

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B25J 3/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801269.3

[43]公开日 1999 年 12 月 1 日

[11]公开号 CN 1237124A

[22]申请日 98.9.4 [21]申请号 98801269.3

[30]优先权

[32]97.9.4 [33]JP [31]239616/97

[86]国际申请 PCT/JP98/03977 98.9.4

[87]国际公布 WO99/11437 日 99.3.11

[85]进入国家阶段日期 99.4.30

[71]申请人 液化空气日本有限公司

地址 日本东京

[72]发明人 山本隆夫 山下直彦

[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

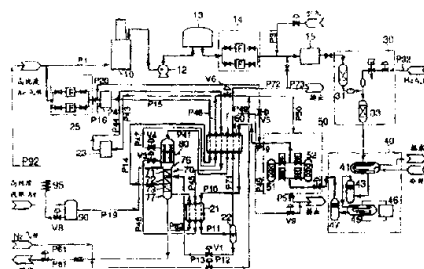
代理人 陈 健

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 氩精制方法及其装置

[57]摘要

本发明提供用简便的工序、少量的能耗来精制氩的方法。向含有作为不纯物的氮、一氧化碳、氢及甲烷的氩气中添加氧，在一氧化碳氧化塔 31 中在催化剂的作用下氧化一氧化碳变成二氧化碳。向氢气中添加氢，在脱氧塔 33 中在催化剂作用下使氧和氢反应变成水。在除碳干燥单元 50 中用吸附剂从氩气中去除二氧化碳及水。该氩气在主热交换器 60 等设备中被冷却并液化之后，导入精馏塔 70，用以氩为主成分的还流液进行精馏。从精馏塔顶部 76 使氮与浓缩的氩气分离，从底部 77 使甲烷与浓缩的液体氩分离，从中段的气相中回收高纯度的氩气。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种氮精制方法，它是精制至少含有氮、一氧化碳、氧及甲烷的氮气而得到高纯度氮的氮精制方法，其特征在于，该方法包括：四道工序，在第一道工序中：在上述氮气中添加空气或者氧，使氮气中所含有的一氧化碳在催化剂的作用下氧化变成二氧化碳；在第二道工序中：在经过了第一道工序的氮气中添加氢，使氮气中所含有的氧和氢在催化剂的作用下进行反应变成水；在第三道工序中：使用吸附剂从经过了第二道工序的氮气中去除二氧化碳及水；在第四道工序中：将经过第三道工序的氮气冷却之后，导入精馏塔，使用以氮为主成分的还流液进行精馏，去除氮、氢、甲烷，回收高纯度的氮气。

2. 另一种氮精制方法，是精制至少含有氮、一氧化碳、氧及甲烷的氮气而得到高纯度氮的氮精制方法，其特征在于：该方法包括：五道工序，在第一道工序中：在上述氮气中添加空气或者氧，使氮气中所含有一氧化碳在催化剂的作用下氧化成二氧化碳；在第二道工序中：在经过了第一道工序的氮气中添加氢，使氮气中所含有的氧和氢在催化剂的作用下进行反应变成水；在第三道工序中：使用吸附剂，从经过了第二道工序的氮气中去除二氧化碳及水；在第四道工序中：冷却经过第三道工序的氮气，液化氮的大部分的同时，分离并除去浓缩着氮的氮气；在第五道工序中：把在上述第四道工序中被液化了的氮导入精馏塔，使用以氮为主成分的还流液进行精馏，去除氮、氢、甲烷、回收高纯度氮气。

3. 如权利要求 2 所述的氮精制方法，其特征在于：上述精馏塔的精馏部由上段部、中段部、下段部构成，把上述液化的氮导入上段部和中段之间，从上述精馏塔的顶部分离出浓缩着氮及氢的氮气，从上述精馏塔的底部分离出浓缩着甲烷的液体氮，从中段部和下段部之间回收上述高纯度氮气。

4. 如权利要求 1 至权利要求 3 中任一项所述的氮精制方法，其特征在于，通过从外部向上述精馏塔供给高纯度液体氮，来补充精馏工

序中所需的冷热的一部分。

5. 如权利要求 1 至权利要求 3 中任一项所述的氢精制方法，其特征在于，作为加热积存于上述精馏塔底部的液体氢来产生重沸气体、接着冷却积存于上述精馏塔顶部的氢气并生成还流液用的循环气体循环回路的作业流体使用的是氢。

