大气或者回收利用。符合环境要求的将 HFC-23 回收并作为蚀刻剂销售的做法成本过高，因为，生产的产品只占少量百分比，以及还有多种杂质需要去除。

25 还知道，FC-116 可采用类似的催化方法制备，包括 HF 或氟与全氯乙烯或其他二碳卤化碳的反应。同样，这类方法生产的产物也要求繁杂的提纯方能作为蚀刻剂出售。

30 其他碳氟化合物，如全氟环氧化物可用于制备各种含氟聚合物。最重要的全氟环氧化物之一是六氟环氧丙烷或 HFPO，被用于制造各种复杂结构的特殊氟化学聚合物。少量杂质的存在会干扰许多后续加工步骤，特别是聚合反应，因为，少量杂质在聚合反应中将会严重的限制获得要求分子量的聚合物。六氟环氧丙烷(HFPO)的典型制备方法采用例如过氧化氢、次氯

酸钠、氧气或臭氧为氧化剂氧化六氟丙烯（HFP）而制得。

上述制造 HFC-23、FC-116 或 HFPO 的反应产生的大宗杂质，大多可通过精细地分馏和/或洗涤以除掉酸，随后令其通过硅胶床进行干燥，从而方便地从所要求的碳氟化合物中除去。当 HFPO 采用 HFP 的氧化制备时，HFP 会存在于待纯化物流之中，然而一般不视为一种杂质。可是，即使经过精细提纯之后，这些化合物一般仍含有少量二氧化碳（CO₂）。这可能由洗涤酸性杂质用的水中存在的二氧化碳造成，本身作为反应副产物生成，或者来自其他来源。对于通常为非活性的碳氟化合物，如 HFC-23 和 FC-116 来说，二氧化碳含量可通过如下方法来降低：以（相对于二氧化碳）过量的苛性碱溶液洗涤碳氟化合物，或者令其通过碱石灰颗粒的固定床，后者同样以相对于二氧化碳为过量的量存在。所涉及的反应如下：



然而，要想依靠上述两种途径中任何一种达到比较低的二氧化碳含量则是困难的，因为，所要求的过量碱会生成碱-碱金属碳酸盐混合物，必须对其组成实施严密和连续的监控，方能最有效去除二氧化碳。就是说，倘若生成的碱-碱金属碳酸盐混合物中碱金属碳酸盐的比例变得过高，混合物的除二氧化碳效力将会降低，于是产物就不再能达到规定的标准[目前的指标是，按摩尔或体积计，50 ppm 二氧化碳，将来的指标是 10 ppm]。倘若用新碱液置换碱-碱金属碳酸盐混合物，同时将碱金属碳酸盐比例保持得过低，则操作成本势必大大超出。另外，这 2 种途径中任何一种都产生有待处置的碱-碱金属碳酸盐混合物。而且，上述两种处理步骤中任何一种都会向干燥碳氟化合物中引入一定量的水（来自洗涤液和/或作为中和副产物），这又必须在以后的附加步骤中除去。

就活性较强的碳氟化合物如 HFPO 而言，用碱洗涤会导致不希望的副反应和收率损失。

已提出多种用于从蚀刻剂气体中去除痕量杂质的方法，包括如 EP 501 933 A2 中所公开的，让它们在高温下与特殊 Zr-V-Fe 合金进行接触，或者如 JP 06116180 A2 所公开的，与氢化的 Ni-NiO 催化剂进行接触，以便与杂质反应并将其除掉。这些处理方法成本太高。

又知在含有二氧化碳的介质中实施氟化单体的聚合反应的做法。例如

参见, 美国专利 5,674,957。希望将该过程中剩余的未反应单体从它与二氧化碳的混合物中回收并循环到聚合反应中去。

5 目前需要这样一种以可靠方式从诸如 HFC-23、FC-116 或 HFPO 之类的碳氟化合物中去除低或痕量二氧化碳的方法, 它不需要让碳氟化合物去接触那些——可能引入水或其他杂质的、造成废弃物处置问题或可聚合单体的聚合方面问题的, 或者需要昂贵合金或催化剂的反应处理的——其他化学物质。

相关技术描述

10 采用半透膜分离除二氧化碳与碳氟化合物以外的气体的方法是已知的。文献中公开的多种分离方法是依靠聚酰亚胺膜完成的。例如, Kim 等人, “一系列芳族聚酰亚胺中气体分离性质与化学结构之间的关系”, 《膜科学杂志》, 37(1988), 45~62, 公开了用在多种气体分离试验中的各种聚酰亚胺结构。

15 另外还有许多此类文献描述了适合用于气体渗透的聚酰亚胺结构。美国专利 5,015,270 公开了一种气体分离方法, 采用的聚酰亚胺膜具有结合在聚酰亚胺主链中的苯基 1,2-二氢化茚 (phenylindane) 残基。优选的聚酰亚胺是 “MATRIMID” 5218 聚酰亚胺树脂, 汽巴嘉基公司出品, 主要成分是 5(6)-氨基-1-(4'-氯苯基)-1,3-三甲基 1,2-二氢化茚。给出的实施例显示出对普通大气气体 (O_2 、 N_2 、 CO_2 、He) 的选择性。

