[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
B01D 53/02
C01B 21/04 C01B 23/00
B01J 20/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97114711.6

[43]公开日 1998 年 5 月 20 日

[11] 公开号 CN 1181991A

[22]申请日 97.7.18

[30]优先权

[32]96.7.22 [33]FR[31]9609177

[71]申请人 液体空气乔治洛德方法利用和研究有限公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 D·加里

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 借助多孔金属氧化物的吸收作用脱除惰性气体中氧/一氧化碳的方法

[57]摘要

提纯含有 O_2 和/或 CO 杂质中至少一种的化学惰性气体，脱除至少一种所述杂质的方法，其特征在于：

a）使待提纯气体通过含有至少一种多孔金属氧化物的吸附剂，所述气体的温度高于或等于-40℃，

b）回收基本上脱除了 O_2 与 CO 杂质中至少一种的气体。

用于实施该方法的设备。

权 利 要 求 书

1.提纯含有 O_2 和/或 CO 杂质中至少一种的化学惰性气体、脱除至少一种所述杂质的方法，其特征在于：

a)使待提纯气体通过含有至少一种多孔金属氧化物的吸附剂，所述气体的温度高于或等于－40℃，

b)回收基本上脱除了 O_2 与 CO 杂质中至少一种的气体。

2.按照权利要求 1 的方法，其特征在于物流在－40～50℃下被提纯。

3.按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于物流在环境温度下被提纯。

4.按照权利要求 1～3 中任一项的方法，其特征在于待提纯物流基本上由氮气组成。

5.按照权利要求 1 的方法，其特征在于吸附剂由过渡金属氧化物或至少 2 种过渡金属的混合氧化物组成。

6.按照权利要求 1～5 中任一项的方法，其特征在于吸附剂包括铜与锰的混合氧化物如 hopcalite。

7.按照权利要求 6 的方法，其特征在于吸附剂含有 40～70%(重)氧化锰和 25－50%(重)氧化铜。

8.按照权利要求 7 的方法，其特征在于在吸附杂质之后再生吸附剂。

9.按照权利要求 8 的方法，其特征在于吸附剂被分为两个特征明显的区域：其中之一能吸附杂质，而另一区域得到再生。

10.按照权利要求 1－4 中任一项的方法，其特征在于待纯化流体的压力为 1～30 巴(绝压)，优选约 3－10 巴(绝压)。

11.用于实施权利要求 1—10 中任一项方法的设备，其特征在于包括与至少一个含有用于吸附 O_2 与 CO 杂质中至少一种的吸附剂(10)的吸附区入口连接的待提纯惰性气体源(1,9)，所述吸附剂含有至少一种多孔金属氧化物，吸附区的出口处设有进入脱除了所述杂质中至少一种的气体的储罐(5)或使用站之中的连接管(4)。

12.按照权利要求11的设备，其特征在于在待提纯惰性气体源与吸附区入口之间设置至少一个用于加热待提纯气体的装置。

13.按照权利要求11的设备，其特征在于吸附区(3)包括2个交替地操作的反应器。

14.按照权利要求11或12的设备，其特征在于待提纯惰性气体源为氮生产装置。

说　　明　　书

借助多孔金属氧化物的吸收作用脱除惰性气体中氧/一氧化碳的方法

本发明涉及通过脱除其中 O_2 与 CO 杂质中的至少一种来提纯化学惰性气体的方法与设备。

诸如氮和稀有气体即氦、氖、氩、氪、氙及其混合物之类的惰性气体常用于许多工业领域尤其是电子工业。电子工业尤其需要尽可能纯的尤其是不含 O_2 与 CO 杂质的上述惰性气体。

目前，这些通常借助低温蒸馏法获得的惰性气体含有其比例一般大于数百 ppb 的 O_2 和/或 CO 类杂质。

因此，当需要得到基本上不含 O_2 和/或 CO 杂质时，重要的是提纯该气体以便除去这种杂质。

某些惰性气体的提纯方法属先有技术公知内容。

USA3996028 描述了一种通过使氩通过能够吸附氧的 A 型合成沸石来提纯氩气的方法，该吸附过程在 -186～-133℃下进行。

US5106399 描述了一种使用分子筛提纯氩、尤其是液氩的方法，优选地在由承载有高百分比镍的氧化铝/氧化硅球组成的材料上吸附待提纯流体中所含的 O_2、H_2 和/或 CO 杂质。