6. 一种氢精制装置，是精制至少含有氮、一氧化碳、氧及甲烷的氢气而得到高纯度的氢的氢精制装置，其特征在于，该装置包括：向上述氢气中添加空气或者氧，使氢气中含有的一氧化碳在催化剂作用下氧化而变成二氧化碳的一氧化碳氧化塔；导入从上述一氧化碳氧化塔出来的氢气、并添加氢而使氢气中含有的氧和氢在催化剂作用下进行反应变成水的精馏塔；导入从上述脱氧塔出来的氢气，并用吸附剂去除二氧化碳和水的吸附塔；导入从上述吸附塔出来的氢气，并冷却该氢气的主热交换器；导入从上述主热交换器出来的冷却了的氢，并用以氢为主成分的回流液进行精馏，去除氮、氢、甲烷、回收高纯度的氢气的精馏塔。

7. 一种氢精制装置，是精制至少有氮、一氧化碳、氧及甲烷的氢气，获得高纯度氢的氢精制装置，其特征在于，该装置备有向上述氢气中添加空气或者氧，使氢气中含有的一氧化碳在催化剂的作用下变成二氧化碳的一氧化碳氧化塔；导入从上述一氧化碳氧化塔出来的氢气，并添加氢、使氢气中含有的氧和氢在催化剂的作用下进行反应变成水的脱氧塔；导入从上述脱氧塔出来的氢气，并用吸附剂去除二氧化碳和水的吸附塔；导入从上述吸附塔出来的氢气，并冷却该氢气使其大部分液化的主热交换器；导入从上述主热交换器出来的气液混合物，使浓缩着氢的氢气与液体氢气分离的气液分离器；导入从上述气液分离器出来的液体氢，使用以氢为主成分的回流液进行精馏，以去除氮、氢、甲烷、回收高纯度的氢气的精馏塔。

8. 如权利要求 7 所述的氢精制装置，其特征在于，上述精馏塔的精馏部由上段部、中段部、下段部构成，从上述气液分离器出来的液体氢，被导入上段部和中段部之间，从上述精馏塔的部分分离出浓缩

着氮和氢的氩气，从上述精馏塔的底部分离出浓缩着甲烷的液体氩，从中段部和下段部之间回收上述高纯度氩气。

9. 如权利要求 6 至权利要求 8 中任一项所述的氩精制装置，其特征在于，该装置备有高纯度液体氩罐，通过从该高纯度液体氩罐向上述精馏塔供给高纯度液体氩来补充精馏工序中所需要的冷热的一部分。

10. 如权利要求 6 至权利要求 8 中任一项所述的氩精制装置，其特征在于，把含有上述主热交换器及上述精馏塔的低温部收容在一体的隔热容器中，同时把含有上述一氧化碳氧化塔、上述精馏塔及上述吸附塔的常温部收容在一体的框架之中。

11. 如权利要求 9 所述的氩精制装置，其特征在于，把含有上述精馏塔及上述高纯度液体氩罐的低温部收容在一体的隔热容器之中，同时把含有上述一氧化碳氧化塔，上述精馏塔及上述吸附塔的常温部收容在一体的框架之中。

氩精制方法及其装置

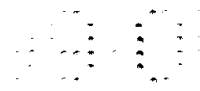
本发明涉及到精制含有不纯物的氩气并回收高纯度氩气的工艺方法及其装置，特别涉及到适合精制从单晶硅拉制装置中排出的氩气的工艺方法及其装置。

作为半导体元件的原料被使用的单晶硅是由拉制法（直拉法）制造的，在单晶硅拉制装置（制造装置）中，为了控制硅结晶中的氧浓度，确保所制造的单晶硅的纯度，要向容器内大量供给作为保护气体的氩气。在从单晶硅拉制装置排出的氩气之中含有氮（ N_2 ）、氧（ O_2 ）、一氧化碳（CO）、二氧化碳（ CO_2 ）等等的的不纯物，除此之外还有甲烷（ CH_4 ）、其他的碳化氢。

氩气（Ar）在空气中只占 0.93%，一般通过空气的深冷分离来精制。因此，氩气是比较昂贵的。从而希望精制从单晶硅拉制装置中排出的排出气（含有不纯物气体的氩气）并回收高纯度的氩气，进而进行再利用。

对于精制含有不纯物气体的氩气并回收高纯度氩气的方法，已公开发表了各种工艺。例如，特开昭 63-189774 号、特开平 1-230975 号、特开平 2-272288 号及特开平 5-256570 号各公开公报上公布了在由吸附工艺除去了 CO、 CO_2 、 H_2O 等不纯物之后，通过深冷分离和催化剂进行精制，得到精制氩气的方法。另外，在特开平 2-282682 号、特开平 3-39886 号、特公平 4-12393 号及特公平 5-29834 号的各公报上公布了含有用催化剂把 CO、 H_2 、碳化氢等不纯物转换成 H_2O 及 CO_2 工序的氩气回收方法。

