[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C01B 21/04
B01D 47/00 B01D 53/04

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98120056.7

[43]公开日 1999年4月14日

[11]公开号 CN 1213643A

[22]申请日 98.9.28 [21]申请号 98120056.7
[30]优先权
[32]97.10.2 [33]DE [31]19743733.8
[71]申请人 林德股份公司
地址 联邦德国威斯巴登
[72]发明人 乌尔里希·冯·格明根

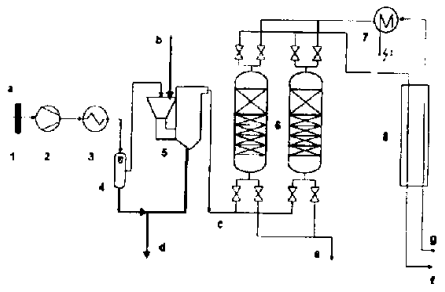
[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 甘 玲

权利要求书1页 说明书5页 附图页数1页

[54]发明名称 脱除空气流中的氢和/或一氧化碳的方法

[57]摘要

本方法通过催化氧化反应脱除空气流中的一氧化碳和/或氢。在催化氧化反应上游的空气流中脱除粒度小于20μm的灰尘和/或气溶胶。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 从一种空气流中脱除一氧化碳和/或氢的方法，其中该空气流经历一种催化氧化反应，其特征在于，粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶被从催化氧化反应上游的空气流中脱除。

2. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶用一种洗涤方法脱除。

3. 如权利要求 2 的方法，其特征在于，水用作洗涤介质。

4. 如权利要求 2 或 3 的方法，其特征在于，粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶在一个溢流式文丘里洗涤器中或一个喷射洗涤器或区域喷淋洗涤器中被脱除。

5. 如权利要求 1 到 4 之一的方法，其特征在于，粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶用一种静电沉淀器或一种机械颗粒分离器、特别是一种旋风分离器或微纤状过滤材料来脱除。

6. 如权利要求 1～5 之一的方法，其特征在于，粒度至少为 20μm 的颗粒从脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶的上游空气流中被脱除。

7. 从一种空气流中脱除一氧化碳和/或氢的装置，该装置带有使一氧化碳和/或氢催化氧化的装置，其特征在于，在催化氧化反应装置的上游提供了脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶的装置。

8. 如权利要求 7 的装置，其特征在于，脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶的装置被设计成洗涤装置。

9. 如权利要求 8 的装置，其特征在于，该洗涤装置被设计成溢流式文丘里洗涤器或喷射洗涤器或区域喷淋洗涤器。

10. 如权利要求 7～9 之一的装置，其特征在于，脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶的装置被设计成静电沉淀器或机械颗粒分离器，特别是旋风分离器或含有微纤状过滤材料的过滤器。

说　明　书

脱除空气流中的氢和/或一氧化碳的方法

本发明涉及一种从空气流中脱除一氧化碳和/或氢的方法，其中空气流经历一种催化氧化反应。

为了制造半导体元件，就要求超高纯氮中的还原性组分，例如氢和一氧化碳的含量非常低（如低于 1Vppm）。众所周知，例如，在制备这种超高纯氮的过程中，使用固体催化剂，在催化剂床上经过催化氧化反应使一氧化碳变为二氧化碳和/或氢变为水的方法可以脱除空分装置入口空气中的杂质，如一氧化碳和氢。催化剂的材料可以由一种叫做 hopcalite（锰、银、钴和/或铜的氧化物和/或过氧化物混合物）的催化剂组成，或者可以由氧化铝床组成，其中/其上配合使用的有钯或铂，或者有钌、锇、铱或铑。催化剂床可以直接位于空压机的下游并可以在约 160℃的高温下操作。另一种情况有，也可以使催化剂床置于容器内，其中还固定有使空气干燥的分子筛。