然而，这些已知方法存在许多不足之处。具体地，它们无法提纯诸如氮和稀有气之类的惰性气体，使其中 O_2 和 CO 杂质中的至少一种的含量降至 ppb 数量级。

因此，有必要开发一种能够将所用惰性气体中 O_2 和/或 CO 杂质脱除至上述临界值的新型提纯方法。

此外，在已知方法中，待提纯惰性气体的通过量即在给定时间内可被提纯的所述惰性气体量受到限制。这样传统方法的最大物料通过量临界值处在数百 Sm^3/小时。

因此，需要开发能够获得更高产量基本上纯的惰性气体的方法。

此外，某些已知提纯方法还呈现出在为了防止热量进入体系而需要采用绝对绝热提纯设备在通常低于－100℃的非常低的温度下进行操作大幅度提高生产成本的缺点。

为了最大限度地降低生产成本，需要设计一种可以在高于或等于－40℃下使用的并且使用有效的普通的和廉价的吸附剂提纯惰性气体的方法。

简言之，本发明的目的是提供能够得到诸如氮与稀有气体之类基本上不含 O_2 和/或 CO 杂质的化学惰性气体的方法：

该方法易于工业实施且生产成本合理；

—易于得到纯度很高的即最近似地含 1ppb ± $1O_2$ 和/或 CO 的化学惰性气体，

—能够使经提纯气体的产量高于常规方法实现的产量，

—使用廉价与易得的吸附剂，

—可以在高于或等于－40℃，优选在环境温度下被使用。

因此，本发明涉及提纯含有 O_2 和 CO 杂质中至少一种的化学惰性气体，脱除至少一种所述杂质的方法，其特征在于：

a)使待提纯气体通过含有至少一种多孔金属氧化物的吸附剂，所述气体的温度高于或等于－40℃，

b)回收基本上脱除了 O_2 与 CO 杂质中至少一种的气体。

该气体优选在－40～50℃下被提纯。

该气体优先在环境温度即约 5－50℃下被提纯。

本发明方法特别适用于提纯氮气。

该吸附剂有利地由过渡金属氧化物或至少 2 种过渡金属的混合氧化物构成。

该吸附剂优选地含有铜与锰的混合氧化物，如 hopcalite。

在此情况下，吸附剂优选含有 40－70％(重)氧化锰与 25－50％(重)氧化铜。

该吸附剂优选地在吸附杂质之后得到再生。

按照本发明的优选形式，该吸附剂被划分为两个特征明显的区域：其中之一能吸附杂质，而另一区域得到再生。

一般地，待纯化流体的压力为1～30巴(绝压)，优选约3－10巴(绝压)。

本发明还涉及实施本发明方法的设备，其特征在于包括与至少一个含有用于吸附O_2与CO杂质中至少一种的吸附剂的吸附区入口连接的待提纯化学惰性气体源，所述吸附剂含有至少一种多孔金属氧化物，吸附区的出口处设有进入脱除了所述杂质中至少一种的气体的储罐或使用站之中的连接管。

视具体情况而定，在待提纯惰性气体源与吸附区入口之间设置至少一个用于加热待提纯气体的装置。

有利地，待提纯惰性气体源为氮气生产装置。

优选地，吸附区包括两个交替地操作的反应器，即反应器之一以提纯方式操作而另一个则进行再生。

下面参照附图详细描述用于实施本发明方法的设备。

附图所示为用于实施本发明方法的设备，其中包括由液氮和/或氮气储罐(1)组成的有待被脱除其中O_2和/或CO杂质的氮气源(9)。管线(7a)，(7c)将氮气由储罐(1)的气体顶部空间送往能将氮气加热至所需温度例如环境温度的再热器(2)，随后将其导入含Hopcalite型吸附剂(10)的反应器(3)中。

管道(7b)将被含在储罐(1)中的液氮送往常压蒸发器(8)中，蒸发后得到的氮气随后通过管线(7d)与(7c)被送往再热器(2)。

于反应器(3)的出口处，被脱除了其中O_2与CO杂质中至少一种的氮气通过管线(4)被送往用于贮存纯化氮气的缓冲罐(5)中，随后经管线(6a)被送往使用场地(未示出)。

然而，不必一定设立用于贮存提纯氮气的缓冲罐(5)；经过提纯的氮气还可以通过管线(4)与(6b)直接被送往使用地(未示出)。

如附图所示，优选使用两个而不是一个反应器(3)，每一反应器均含有hopcalite型吸附剂。因此，可以交替地操作反应器，即当一个反应器进行提纯时，另一个反应器被再生。

再生过程常规地例如按照实施例2所述方式进行。

现在采用描述性而非限制的实施例表述本发明方法的有效性。

在下列实施例中，所用的吸附剂为 Drager 公司出售的含有约 63% MnO_2 与约 37% CuO 的 hopcalite 或分子产物公司出售的含有约 60%(重)MnO_2 与约 40%(重)CuO 的 Hopcalite。