20 美国专利 5,085,676 公开了制备多组分膜的方法, 该膜包含多孔聚合物底层和各种聚酰亚胺的分离层, 或者其他结构。实施例 40 采用 “MATRIMID” 5218 作为分离层, 用 “ULTEM” 1000, 即一种 GE(通用电气)公司制造的聚醚酰亚胺, 作为底层。测定了它对 O_2/N_2 混合物的选择性。

25 美国专利 5,042,992 公开了一类以部分氟化的聚酰亚胺为基础的新型聚酰亚胺。据称, 可用于制造半透膜, 该膜对二氧化碳与甲烷混合物中的二氧化碳具有高透过率和可接受的选择性。用以测定选择性的实施例采用了纯二氧化碳和纯甲烷, 30%二氧化碳与 70%甲烷的混合物, 或者 10%二氧化碳与 90%甲烷的混合物。

30 美国专利 5,120,329 公开了一种在食品贮存设施中提供受控气氛的方法, 它采用一种对二氧化碳的透过率高于对氮气的半透膜。给出的典型二氧化碳含量为约 0~20%, 其中以 2%二氧化碳作为各种用途的低与高浓度之

间的分界线。聚酰亚胺膜被作为适合此种用途薄膜的实例。

在 Schell 等人的文章“薄膜可从混合物中有效地分离出二氧化碳”，《石油及天然气杂志》，1983-08-15,p.83 中，给出了一种从含氢炼厂尾气中清除低浓度二氧化碳的例子，其中采用一种市售，然而未具体说明的使得二氧化碳比氢气更快透过的薄膜。需要 2 段膜系统，方能将二氧化碳浓度从 6%降低到 0.2%(从 60,000 ppm 降低到 2000 ppm)，其中在未透过的气流中仍然残留 50%的氢气。

采用气体渗透技术去除低含量杂质工艺中所特有的问题在 Van Nostrand Reinhold 公司 1992 年出版、W.S.Winston Ho 与 K.K.Sirkar 所著《膜手册》中做了一些详细的讨论。在该参考文献的 22-23 页中提到，对于此类情况可采用外部施加的场，如电或磁场，来提供横跨膜两侧的附加驱动力，并写到：“这使得低进料浓度气体的电化学分离成为可行。二氧化碳、氧气和二氧化硫已通过此种技术在实验室中得到分离。”此种低二氧化碳浓度的实验室去除方法的缺点在于，所需要的特殊设备昂贵且在工业规模上不易获得。

发明概述

按照本发明，提供一种从碳氟化合物-二氧化碳混合物中分离出二氧化碳的方法，其中让碳氟化合物-二氧化碳混合物与半透膜接触，从而形成至少 1 股二氧化碳浓度增加的输出流和至少 1 股二氧化碳浓度降低的输出流。

在本发明的优选形式中，碳氟化合物-二氧化碳混合物中的碳氟化合物基本上由非含氯的碳氟化合物组成。还优选，该碳氟化合物具有最多 1 个氢原子。更优选的是，该碳氟化合物-二氧化碳混合物包含选自三氟甲烷(HFC-23)、六氟乙烷(FC-116)、四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)，其中烷基包含 1~3 个碳原子，以及六氟环氧丙烷(HFPO)的碳氟化合物。特别优选的碳氟化合物是四氟乙烯。再有，优选的碳氟化合物具有最多 1 个碳原子。

在本发明的优选形式中，半透膜是具有结合在聚酰亚胺主链中的苯基 1,2-二氢化茚残基的聚酰亚胺膜。在另一种优选模式中，半透膜是聚芳酰胺膜。

本发明用于去除低含量二氧化碳，即在碳氟化合物-二氧化碳混合物中存在的二氧化碳低于 3 wt%，则十分有利。本发明用于去除痕量二氧化

碳，即在碳氟化合物-二氧化碳混合物中存在的二氧化碳低于 0.1 wt%，也是有利的。

在本发明的优选形式中，二氧化碳含量增加的输出流含有的碳氟化合物不足原来碳氟化合物-二氧化碳混合物中存在的约 10 wt%。

5 附图简述

图 1 是用于展示本发明一种实施方案的实验室规模设备示意图。图 2 是展示本发明实施方案的另一种实验室规模设备示意图。

发明详述

就本发明而言，“碳氟化合物”是指含碳和氟的有机化合物。用于实施本发明的碳氟化合物-二氧化碳混合物中的碳氟化合物也可含有氢、氧和/或其他卤素。优选的是，该碳氟化合物基本上由非含氯的碳氟化合物组成。

“基本上由非含氯的碳氟化合物组成”是指，来自起始碳氟化合物-二氧化碳混合物的氯化杂质的氯含量小于约 0.1 wt%。另外优选的是，碳氟化合物含有每分子最多 1 个氢原子。更优选的是，碳氟化合物选自三氟甲烷 (HFC-23)、六氟乙烷 (FC-116)、四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、全氟(烷基乙烯基醚) (PAVE)，其中烷基包含 1~3 个碳原子，以及六氟环氧丙烷 (HFPO)。特别优选的碳氟化合物是四氟乙烯。