在 EP-0 438 282-A1 和 EP-0 454 531-A1 中，可以发现用空分装置纯化进料空气以产生一种超纯气体的实施例。根据 EP-0 438 282-A1，水最先从进料空气流中通过吸附而被脱除；接下来是一氧化碳和氢在 0～50℃的环境温度下、在一层 hopcalite 催化剂上或钯一活化的氧化铝催化剂上被转化，最后，残余的水、二氧化碳和烃经过吸附而脱除。用这种已知的方法，通常有可能使一氧化碳和氢的浓度贫化 20 倍。

本发明的目的是确定一种开始时所提及的方法和装置类型，它可以使空气流中的一氧化碳和/或氢有相当高程度的贫化。

通过使催化氧化反应上游的空气流脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶就可以有效地提高本发明中的催化剂的活性。

这里所采用的粒度是指粒径。如果颗粒形状与球状偏离很大，则表示水力直径(hydraulic diameter)，即体积与外表面积之比。

与较早的欧洲专利申请 0 799 633 一样，该申请并不比本申请具有更早的优先权日，本发明的起点是发现了空气流中存在的污染物组分可以降低催化剂材料的活性。然而，在 EP 0 799 633 中提及的脱除污染物的方法证明，只能在气态下取得一种有限的作用。在本发明中发现，以气溶胶和灰尘形式存在于空气中的固体和液体污染物，特别是充满灰尘和浸透烟炱的污染物的空气，对催化剂的活性起到很重要的作用。

这是因为粒度小于 20μm 的有害灰尘和气溶胶通常能很自由地流过机械过滤器和分子筛床。由此污染物沉淀下来附着在了催化剂的表面。对催化剂活性特别有害的一种物质是灰尘，它尤其由烟炱组成（例如，来自燃烧过程和/或柴油发动机），其本身与酸性污染物例如 SO_2、SO_3、H_2S、COS、NO、NO_2 以及 Cl、HCl、F、HF 和卤代烃富集至高达 50%左右，同时烟炱的颗粒分布在平均尺寸 1μm 左右（这里和下面所指的百分数都以重量表示）。

根据本发明，用合适的方法在催化氧化反应上游就脱除了这种粒度小于 20μm、优选小于 10μm 和灰尘和/或气溶胶。脱除粒度为 0.05～5μm、特别是 0.1～3μm 范围内的颗粒对于提高催化剂活性是相当重要的。这里所说的“脱除”是指使有关灰尘和/或气溶胶的含量至少降低 50%、特别是使粒度在 0.1～3μm 范围内的灰尘和气溶胶含量至少降低 50%，优选至少降低 80%。

原则上，所有已知的颗粒脱除方法都可以被采用。优选地，粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶用一种洗涤方法来脱除。这里采用的洗涤方法是指空气流与液体的直接接触，一个实例是逆流洗涤。根据要求，洗涤装置可以用一种开放式或封闭式的循环洗涤介质来操作，可以带有浆液脱除装置也可以不带淤浆脱除装置。

尽管一种传统的水淋冷却器也可以被认为是一种完成洗涤过程的装置，这种冷却器经常用于低温空分装置中预热进料空气，但是这种类型的冷却器决不能代表本发明中的用于脱除灰尘和/或气溶胶的装置。例如，它至少不能够使 0.1～3μm 粒度范围内的颗粒含量降低至少 50%。

所用的洗涤介质可以由水组成，特别是通常的生活用水，也可以由其他适宜 pH 值的合适的洗涤液组成。

特别可以优选使用一种溢流式文丘里洗涤器或一种喷射洗涤器或区域喷淋洗涤器(spray-zone scrubber)。例如，溢流式文丘里洗涤器能够分离掉 50%或者更多粒度在 0.1～3μm 之间的灰尘；根据设定的压力降，可以获得 90～97%或者更高的分离度。对于气溶胶的分离度在某种程度上要高于灰尘的分离度。