借助痕量分析公司出售的 RGA3 色谱仪测定 CO 杂质。借助大坂 Sanso Kogyo 有限公司出售的 OSK 分析仪连续地测定氧杂质。RGA3 色谱仪的 CO 探测阈为 1ppb ± 1。OSK 分析仪的 O_2 探测阈为 1ppb ± 1。

实施例 1

为了表明本发明方法的有效性，借助含有 hopcalite 型金属氧化物的吸附剂提纯含有约 4ppm O_2 和略少于 2ppm CO 的氮气流，提纯在环境温度即约 20℃ 下进行。

所用设备与上述相似。

依次进行两个试验，两个试验之间在约 250℃ 下借助 H_2/N_2 (5%)混合物进行再生阶段。

所得结果如表 I 所示：

表 I

试验	温度	Pb	U (m/s)	入口处 (ppm)		出口处 (PPb)	
				CO	O_2	CO	O_2
1	20℃	7	0.15	1.6 ppm	4 ppm	约 1 ppb	约 1 ppb
2	20℃	7	0.15	1.8 ppm	4 ppm	50 ppb	约 1 ppb

Pb 为以巴(绝压)表示的压力。

U(m/s)为以 m/s 表示的气体通过反应器的线速度。

由表可见，在第一提纯周期之后，经提纯的氮气含约 1ppb CO 与 O_2；因此，这些结果完全令人满意并且表明 Hopcalite 能够有效地脱除氮气中的 O_2 与 CO 污染物。

于第二提纯周期之后，可以观察到 hopcalite 型吸附剂对脱除氮

气中 O_2 杂质的有效性恒定不变且达最大值。与其相对照，脱除 CO 的效力不甚令人满意但是能脱除氮气中所含的大部分 CO，直至约数十 ppb。

事实上，试验 2 之后所得的脱除 CO 的结果(50ppb)可通过再生阶段中吸附剂再生效果较差得到说明。

为了证实吸附剂再生效果较差这一假设，进行第二系列试验，再生方法如实施例 2 所述。

实施例 2

如下所述再一次再生处理用于实施例 1 的 hopcalite 型吸附剂：

—用热(例如 250℃)氮气进行汽提以便再加热吸附剂；

—以 0.5Sm^3/h 的物料流通量在 250℃采用 H_2/N_2(4%)混合物进行反应性汽提 2 小时，随后在 300℃进行 4 小时；

—随后以 0.5Sm^3/小时的物料流通量在 300℃和氮气氛下进行汽提 16 小时，

—最后用氮气(环境温度下)将吸附剂冷却至环境温度；所需时间为 4 小时 30 分。

采用 H_2/N_2(2－5%)还原混合物进行反应性汽提能够再活化 hopcalite。然而，这一再活化过程还会产生水，从而有必要采用热(300℃)氮通过汽提将其脱除；还可以排放掉来自再活化混合物的残余氢。

实施例 3

再生(见实施例 2)之后，进一步提纯吸附剂(hopcalite)，结果见表Ⅱ。

表 Ⅱ

试验	温度	Pb	U (m/s)	入口处		出口处		历时
				CO	O_2	CO	O_2	
3	20℃	7	0.10	1.7 ppm ～ 2.5 ppm	4.6 ppm ～ 7.6 ppm	N.D.	N.D.	210 小时

N、D＝未检测到。

采用约 90g hopcolite、借助表Ⅱ给出的操作条件进行试验 3。

待提纯化学惰性化合物物流为含 1.7－2.5ppm CO 与 4.6－7.6ppm O_2 的氮气。

由表Ⅱ可以看出，提纯 210 小时后，出口处氮气流中含有其数量借助其探测阈为 ppb 数量级的常规分析仪无法检测到的 CO 与 O_2。

因此，试验 3 一方面证实 hopcalite 能非常有效地捕集被含在惰性化合物（在此情况下为氮气）物流中的 O_2 与 CO 杂质至少于或等于 ppb 的水平，另一方面说明试验 2（实施例 1）获得的 CO 脱除 CO 结果（50ppb）是由于 hopcalite 的再生效果较差造成的。

采用红外分析仪如 Maihak 公司出售的商品 Unor 6N（CO 探测阈约为 10ppb）证实 CO 与 O_2 的脱除过程是通过吸附剂进行的而不是通过催化剂进行的。