准备用本发明方法从中清除二氧化碳的碳氟化合物-二氧化碳混合物的该碳氟化合物成分，包含至少 1 种碳氟化合物。因此，碳氟化合物-二氧化碳混合物的该碳氟化合物成分可以是碳氟化合物的混合物。此种混合物例如包括 HFP/HFPO、TFE/HFP、TFE/PAVE 及 TFE/HFP/PAVE。在上述混合物中，PAVE 可以是单一的化合物，或者是 PAVE 的混合物，例如全氟(甲基乙烯基醚)与全氟(丙基乙烯基醚)的混合物，或者例如是全氟(乙基乙烯基醚)与全氟(丙基乙烯基醚)的混合物。本领域技术人员将会懂得，除上面所定义的化合物(不含氯的、最多 1 个氢原子的)以外的化合物，也可存在于该混合物中。此类其他化合物可包含氟或者可不含氟，并且可以或不通过本发明的方法与二氧化碳分离开来。

本发明用于处理含少量二氧化碳的物流是有利的。所谓“少量二氧化碳”是指低于约 3 wt%的量。本发明用于处理含痕量二氧化碳的物流也是有利的。所谓“痕量二氧化碳”是指低于约 0.1 wt%，即低于约 1000 ppm(重量)的量。

按照本发明，含二氧化碳的碳氟化合物气体与选择的半透膜进行接触，从而形成 2 股输出流，其中一股是去除二氧化碳(CO₂)的氟碳化合物，而另一股输出流所含的二氧化碳浓度则增加。一般地，二氧化碳含量降低流是“非渗透”流，通常称之为“阻斥”流，不透过该半透膜；而“渗透”流则透过该膜并具有提高的二氧化碳含量。就典型而言，二氧化碳含量降低的流被回收，即以该回收的形式外运或销售，通过与其他半透膜接触进行加工，或者通过各种传统手段进一步加工以达到所要求的成分的进一步分离或回收/提取。该二氧化碳含量增浓的碳氟化合物，可循环到本提纯过程前面的阶段中，循环前接受进一步提纯，与碳氟化合物掺混以便用于要求较低的市场，或者通过焚烧或环境管制条例允许的其他手段处理掉。本发明方法还可用于从含二氧化碳混合物，如美国专利 5,345,013 所公开的 TFE/CO₂ 外购混合物中获得提纯的氟化物。在本发明的接触步骤期间可存在其他成分，不论有机的抑或无机的。

用于本发明中的膜分离装置可以是技术上已知的任何此类装置，且可以是任何具备进料侧和透过侧的形状。本说明所包括的膜可被成形为各种薄膜(带或不带载体)、管形装置、螺旋缠绕装置、中空纤维等等。

用于本发明的半透膜优选是聚酰亚胺膜或聚芳酰胺膜。此种膜可以用任何允许二氧化碳优先于碳氟化合物通过的聚酰亚胺或聚芳酰胺材料制成。就是说，二氧化碳渗透速率与碳氟化合物的渗透速率之比应大于 1。显然，该比值越高，分离过程的效率就越高。

可使用传统工业气体分离中使用的典型聚酰亚胺膜。优选的是，该聚酰亚胺具有结合在聚酰亚胺主链中的苯基 1,2-二氢化茛残基。一种此类型膜是汽巴嘉基公司制造的“MATRIMID”5218 聚酰亚胺树脂，主要成分为 5(6)-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3-三甲基 1,2-二氢化茛。该膜可以是一种由多孔底层与该聚酰亚胺树脂组成的复合材料。例如，通用电气公司制造的一种聚醚酰亚胺“Ultem”1000 制成的中空纤维，特别适合作为“Matrimid”5218 的载体。此种膜及其制造方法公开在美国专利 5,085,676 中。可使用的聚芳酰胺膜包括公开在美国专利 5,085,774 中的那些。

如同在已知渗透分离方法中一样，一般被认为能加强分离过程的变量的参数是，温度、膜的进料侧与膜的透过侧之间压差及压力比，以及进料流在膜进料侧的停留时间和渗透流在膜透过侧的停留时间。在本发明中，

可改变这些参数以加强分离过程，只要所选择的数值不造成对膜材料的损坏即可。温度可以是任何方便的温度，通常为约 -50°C ~ 150°C 。对温度的主要限制是，该温度应低于任何可能对膜造成不利影响的温度，并高于该碳氟化合物的露点。优选的是，该温度范围为约 0°C ~约 75°C 。

- 5 膜进料侧与透过侧之间的压差优选至少约 0.1 大气压(10 kPa)。该过程虽可以操作在较小的压差之下，但是，分离过程将较为缓慢。该压差可由较高的半透膜进料侧压力造成，或者由膜透过侧的减压造成，或者二者联合造成。有用的进料压力将随着膜装置的使用模式以及被分离物料的性质而有相当大的变化。例如，对中空纤维膜而言，为物料加入到纤维外侧(壳侧进料)，进料压力可高达 1000 psig(7 MPa)，而在芯侧进料的情况下，
- 10 则可能限制在 200~250 psig(1.5~1.8 MPa)。另外，压力的选择应遵从各股物流的安全操作考虑。