在上述各文献记述的氩气精制方法中，用催化剂把不纯物碳化氢通过氧化而转换成 H_2O 和 CO_2 ，从而去除上述碳化氢。在该过程中，为了促进反应、添加过量的 O_2 。即添加比氩气多的 O_2 、添加的 O_2 的量在去除碳化氢之后还有残余。为了从氩气中去除该 O_2 ，通常采用让 O_2 与



H_2 反应变成 H_2O 来去除 O_2 的方法。由于使用催化剂进行氧化反应之际，需要来自外部的热源，上述的各方法从能量效率方面来看不能说是圆满的方法。

本发明是鉴于上述情况而完成的，本发明的目的在于提供一种由简便的工序组成的、能量消耗量少的氢气精制方法。

本发明的氢精制方法是精制至少含有氮、一氧化碳、氧及甲烷的氢气以得到高纯度氢的氢精制方法，其特征在于，该方法备有四道工序，第一道工序：向上述氢气添加空气或氧，使氢气中所含有的一氧化碳在催化剂作用下氧化而变成二氧化碳；第二道工序：向经过了第一道工序的氢气中添加氢气、氢气中含有的氧气和氢气在催化剂的作用下进行反应为成水；第三道工序：用吸附剂从经过了第二道工序的氢气中去除二氧化碳及水；第四道工序：冷却经过了第三道工序的氢气之后，导入精馏塔，用以氢为主成分的还流液进行精馏去除氮、氧、甲烷、回收高纯度的氢气。

最好是在上述第四道工序中，首先冷却经过了第三道工序的氢气、使氢气的大部分液化的同时，分离并去除浓缩着氢的氢气，其次，把液化了的氢导入精馏塔。

最好上述精馏塔的精馏部由上段部、中段部、下段部构成，把上述液化的氢导入上段部和中段部之间，从上述精馏塔的顶部分离出浓缩着氮、氢的氢气，从上述精馏塔的底部分离出浓缩着甲烷的液体氢，从中段部和下段部之间回收上述高纯度的氢气。

另外，在上述工艺中使用的氢精制装置是精制至少含有氮、一氧化碳、氧及甲烷的氢气而得到高纯度氢的氢精制装置，其特征在于，该装置备有一氧化碳氧化塔、脱氧塔、吸附塔、主热交换器、精馏塔。上述一氧化碳氧化塔用于：向上述氢气中添加空气或氧，使氢气中含有的氧化碳在催化剂作用下氧化而变成二氧化碳；上述脱氧塔导入从上述一氧化碳氧化塔出来的氢气、添加氢，使氢气中含有的氧和氢在催化剂作用下反应变成水，上述吸附塔导入从上述脱氧塔出来的氢气，用吸附剂去除二氧化碳及水，上述主热交换器导入从上述吸附塔

出来的氢气，冷却该氢气；上述精馏塔用于导入从上述主热交换器出来并冷却了的氢，用以氢为主成分的还流液进行精馏，去除氮、氧、甲烷、回收高纯度氢气。

最好，在上述热交换器和上述精馏塔之间设置气液分离器，在从上述热主交换器出来的气液混合物中，将氢被浓缩了的氢气分离并去除，把液体氢导入上述精馏塔内。

最好，上述精馏塔的精馏部由上段部、中段部、下段部构成，上述液体氢导入上段部和中段部之间，从上述精馏塔的顶部分离浓缩着氮及氧的氢气，从上述精馏塔的底部分离出浓缩着甲烷的液体氢，从中段部与下段部之间回收上述高纯度氢气。

根据本发明的氢精制方法，从含有不纯物的氢气中，首先把与氢（沸点： -186°C ）之间沸点之差小的一氧化碳（沸点： -192°C ）及氧（沸点： -183°C ）分别变成二氧化碳及水并去除。其次，把去除了一氧化碳及氧的氢导入精馏塔，用以氢为主成分的还流液进行精馏，属于低沸点不纯物的氮（沸点： -196°C ）及氢（沸点： -253°C ）从精馏塔的顶部分离出去，属于高沸点不纯物的甲烷（沸点： -162°C ）从精馏塔的底部分离出去，其结果，从精馏塔的中段的气相中回收高纯度氢气。