另一种情况，或者此外情况有，对于颗粒的脱除可以使用一种静电沉淀器或一种机械颗粒分离器，特别是一种旋风分离器或一种带微纤状过滤材料的过滤器。例如，上面最后一种过滤器可以由一种织物或毛毡材料(felt material)组成，这种材料由细旦长丝制成。

显然，在本发明中，颗粒脱除的许多方法也可以被组合起来使用。

除了按本发明脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶以外，如果脱除空气流中粒度至少为 20μm 的颗粒也是合适的。这可以使用普通的过滤网，例如使这种过滤网设置于压缩气流用的压缩机上游来达到目的。

本发明进一步涉及一种从空气流中脱除一氧化碳和/或氢的装置，该装置带有使一氧化碳和/或氢催化氧化的装置，在催化氧化反应装置的上游提供了脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶的装置。

并且，所述的装置中脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶的装置被设计成洗涤装置。优选地，这种洗涤装置被设计成溢流式文

丘里洗涤器或喷射洗涤器或区域喷淋洗涤器。

在所述的装置中，脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶的装置被设计成静电沉淀器或机械颗粒分离器，特别是旋风分离器或含有微纤状过滤材料的过滤器。

本发明以及本发明的进一步的细节将参考同时被示于附图中的典型实施方案来更详细地描述。

一股 7000m^3(S.T.P.)的空气流通过普通的机械过滤器 1，在那里分离掉直径为 20μm 或 20μm 以上的颗粒。然后，用压缩机使分离后的空气压缩到 2～10 巴。压缩空气中含有 0.8vppm 的氢和 0.6vppm 的一氧化碳。此外，空气中还有固体污染物，特别是平均粒度为 2μm 的 1000μg/m^3（＝8g/h）的灰尘。而其中 60%是与 SO_2、Cl、F 和 NO_x 聚集在一起的烟炱，这些被聚集物质的数量占总灰尘质量的 30%。空气中进一步含有 4g/h 的气态污染物，特别是 NO_2 (0.1vppm)、SO_2 (0.1vppm)、H_2S (0.05vppm)和 Cl (0.05vppm)。

经冷却器 3 带走压缩热、接着在相分离器装置 4 中分离出液体水以后，低于 20℃温度下的空气进入装置 5 以脱除粒度小于 20μm 的灰尘和/或气溶胶，装置 5 的设计是一个溢流式文丘里洗涤器，该洗涤器的循环水量为 2m^3/h，并带有一个 400mm 的圆顶盖和直径为 400mm 的水分离器。水从管线 b 进入溢流式文丘里洗涤器 5 并与被分离出来的灰尘和气溶胶一起再与相分离装置 4 中产生的水混合从管线 d 流走。在这种洗涤器装置中，空气流的压降可达大约 500 毫巴，灰尘的分离度为 99%，气溶胶的分离度也在同样的数量级。

洗涤器的下游，除去灰尘和气溶胶的空气进入一个净化装置 6 并从底部到顶部通过这一装置。净化装置包括两个交替操作的容器，空气流依次通过下列吸附的或催化剂活性层：

活化的氧化铝

分子筛 13X

hopcalite（通过催化氧化脱除 CO）

含 0.5wt%Pd 的氧化铝（通过催化氧化脱除 H_2）

分子筛 13X

每隔 4 小时切换一次容器、一个工作一个再生。其中当前不接受空气流的容器用 1500～2000m^3/h 的再生气体 g 进行再生，再生气体 g 含有 31%的氧和 69%的氮，该容器在约 1 巴的压力下并已经过加热装置 7 加热。在经过 1.3 小时的加热（再生气体温度：130～180℃）后，接着经过 2.3 小时的冷冲洗（再生气体温度 23℃）。

通过净化装置以后，空气流中含有小于 1vppb 的氢和小于 1vppb 的一氧化碳。用间接热交换剂 8 使空气冷却，例如用再生气体 g 和/或其他背向流，接着从管线 f 流入用低温空分法制造高纯氮的装置。再生气体可以通过低温空分装置的残留气体形成。