- 本发明方法可按照间歇工艺实施，或者作为连续过程实施。鉴于这种分离过程是一种造成二氧化碳某一显著降低的示差过程，故多程或多段方法可能是达到非常高纯度碳氟化合物的最有效系统。在此种多段安排中，
- 15 某一段的输出流可加入到另一段中去，或者作为该另一段的一次进料或者作为循环流。本申请中所使用的术语“段”意在涵盖这样的阶段，按此含义气体被加入到彼此分开的膜分离装置，或者指“一程”，意思是气体返回到同一装置的一次通过。当存在低浓度或痕量二氧化碳时，经 1 或 2 程
- 20 的处理便可达到将二氧化碳去除到只剩几个 ppm 的水平。优选的是，在整个过程的每一段内除掉至少约 50%，更优选至少约 75 wt%所存在的二氧化碳。本发明所提供的分离不需要购买或添加额外的物质，且不会造成额外的废物处理问题。

- 本发明优选方法造成的碳氟化合物损失少。“损失”是根据二氧化碳
- 25 含量增加的物流(一般为透过流)中碳氟化合物的重量，与原来碳氟化合物-二氧化碳混合物中存在的碳氟化合物重量的比较来确定的。优选的是，二氧化碳含量增加的输出流包含不足原来碳氟化合物-二氧化碳混合物中存在的约 10 wt%的碳氟化合物，更优选不足约 5 wt%，最优选不足约 2%。上述低损失可采用多段过程实现，但优选在一段中实现。

- 30 下面给出的实施例仅用于举例说明，从任何意义上均无意对本发明方法做出限制。

实施例 1

该实施例说明从 HFC-23 与二氧化碳的混合物中去除二氧化碳。

参考表示实施本发明的实验室规模设备 10 的图 1, 1 kg 含 1.11 wt% 二氧化碳的 HFC-23 混合物被置于 25℃、约 200 psig(1400 kPa)下的压力
5 钢瓶 12 中。压力钢瓶 12 连接着流量计 14, 继而连接到热水加热螺旋蛇管 16 上以便调节 HFC-23 混合物的温度。离开蛇管 16 之后, 气体进入渗透分离器 18 的进口侧。渗透分离器 18 具有 360 根中空纤维形式的市售聚酰亚胺膜, 纤维长 73 cm, 外径 160 μm , 内径 90 μm 。所采用的膜为, 汽巴嘉基公司的“MATRIMID” 5218 聚酰亚胺皮层包覆着通用电气公司的“ULTEM”
10 1000 构成的蓬松多孔纤维壁。透过的气体(渗透气)经由管线 20 流过流量计 22 和真空泵 24 来到收集钢瓶 26。非透过气体或产物经由管线 28 进入流量计 30 并继而到真空泵 32, 以便循环返回到进料钢瓶 12 的管线。这样, 在该试验过程中, 将进料浓度从原来的数值 1.11 wt%二氧化碳改变到非常低的数值, 使得我们能够在各种不同进料浓度条件下评估该分离系统。在
15 各种试验条件下, 进入渗透器的进料压力开始为约 120 psig(930 kPa), 非透过侧的排出压力为约 110 psig(860 kPa)。虽然在整个试验期间上述压力数值略有降低, 但膜两侧的压差则自始至终维持在 10 psig(170 kPa)的数值。试验期间, 真空泵处的透过流压力维持在约 0.5 psia(3 kPa)。然而, 当抽取渗透气样品时, 则将真空泵关掉数分钟, 让压力升高到约 5
20 psia(35 kPa)以便取样, 取样后, 试验恢复到原来的 0.5 psia(3 kPa)的压力。

如图 2 所示, 将渗透气样品分析结果与根据流量测定值以及进料分析及非透过气分析结果按物料平衡计算的数值互相验证, 结果发现合理的良好契合。分析获得的渗透气浓度全都略微低于物料平衡的数值, 这可能是
25 由于取样期间渗透侧压力暂时升高所致。样品是由采用 POREPAK-T 柱的气体色谱分析的。流量是采用 Hastings 传感器测定的, 结果被校正到该具体气体所采用的标准温度和压力(STP)。

在下表 1 中, 流量是以 STP 下的 L/min 数值表示的; HFC-23 中二氧化碳浓度是以 ppm(体积)给出的。渗透气的二氧化碳浓度是根据物料平衡数
30 据计算出来的, 因为渗透气没有在任何一段时间都取样。

时间 h	流量(L/min)			进料压力 kPa	CO ₂ 浓度(ppm(vol.))		
	进料	透过	非透过		进料	透过	产品
0.50	1.066	0.292	0.763	930	17,517	63,941	16.4
1.50	1.066	0.268	0.736	930	16,338	64,964	21.3
2.25	1.244	0.259	0.899	930	14,249	68,265	59.2
3.25	1.244	0.246	0.954	930	11,431	57,524	79.6
5.75	1.096	0.208	0.872	930	7,000	36,749	35.0
7.00	0.859	0.213	0.681	930	4,322	17,378	16.4
10.25	1.155	0.155	0.954	840	2,218	16,351	30.6
11.50	1.096	0.143	0.899	805	1,530	11,521	33.5
12.25	0.770	0.130	0.627	710	1,049	6,171	9.1
14.25	0.710	0.115	0.627	680	714	4,401	2.3
14.75	0.710	0.111	0.627	620	589	3,681	16.2
17.50	0.651	0.091	0.627	600	483	3,388	10.3
18.25	0.651	0.081	0.627	565	261	2,082	2.3
19.00	0.533	0.080	0.517	570	126	830	1.4
21.00	0.533	0.068	0.517	495	105	816	1.0