由于一氧化碳及氧与氢之间沸点之差小，所以在用精馏塔分离时必须要有较多的精馏段。根据本发明的氢精制方法，由于分别把一氧化碳及氧变成二氧化碳及水并去除，所以可以比较容易的去除它们，为了去除甲烷，用精馏塔分离代替原有的在催化剂作用下氧化甲烷的方法。由于氢和甲烷之间沸点之差大，所以用精馏塔可以比较容易地分离甲烷。

由于上述的结果，根据本发明的氢精制方法，与原有的方法相比可以简化工艺方法。再有，在工艺方法的途中向含有不纯物的氢气中添加的氧的量，与原有的方法比较可以减少。另外，在使用催化剂的氧化反应时，由于不需要来自外部的热源，可以降低工艺方法的整体能量消耗。

最好通过从外部向上述精馏塔供给高纯度的液体氢，以补充在精馏工序中所需要的冷热的一部分。由此，由于可以从外部用氢进行冷热的补给，所以装置的构成可以单纯化。

图 1 是表示基于本发明的氢精制工艺方法的一个例子的流程图。

图 2 是表示基于本发明的氢精制工艺方法的另一个例子的流程图。

图 3 是组合基于本发明的氢精制装置的方法的说明图。

在图 1 中，表示了基于本发明的氢精制方法的流程图的一个例子。

图中，10 表示单晶硅拉制装置(制造装置)，30 表示预备精制单元，40 表示冷却单元，50 表示除碳干燥单元，60 表示主热交换器，70 表示精馏塔，80 表示氢冷凝器，90 表示高纯度氢罐。

向单晶硅拉制装置 10 中，供给作为保护气体的高纯度的氢气(沸点： -186°C)。在从单晶硅拉制装置 10 由真空泵 12 排出的气体(下面称氢排气)中除含有粉尘外，还含有 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、碳化氢等的杂质。碳化氢在 20Vol PPM 以下主要是 CH_4 。在本例中，真空泵 12 使用的是机械密封的干密封型真空泵。在图 1 中，为了简化，单晶硅拉制装置 10 和真空泵 12 分别只图示了一台，实际上并列配置了若干个装置。由于从这些单晶硅拉制装置 10 中排出的氢排气的量是对应单晶硅拉制装置 10 的运转台数而变化的，所以先收容在气体保存器 13 中。

收容在气体保存器 13 里的氢排气，通过吸气过滤器单元 14，由压缩机 15 导入预精制单元 30。导入预备精制单元 30 的氢排气的流量被设定成与从单晶硅拉制单元 10 中排出的氢排气的平均流量相平衡。在吸气过滤器单元 14 中从氢排气中去除尘埃。为了补充在后续的氧化工序中所需要的氧量，在从吸气过滤器单元 14 出来的氢排气中通过配管 P31 添加微量的空气。氢排气由压缩机 15 升压到 $3.5 - 9.0\text{kg/cm}^2\text{ G}$ 程度的压力。该压力值被设定成与在后续的除碳干燥工程中的最佳运转条件相适应。

从压缩机 15 出来的氮排气被导入预备精制单元 30。预备精制单元 30 备有一氧化碳氧化塔 31 和脱氧塔 33，从系统外的氢气源通过配管 P32 向脱氧塔 33 中供给脱氧用的 H_2 。氮排气先被导入一氧化碳氧化塔 31，通过 Pd 催化剂 CO 被氧化成 CO_2 。接着，在添加了 H_2 之后，被导入脱氧塔 33。在脱氧塔 33 中，由 Pd 催化剂促进 O_2 与 H_2 的反应， O_2 变成 H_2O 。为了在脱氧塔 33 中几乎完全除去 O_2 ，所添加的 H_2 的流量被设定成相对于理论上所需要的量有所过剩。例如，过剩地添加到氮排气流量的大约 0.5 ~ 1.5Vol % 程度。

从预备精制设备 30 出来的氮气（以下称为脱氧氮气）被导入冷却单元 40。冷却单元 40 由水冷式热交换器 41、分离器 43、备有冷冻机 46 的热交换器 45、水分离器 47 构成。脱氧氮气首先被导入热交换器 41 而被冷却到大约 $40^\circ C$ 。被冷却的脱氧氮气导入水分离器 43 分离出凝缩的水分。接着，脱氧氮气在热交换器 45 内被冷却到大约 $10^\circ C$ 。被冷却的脱氧氮气被导入水分离器 47 进一步分离凝缩的水分。