说 明 书 附 图

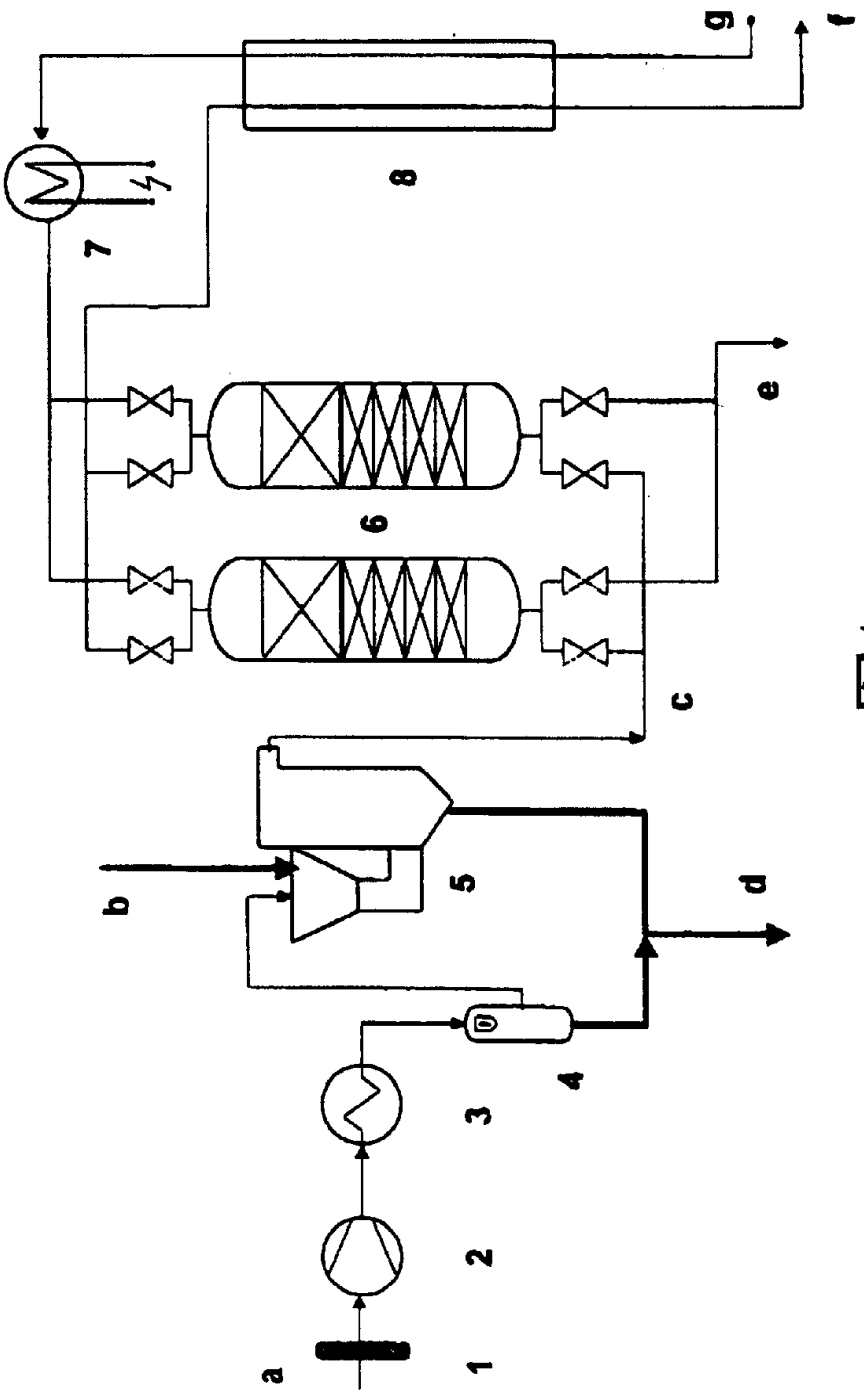


图1