尽管个别时间段对应的结果尚存在一定的变差，但整个结果可以由上表中的水平线明显地分成几组。当 HFC-23 中二氧化碳初始浓度从约 11,400 改变到 17,500 ppm(体积) (7,200 ~ 11,100 ppm(重量)) 时，提纯后产物(非透过流)的二氧化碳浓度从仅有 16 变到 80 ppm(体积) (10 ~ 50 ppm(重量))。

5 当进料 HFC-23 中二氧化碳浓度从 1,100 变到 7,000 ppm(体积) (600 ~ 4,400 ppm(重量)) 时，提纯产物的二氧化碳浓度从 9 变到 35 ppm(体积) (6 ~ 22 ppm(重量))。当进料 HFC-23 中二氧化碳浓度从 100 变到 710 ppm(体积) (70 ~ 400 ppm(重量)) 时，提纯后产物的二氧化碳浓度从 1 变到 16 ppm(体积) (0.6 ~ 10 ppm(重量))。

10 以上结果表明，二氧化碳浓度高达约 1.2 wt% 的 HFC-23，经 1 次或 2 次通过聚酰亚胺膜分离器之后，其二氧化碳浓度可降低到仅有几个 ppm，这部分地依分离器的尺寸/停留时间、确切的工艺条件、要求的 HFC-23 回收率以及渗透气(高二氧化碳含量的 HFC-23)将来的处理而定。

实施例 2

15 本实施例说明从 HFPO 与 CO₂ 的混合物中去除二氧化碳。

如图 2 中所示，设备 10a 是实施例 1 的设备，但修改之处是，增加了分别用于 2 成分即，二氧化碳和 HFPO 中的每一成分的单独进料钢瓶 12a 和

12b 以及由流量计 14a 和 14b 控制的进料管线。还增设了装有填料的圆筒 15 以利于充分混合。标定后, 将质量流量测定装置设定在使合并后的 HFPO 与 CO₂ 混合物的组成为 1.2 wt%CO₂。如同在实施例 1 一样, 气体混合物连接到同样的渗透分离器 18 的进口侧。透过的二氧化碳气体通过与钢瓶 26 中的 NH₃ 直接起反应而捕集下来。非透过的 HFPO 产物借助钢瓶 34 中的干冰冷凝作用来捕集, 增设该钢瓶的作用是用以代替图 1 设备的循环。试验进行了 3.5 h。起初的 10 min, 采用进料压力 100 psig(700 kPa), 但是观察到 HFPO 的某些冷凝迹象和流量不稳定。这种情况在通过将进料压力降低到 90 psig(620 kPa) 并增加加热的补充 HFPO 后得到消除。

喂料容器的重量变化值, 再考虑到为充满该系统所需要的物料量进行校正之后, 表明总共加入了 298.0 g HFPO 和 5.0 g 二氧化碳, 折合平均进料组成为 1.6 wt%二氧化碳。捕集到的渗透气为 2.6 g, 捕集到的非透过气体为 290.0 g, 相当于整个物料平衡结果(进料对回收)为 96.6%。对各股物料进行了比色试验, 原理根据这样的现象: CO₂/NH₃ 反应产物随时间推移保持如水一般透明, 然而, HFPO/NH₃ 反应产物则在数分钟之后先变为浅黄, 然后是深黄, 红/橙, 最终在超过 24 h 的时间后变黑。该试验结果表明, 渗透气基本上全部是二氧化碳, 含 HFPO 不足 1%; 而非透过气体则为 HFPO, 含二氧化碳约 0.8 wt%, 即降低了约 50%。直接红外测定表明, 该非透过气体的二氧化碳含量在 0.1 wt% 以下, 说明二氧化碳降低得更多。

实施例 3

本实施例说明利用液氮冷凝收集渗透气, 从 HFPO 与二氧化碳混合物中去除二氧化碳。

对实施例 2 中所使用的设备做了修改, 以便借助液氮冷凝作用将渗透气收集在钢瓶 26 中, 从而使膜的透过侧得以操作在真空之下。观察到比实施例 2 改进的结果, 笔者主观认为是由于操作在减压下使然。进料中的二氧化碳, 据估计为约 3.0 wt%。渗透气中的二氧化碳, 也是估计, 高于 99 wt%。比色分析表明, 非透过产物中二氧化碳含量估计为约 0.6 wt%, 相当于二氧化碳含量降低了近 80%, 同时 HFPO 损失可忽略不计。直接红外测定表明, 该非透过气体的二氧化碳含量在 0.1 wt% 以下, 说明二氧化碳降低得更多。