从冷却单元出来的脱氧氮气被导入除碳干燥单元 50 中。除碳干燥单元 50 由交互使用的一对吸附塔 51 和 52 构成。为了吸附 H_2O 及 CO_2 在吸附塔 51 及 52 内充填着氧化铝及分子筛等充填物。在除碳干燥单元 50 中，从脱氧氮气中去除 H_2O 及 CO_2 。

一对吸附塔 51 及 52 利用压力振动吸附（压力スィンク吸着）(PSA) 或者温度振动吸附（温度スィンク吸着）(TSA) 原理进行运转。因此，连接着吸附剂再生用的氮气的供给用配管 P50。该氮气从氮气供给管道 P61 分支供给。用于吸附剂再生的氮气通过排出用配管 P51 排出到系统外面。

从除碳干燥单元 50 出来的脱氧氮气在温度大约为 $10^\circ C$ 、压力大约为 $6.4 kg/cm^2 G$ 的状态下被导入主热交换器 60。其组成，例如， N_2 : 2.0Vol%、 CH_4 : 0.002 Vol%、 H_2 : 0.5Vol%，其余的是氮。

在主热交换器 60 中，脱氧氮气由于与从相反方向导入的制冷剂进行热交换而被冷却。另外，在主热交换器 60 中，与脱氧氮气被冷却的同时，被后述的压缩机 23 升压的氮气（高压循环氮气）也被进行冷却。

作为上述的制冷剂使用的是：把从后述的精馏塔 70 的顶部分离出的氮气浓缩了的混合气(富氮气)，从后述的氮冷凝器 80 出来的氮气(低压循环氮气)及在后述氮分离器 22 中分离出的富氮气等等。

经热交换器 60 被冷却到其凝缩温度附近的脱氧氮气接着被导入重沸器 21。在重沸器 21 中、脱氧氮气与从后述精馏塔底部 77 导入的液体氮进行热交换而部分地被液化的同时，从液体氮中放出重沸气体。在液化的脱氧氮中除了含有不纯物 N_2 、 CH_4 外，还混有作为非凝缩气体的 H_2 。

部分被液化的脱氧氮接着被导入氮分离器 22 中。在氮分离器 22 中，从脱氧氮中分离出浓缩着 H_2 的混合气体(富氮气)。从氮分离器 22 的顶部被分离的富氮气通过配管 P71 作为制冷剂被导入主热交换器 60 中，在那里被加热到常温之后，通过配管 P72 返回到上述压缩机 15 的上流侧，用来去除 O_2 ，或者通过配管 P73 放出到大气中。另一方面，分离出富氮气的液化脱氧氮从氮分离器 22 的底部取出，通过配管 P12 被导入膨胀阀 V1，在那里被减压后，通过配管 P13，在温度大约为 $-175^{\circ}C$ ，压力大约 $2.2kg/cm^2G$ 的状态下被导入精馏塔 70 的上段部 71 和中段部 72 之间。

在精馏塔 70 的顶部 76 之上备有氮冷凝器 80，以由氮冷凝器 80 凝缩的氮为主成分的液体做为还流液返回到精馏塔的上段部 71。也从外部向精馏塔的上段部 71 内供给高纯度液体氮。该从外部供给的高纯度液体氮担任补给在精馏工序中必需的冷热的任务，同时还作为还流液的一部分来使用。导入精馏塔 70 的液化脱氧氮一边从精馏塔 70 中流下，一边与从顶部 76 流下的还流液及在重沸器 21 中产生的并从底部 77 上升的重沸气接触并被精馏。其结果，在精馏塔顶部 76 内积存着含有属于低沸点成分的 N_2 及 H_2 的氮气，在精馏塔的底部 77 内积存着浓缩着属于高沸点成分的 CH_4 等碳化氢类的液体氮。从精馏塔的中段部 72 和下段部 73 之间的气相部分回收高纯度的氮气。

在积存于精馏塔的底部 77 内的液体氮中， CH_4 等碳化氢被浓缩到例如 100 倍的程度，这一部分从精馏塔的底部 77 通过配管 P81 排出

系统之外。

另一方面，在积存于精馏塔顶部 76 内的氩气中含有 N_2 和 H_2 。该氩气在氩冷凝器 80 中被冷却，以凝缩了的氩为主成分的液体返回到精馏塔的上段 71 中，作为还流液使用。在残留的非凝缩气体(富氮气)中， N_2 及 H_2 被浓缩到数十倍，该富氮气通过配管 P41 作为制冷剂被导入主热交换器 60 内。该富氮气在主热交换器 60 内被升温后，通过配管 P49 排出到系统之外。