在整个试验期间分析 CO_2 含量。任何时刻分析仪均未测得 CO_2 含量增加，CO_2 含量增加说明 CO 被氧化，从而表明产生了氧化催化作用。

因此，CO 与 O_2 完全是通过吸附被脱除的。

实施例 4：

该实施例的目的是表明与传统方法使用的沸石型吸附剂相比 hopcalite 型吸附剂在脱除氮气流中的 O_2 杂质过程中的有效性。

为此，用沸石型吸附剂（100g）代替 hopcalite 并应用实施例 3 所述方法（操作条件相同）。

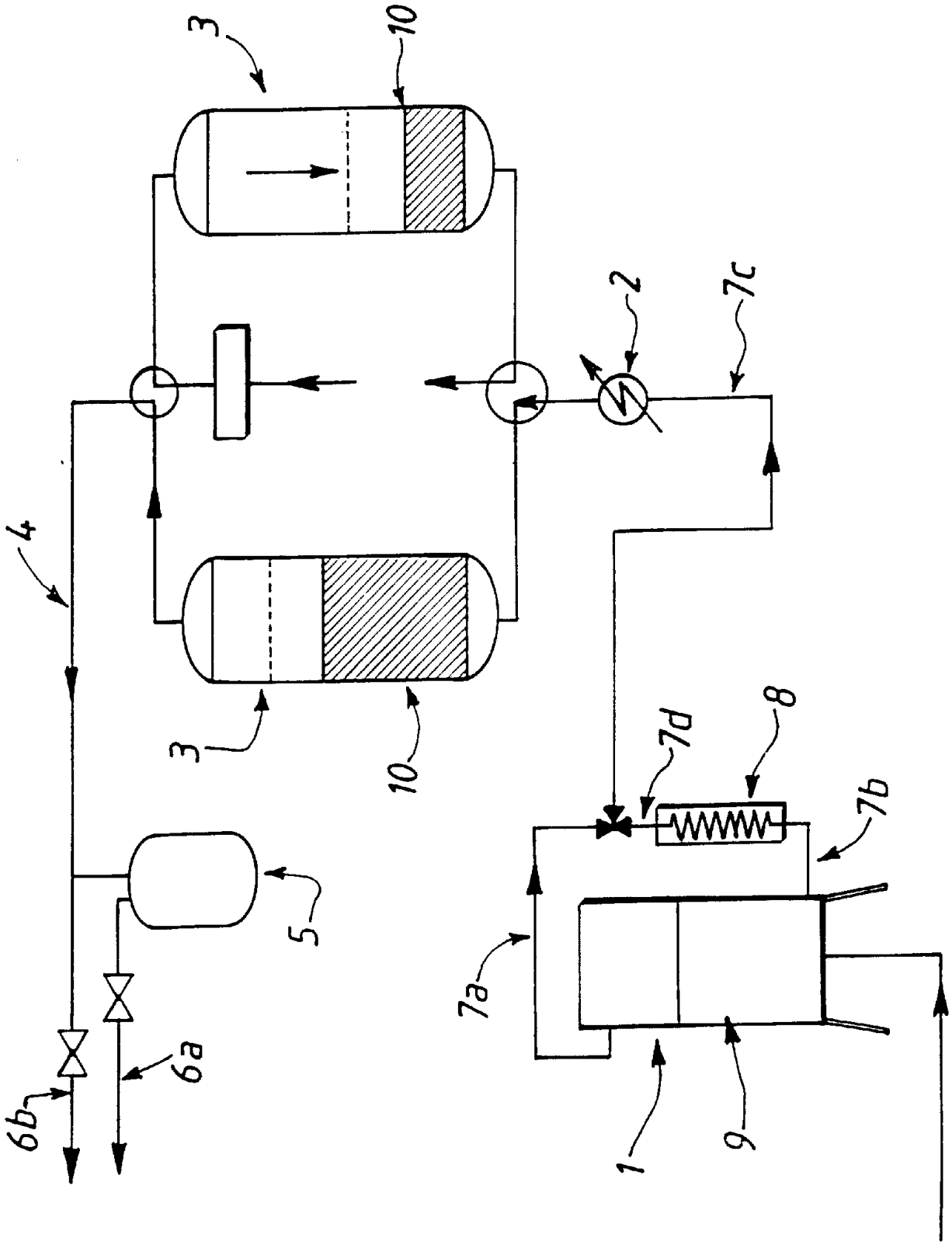
结果如表Ⅲ所示。

表 Ⅲ

试验	温度	Pb	U (m/s)	入口处	出口处	时间
				O_2	O_2	
4	20℃	7	0.10	4.6 ppm	1 ppm	0.5 小时
5	20℃	7	0.10	4.6 ppm	4.6 ppm	33 小时

由此可见，提纯 33 小时后，出口处氮气流中 O_2 含量基本上等于待纯化氮气流中 O_2 含量。

因此，在相同压力、物料流通量和温度条件下，沸石无法捕集化学惰性化合物如氮气流中的 O_2，而 hopcalite 却能提纯至少于或等于 1ppb 的水平。


3
10
2
7c
4
3
10
7d
8
7b
5
7a
6a
6b
1
9