实施例 4

采用类似于实施例 1 的渗透器, 不同的是, 用长度为 41 cm 的纤维,

在 $23^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下分离 48 wt%TFE 和 52 wt%二氧化碳的混合物。该实验的布局不同于图 1 中所示。参考图 1, 在 TFE/CO₂ 气体源 12 为开始时充入 3800 g 420 psig(3.0 MPa) 的气体混合物的钢瓶, 并只有在必要时才补充充入。钢瓶备有压力调节器, 设定在以 60 psig(0.52 MPa) 的压力供应进料气体。在质量流量计 14 与渗透器 18 之间采集 GC(气体色谱) 样品。不使用加热蛇管 16。在阻斥(即, 非透过)侧, 通过节流阀控制出口压力以造成一系列进料侧压差 Δp 。阻斥流流经体积流量计 30 后便处于大气压压力之下。不使用真空泵 32 和通往进料钢瓶 12 的循环管线。在透过侧, 渗透气流经体积流量计 22 以后也处于大气压压力下。不使用真空泵 24 收集钢瓶 26。在上述流量计上游的渗透流与阻斥流中分别采集 GC 样品。合并流量及 GC 测定结果证明达到了良好的物料平衡, 从而增强了对流量和 GC 数据的信心。表 2 中总括的流量和组成数据表明, 用聚酰亚胺膜能够有效地分离富含二氧化碳的 TFE/CO₂ 流。“损失”为透过流中总 TFE 流量的百分数。没有迹象表明在渗透膜与高活性 TFE 之间发生任何反应。就是说, 没有迹象表明渗透膜受到 TFE 的化学侵蚀, 也没有已知迹象表明在二氧化碳介质中发生了 TFE 的聚合反应(膜不具有引发作用)。

表 2. 以聚酰亚胺膜分离 TFE 与 CO₂

Δp		阻斥流中的 TFE		渗透流中的 TFE	
(psi)	(kPa)	流量(g/min)	纯度(wt%)	流量(g/min)	损失(%)
59.0	407	8.604	60.0	0.0520	0.60
25.0	172	5.233	71.4	0.0786	1.48
12.8	88	3.912	82.7	0.0967	2.41
5.6	39	1.977	91.2	0.1046	5.02
2.7	19	0.960	95.8	0.1225	11.3
1.1	8	0.334	98.5	0.1204	26.5

实施例 5

基本上重复实施例 4 的程序, 不同的是, 使用的渗透器由芳族聚酰胺的中空纤维制成, 以及除试验了 60 psig 之外还试验了 100 和 145 psig(0.79 和 1.10 MPa) 的进料压力数值。纤维膜大致按美国专利 5,085,774 的实施例 9~12 中所述制备, 该渗透器包括 200 根外径 200 μm 、内径 80 μm 、长 73 cm 的此种纤维。表 3~5 中所载流量和组成数据表明, 富含二氧化碳的

TFE/CO₂流可以用聚芳酰胺膜有效地分离。注意，与实施例4相比，聚芳酰胺膜在给定纯度下可产生较少的“损失”，但是，尽管膜面积较高，其生产率却较低。然而，生产率可通过在不显著影响“损失”一项的条件下提高进料压力，从而得到改进。没有迹象表明在渗透膜与高活性 TFE 之间发生任何反应。就是说，没有迹象表明渗透膜受到 TFE 的侵蚀，也没有已知迹象表明在二氧化碳介质中发生了 TFE 的聚合反应(膜不具有引发作用)。

表 3. 以聚芳酰胺膜在 60 psig 分离 TFE 与 CO₂

Δp		阻斥流中的 TFE		渗透流中的 TFE	
(psi)	(kPa)	流量(g/min)	纯度(wt%)	流量(g/min)	损失(%)
4.8	33	0.3409	56.0	0.00068	0.20
2.8	19	0.2140	60.7	0.00071	0.33
1.8	12	0.1440	66.0	0.00069	0.48
1.0	7	0.0937	78.9	0.00079	0.83
0.5	3	0.0559	85.5	0.00073	1.29

表 4. 以聚芳酰胺膜在 100 psig 分离 TFE 与 CO₂

Δp		阻斥流中的 TFE		渗透流中的 TFE	
(psi)	(kPa)	流量(g/min)	纯度(wt%)	流量(g/min)	损失(%)
4.9	34	0.5435	58.1	0.00110	0.20
3.7	23	0.4318	60.5	0.00112	0.26
2.7	19	0.3358	63.6	0.00120	0.36
1.8	12	0.2532	69.7	0.00123	0.48
0.8	6	0.1398	82.1	0.00137	0.97
0.5	3	0.0972	90.2	0.00149	1.51

表 5. 以聚芳酰胺膜在 145 psig 分离 TFE 与 CO₂

Δp		阻斥流中的 TFE		渗透流中的 TFE	
(psi)	(kPa)	流量 (g/min)	纯度 (wt%)	流量 (g/min)	损失 (%)
5.1	35	0.8438	59.9	0.00192	0.23
4.2	29	0.7101	62.2	0.00196	0.27
3.2	22	0.5777	65.7	0.00196	0.34
2.0	14	0.4086	72.9	0.00210	0.51
1.0	7	0.2393	84.0	0.00233	0.96
0.5	3	0.1509	89.8	0.00227	1.49

实施例 6

本实施例展示采用 2 段渗透器的布置分离 TFE 与二氧化碳。2 台类似于实施例 4 中所描述的渗透器按串联布置，其中从第一台渗透器出来的阻斥流作为第二台渗透器的进料流。在各种不同总压差 Δp 的条件下分别试验第一段进料压力 p_1 为 60、100 和 140 psig (0.52、0.79 和 1.07 MPa) 的情况，调节 Δp ，使 $\Delta p_1 = 2\Delta p_2$ ，其中下标表明相应的段。表 6 和 7 显示出当总 Δp 为 6 和 12 psi (41 和 83 kPa) 时的数据。要指出的是，总“损失”可通过将具有合适的压力升高的第二段的渗透气返回到第一段进料，而限制在第一段“损失”的数值，这在第二段渗透气组成接近第一段进料组成的情况下尤其方便。