由氮气供给管道 P61 供给的氮气，通过配管 P50 导入除碳干燥单元 50 内，作为上述吸附塔 51、52 的再生用气体被使用后而被排出到系统之外。

在该装置中，作为加热积存于精馏塔底部 77 内的液体氩来产生重沸气，接着冷却积存于精馏塔顶部 76 内的氩气、生成还流液用的循环气体的循环回路作业流体如下地使用着氮，即，在氮循环压缩机 23 中被升压的氮气(高压循环氮气)通过配管 P44 导入主热交换器 60 中，在那里被冷却之后，通过配管 P45 作为加热侧媒体导入到重沸器 21 内。氮气在重沸器 21 内被冷却而被液化，然后通过配管 P46 导入膨胀阀 V3、在膨胀阀 V3 中被减压后，作为制冷剂被导入氩冷凝器 80 内。被液化了的氮在氩冷凝器 80 中与积存于精馏塔顶部 76 内的气体(含 N_2 及 H_2 的氩气)进行热交换而再度气化，气化了的氮气再被导入压力调整阀 V4 中，在这里，被减压的氮气(低压循环氮气)通过配管 P47 再次做为制冷剂导入到主热交换器 60 中。从主热交换器 60 出来的氮气的一部分返回配管 P43 中，构成的氮循环管路。在上述氮的循环管路中，由于从氮循环压缩机中泄漏而不足的氮气，通过从氮气供给管路分出的配管 P61、阀 V6 及配管 P43 进行补给。

从精馏塔中段 72 和下段 73 之间的气相部分回收的高纯度氩气通过配管 P14 作为制冷剂被导入主热交换器 60 内，在那里被升温到常温。然后通过配管 P15 导入压缩机 24，在那里被升压到例如 $7\text{kg}/\text{cm}^2$ 。然后通过配管 P16 导入过滤器单元 25，在过滤器单元 25 中去除尘埃粒子之后，高纯度氩气在单晶硅拉制装置 10 内再循环。

在压缩机 24 的下流侧的上述配管 P16 上连接着分支配管 P20，通过分支配管 P20 和流量调整阀 V5 在主热交换器 60 的跟前，连接到脱氧氢气的导入配管 P9 上。该配管线路用于将供给精馏塔 70 的脱氧氢气的流量维持在规定值上，无论单晶硅制造装置 10 的运转台数等如何变化，都使精馏塔 70 的运转在稳定的状态下继续下去。

另外，在配管 P1 中循环的高纯度氢气的不足部分，由从高纯度液体氢罐 90 通过配管 P92 来补充高纯度的氢气。在高纯度液体氢罐中，从外部供给高纯度液体氢。

根据上述的工艺方法，高纯度氢气(例如 H_2 、 N_2 、 CO_2 、 O_2 及 CH_4 各为 1Vol PPM 以下)的回收率达到 90~97% 的程度。

在图 2 中表示基于本发明的氢精制装置的另一个例子。

在该装置中，作为加热积存于精馏塔的底部 77 内的液体氢未产生重沸气，接着冷却积存于精馏塔顶部 76 内的氢气而生成还流液的周期循环气体循环回路(P43~P47)的作业流体用氢来代替图 1 装置中的氮。为此，对于补充作业流体的管道使用配管 P91 及阀 V7 代替图 1 中的阀 V6，通过该配管 P91 及阀 V7 自高纯度液体氢罐来补充氢。

在精馏塔 70 的运转压力高的情况下，周期循环气体的作业流体的作动压力也必需加高。当把氢作为作业流体使用时，由于在常压下氢的沸点比氮高约 $10^{\circ}C$ ，所以与氮气比较可以在较低的作动压力下使用。从而，可以使用通用的压缩机。如果提高精馏塔 70 的运转压力，根据情况，可以节省制品氢用的压缩机 24。

如图 3 所示，如果把主热交换器 60、精馏塔 70、氢冷凝器 80、重沸器 21 及氢分离器 22 收容在公共的真空容器(叫做冷箱)之中并组合成一个单元，就能提高对外的隔热效果，也能提高系统整体的能量效率。在该冷箱中也可以收容贮存高纯度液体氢的罐 90，该高纯度液体氢用于补充精馏塔 70 所需的冷热及补充高纯度氢气的不足部分。如果进一步把预备精制单元 30、冷却单元 40 及除碳干燥单元 50 等与压缩机 15、23、24 一起组合在另一个单元中，整个系统可以更加紧凑。如果进行这样的单元化，就可以缩短现场施工时间。