表 6. 实施例 6 的第一段数据

P_1	ΔP_1	阻斥流中的 TFE		渗透流中的 TFE	
		流量 (g/min)	纯度 (wt%)	流量 (g/min)	损失 (%)
0.52	27.6	1.078	87.2	0.0333	2.99
0.52	55.2	2.073	75.1	0.0350	1.66
0.79	27.6	2.121	88.9	0.0678	3.10
0.79	55.2	3.563	78.0	0.0544	1.50
1.07	27.6	2.082	94.7	0.1256	5.69
1.07	55.2	4.778	82.4	0.1043	2.14

表 7. 实施例 6 的第二段数据

P_2 (MPa)	ΔP_2 (kPa)	物流中 TFE 纯度 (wt%)		渗透流中的 TFE	
		阻斥流	透析流	流量 (g/min)	损失 (%)
0.49	13.8	89.3	22.5	0.0072	0.67
0.46	27.6	81.4	4.2	0.0063	0.30
0.77	13.8	92.6	18.0	0.0152	0.71
0.74	27.6	85.3	3.7	0.0127	0.36
1.04	13.8	95.9	45.2	0.0248	1.19
1.01	27.6	90.1	5.7	0.0248	0.53

实施例 7

用实施例 6 的试验设备产生低二氧化碳含量的第二段渗透器进料流。该试验是这样进行的：将含 50.3 wt% 二氧化碳的 TFE/CO₂ 混合物以 180 psig (1.34 MPa) 喂入到第一段，采用的 Δp_1 为 1.0 和 0.8 psi (6.9 和 5.5 kPa)，并在第一段渗透器的透过侧采取减压（部分真空）。所产生的分别含 2.96 和 1.14 wt% 二氧化碳的气流通过 Δp_2 数值等于 0.5 psi (3.4 kPa) 的第二段渗透器进行加工。表 8 中的数据显示，本发明的方法可用来有效地分离 TFE 与二氧化碳，即使在低二氧化碳浓度的原料中想获得更高纯度 TFE 的情况下。

表 8. 低二氧化碳含量下的聚酰亚胺膜 (实施例 7)

二氧化碳浓度 (wt%)		TFE 流量 (g/min)		二氧化碳流量 (g/min)		CO ₂ 去除 (%)
进料	阻斥	进料	阻斥	进料	阻斥	
2.96	1.03	1.589	1.582	0.0485	0.0165	66.0
1.14	0.58	1.172	1.148	0.0135	0.0067	50.4

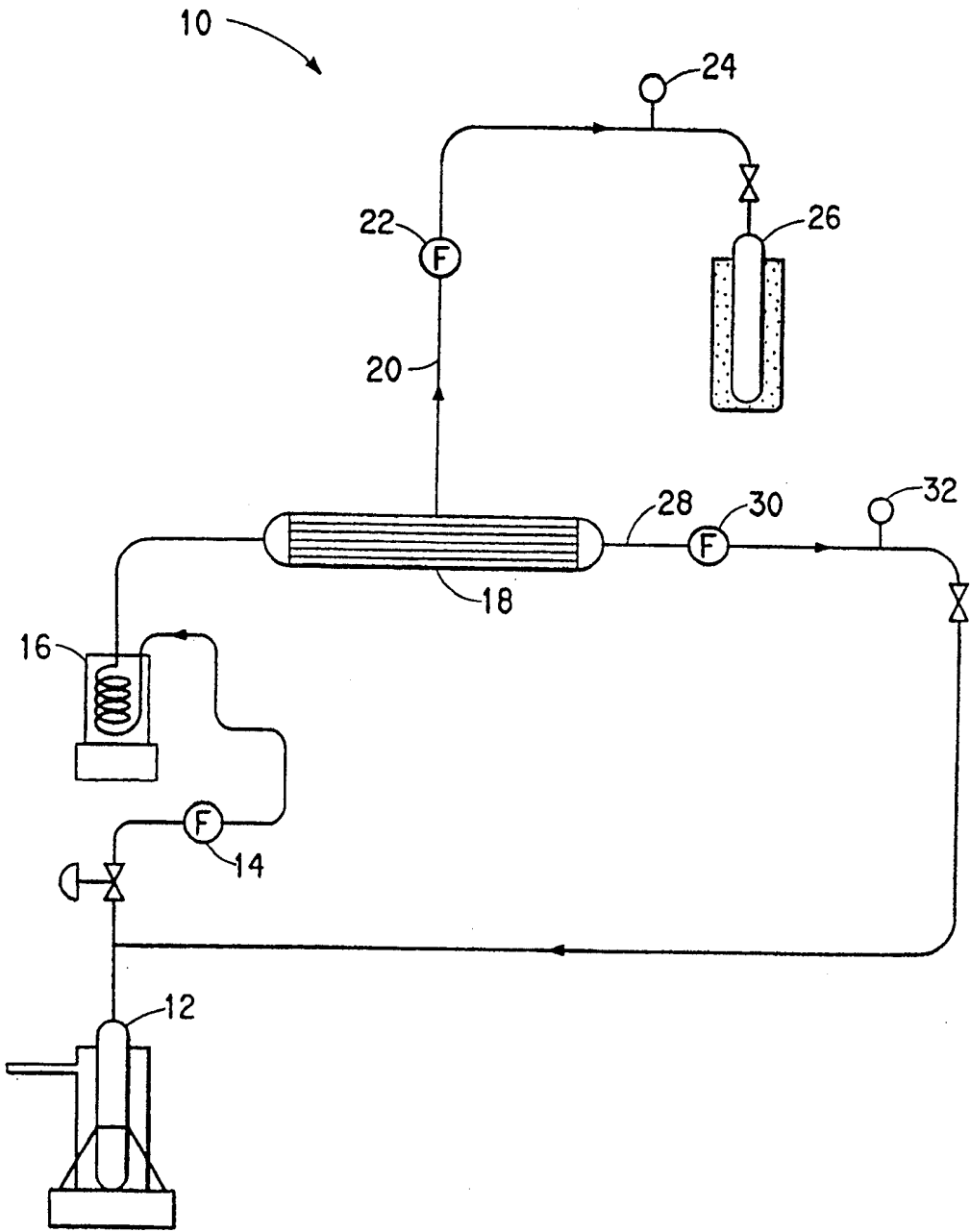


图 1

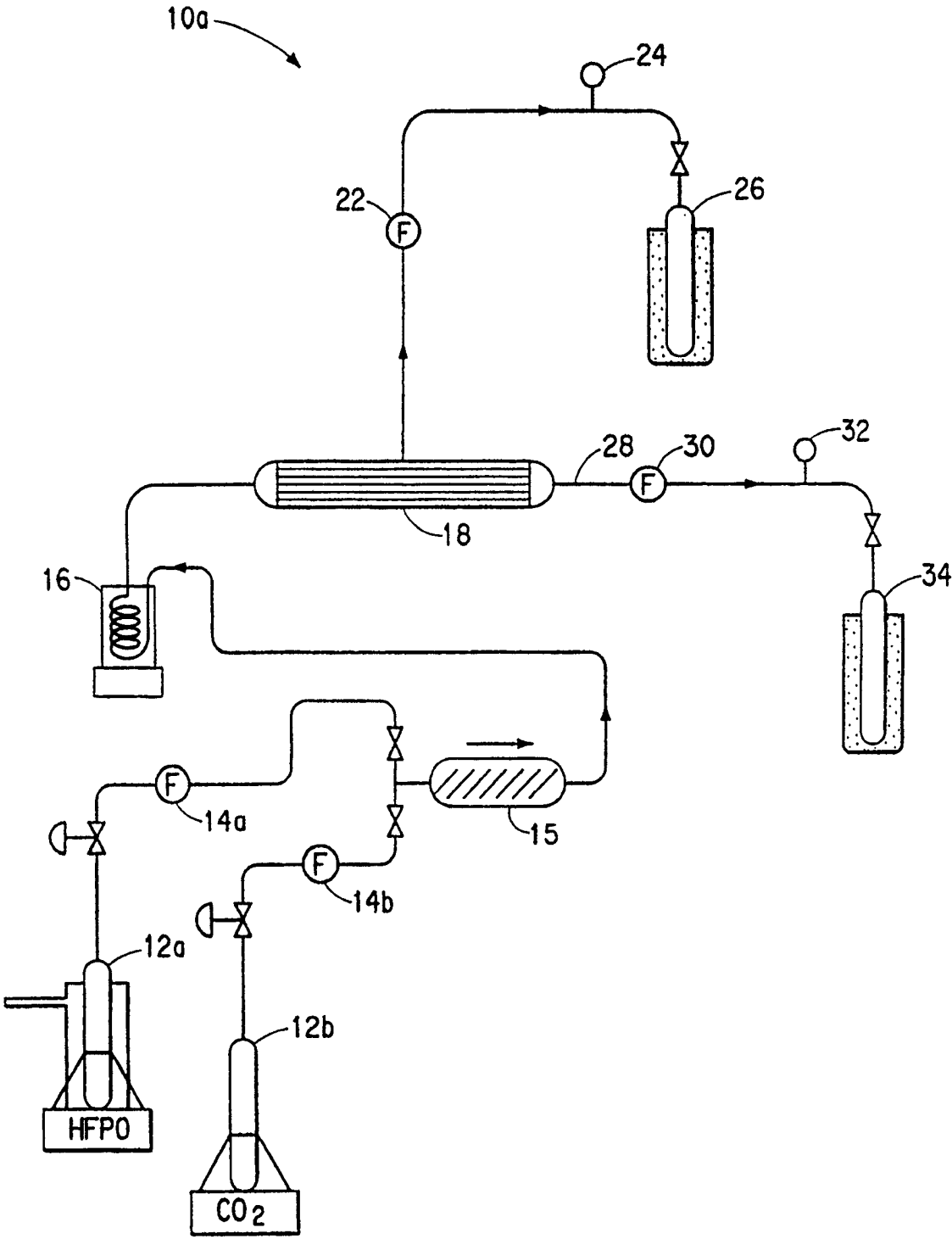


图 2