本发明的工艺方法可以根据需要进行各种变形。例如，图 1 或者图 2 所示的流程图，作为真空泵 12 相当于使用机械密封等的干型密封的情况，而在真空泵 12 使用油密封式的情况下，通过在真空泵 12 之后、预备精制单元 30 之前要追加去除碳化氢(C_nH_m)中的戊烷(C_{5+})以上的重质成分等，来防止除碳干燥单元 50 中的吸附剂的堵塞。

根据本发明的氢精制方法，首先将以氢为主成份的氢排气中含有的不纯物内的沸点非常接近氢(沸点： -186°C)的 CO(沸点： -192°C)的氧化，使其变成 CO_2 ，接着，把同样沸点与氢非常接近的 O_2 (沸点： -183°C)变成水，在冷却单元及除碳干燥单元中去除上述两者。之后，把含有作为主要不纯物的 N_2 (沸点： -196°C) H_2 (沸点： -253°C)及 CH_4 (沸点： -162°C)的氢(脱氧)导入精馏塔，来去除 N_2 、 H_2 及 CH_4 。由于氢的沸点与这些不纯物的沸点差别较大，在精馏塔中可以比较容易地把这些不纯物从氢中分离出去。

根据本发明的氢精制方法，与原有的氧化 CH_4 等碳化氢类并去除的方法比较，可以减少添加到氢排气中的氧量，另外，不需要促进反应用的加热。

从而，根据本发明的氢精制方法，可以以比较简单的工序、着以尽可能少的能量消耗进行氢排气的精制。



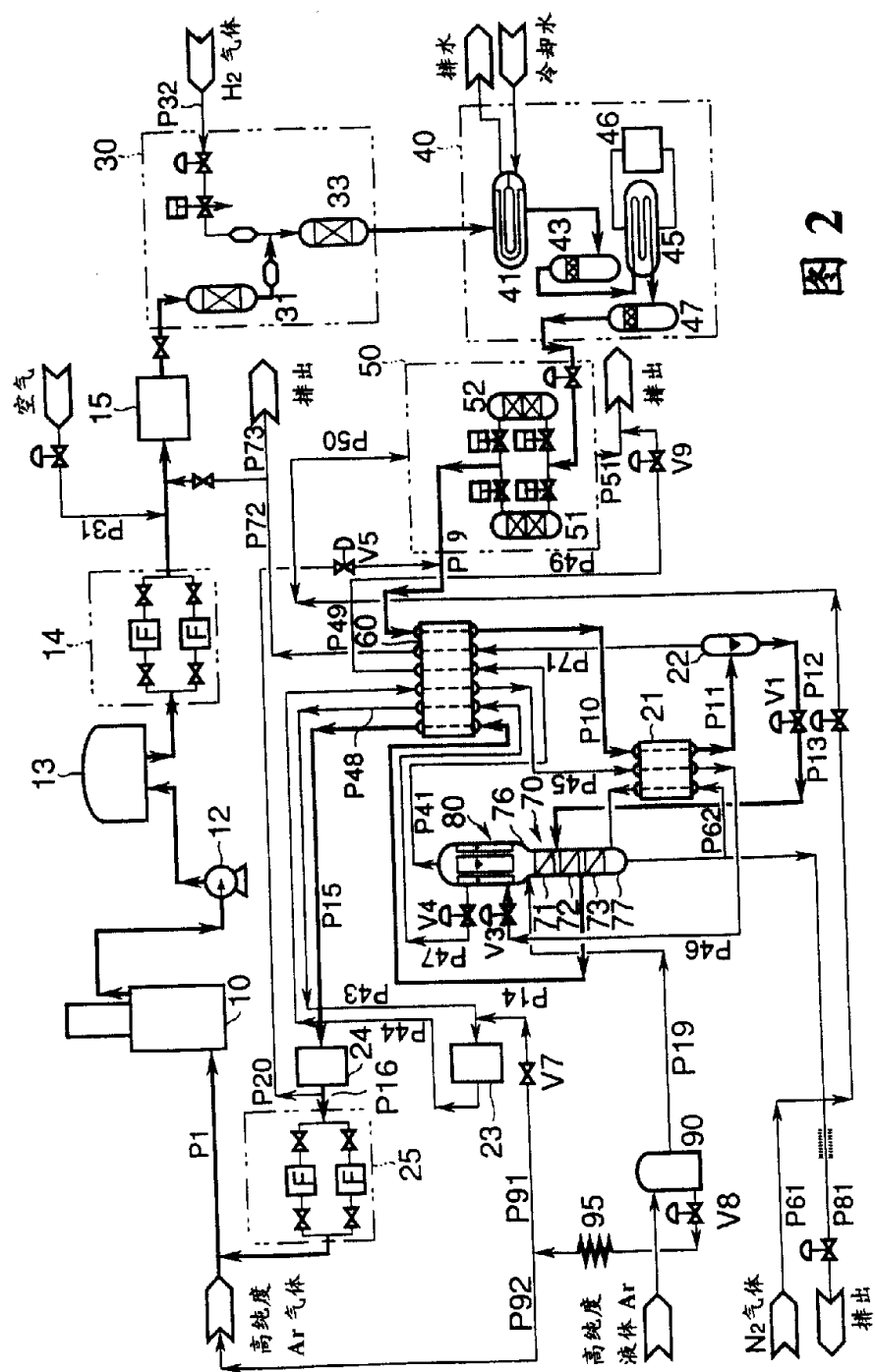


图 2

3000

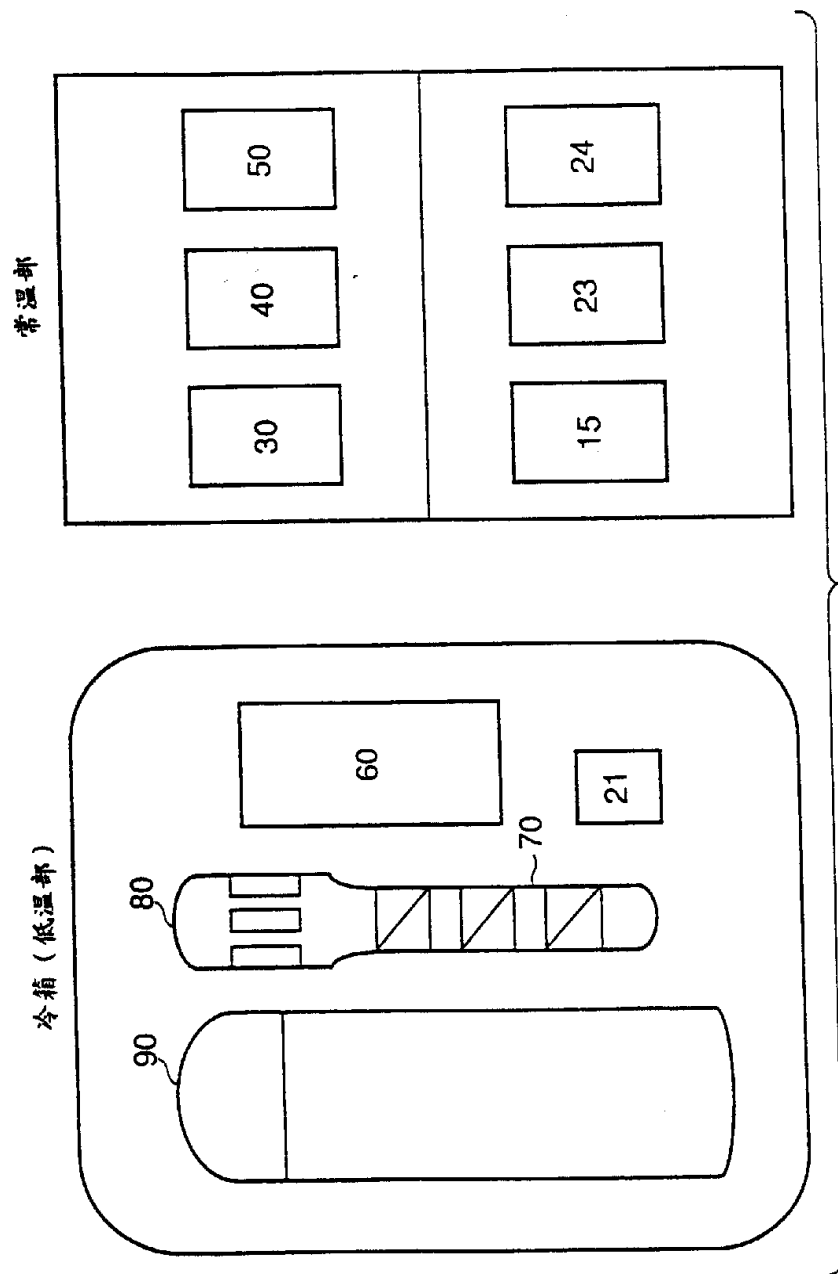


图 3