

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

F25J 3/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96112257.9

[43]公开日 1997 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 1152702A

[22]申请日 96.7.19

[30]优先权

[32]95.7.21 [33]JP[31]185933 / 95

[71]申请人 缔酸株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 长村孝 山本隆夫 富田伸二

[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 3 页 说明书 8 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 生成高纯氮的方法和设备

[57]摘要

本发明的目的是要提供一种能够高效地产出超高纯氮的生产方法和设备。

1. 一种生成超高纯氮的方法, 包括:

借助除二氧化碳干燥器从原料空气中除二氧化碳、水分和所含的氧化催化剂的催化毒物的第一步骤;

冷却由第一步骤得到的原料空气, 并将冷却的原料空气送入低压精馏塔, 在此精馏塔中进行初步精馏, 以便进一步脱除二氧化碳、水分和催化毒物的第二步骤;

使从第二步骤得到的含有氧的粗氮气升温, 然后压缩升温的粗氮气的第三步骤;

将从第三步骤得到的粗氮气送入氧化塔中, 在这里粗氮气中的一氧化碳转化为二氧化碳, 并且其中的氢气也转化为水, 接着冷却粗氮气并将该冷却的粗氮气送入吸附塔中, 在这里通过吸附脱除粗氮气中的二氧化碳和水, 并且由此生成原料氮气的第四步骤;

冷却从第四步骤得到的原料氮气, 将经过冷却的原料氮气送入中压精馏塔, 在该精馏塔中精馏原料氮气的第五步骤;

膨胀在第五步骤中从所述中压精馏塔的底部得到的液氮, 然后将膨胀的液氮作为原料送入所述低压精馏塔并对其进行冷却的第六步骤;

通过再沸器-冷凝器冷凝从第五步骤得到的氮气来生成高纯液氮, 将高纯液氮返回到所述的中压精馏塔中, 从再沸器-冷凝器的下部排出在所述再沸器-冷凝器中还未冷凝的非冷凝气体的第七步骤;

向低温箱中的任何一个设备提供上述精馏所必须的冷却能的第八步骤;

以及利用一部分从所述再沸器-冷凝器返回到所述中压精馏塔的高纯液氮作为回流液体, 并从精馏步骤中, 即在所述中压精馏塔顶部精馏段低几段处排出作为超高纯氮气制品或超高纯液氮制品的其余部分液氮的第九步骤。

2. 一种如权利要求 1 的生成超高纯氮的方法, 其中从所述低温箱外

部将第八步骤中所用的所述冷却能送入所述低压精馏塔。

3. 一种如权利要求 1 或 2 的生成超高纯氮的方法，其中在第二步骤的所述低压精馏塔中完成初步精馏时，积聚在所述低压精馏塔底部的富氧液态空气蒸发并产生废气，至少一部分废气在加热后，用来使所述除二氧化碳干燥器再生。

4. 一种如权利要求 1 或 2 的生成超高纯氮的方法，其中在第二步骤的所述低压精馏塔中完成初步精馏时，积聚在所述低压精馏塔底部的富氧液态空气蒸发并产生废气，至少一部分废气在加热后，进行绝热膨胀以便用作第八步骤中的所述冷却能。

5. 一种如权利要求 3 或 4 的生成超高纯氮的方法，其中所述再沸器—冷凝器位于所述低压精馏塔内的下部，通过该再沸器—冷凝器所述富氧液态空气被蒸发并产生废气。

6. 如权利要求 1 — 5 中任意一种生成超高纯氮的方法，其中在第五步骤中，当所述原料氮气被冷却下来并进入所述中压精馏塔后，一部分所述原料氮气从冷却路径中排出并进行绝热膨胀，以便产生在第八步骤中所用的冷却能。

7. 如权利要求 1 — 6 中任意一种生成超高纯氮的方法，其中在返回运行时，返回使用的液氮从所述低温箱的外部进入所述低压精馏塔。

8. 一种生成超高纯氮的设备，包括：

一个用于脱除进料空气中二氧化碳、水分和所含有的氧化催化剂的催化毒物的除二氧化碳干燥器；

一个用于初步精馏已通过所述除二氧化碳干燥器的原料空气并由此得到原料氮气——即进一步除了氧化催化剂的催化毒物并含有氧的氮气的低压精馏塔；

一个升高在所述低压精馏塔中获得的原料氮气的温度和压力的压缩机；

一个将已通过所述压缩机的原料氮气中的一氧化碳转化为二氧化碳，并且将该氮气中的氢气转化为水的氧化塔；

一个用于冷却由所述氧化塔形成的二氧化碳和水并用吸附的方法

脱除它们，由此得到原料氮气的吸附塔；

一个精馏所述原料氮气，并由比该塔顶部精馏段低几段处，得到超高纯氮气制品或超高纯液氮制品的中压精馏塔；

一个含有一个膨胀阀用来膨胀由所述中压精馏塔的底部得到的液氮，并且将膨胀的液氮作为原料和冷却能送入所述低压精馏塔的装置；

一个冷凝和液化从所述中压精馏塔中得到的氮气，然后将所得的液氮返回到中压精馏塔的再沸器-冷凝器；

一个用来使待进入所述低压精馏塔的原料空气、排出低压精馏塔的粗氮气、进入中压精馏塔的原料氮气以及从中压精馏塔排出的超高纯氮气产品相互间进行热交换的热交换器；

一个环绕所述热交换器、所述低压精馏塔、所述中压精馏塔、和所述再沸器-冷凝器的低温箱；

以及一个为所述低温箱的装置中任何一个装置进行上述精馏提供所必须的冷却能的冷却装置。

9. 一种如权利要求8的生成超高纯氮的设备，其中所述的冷却装置是一种从所述低温箱的外部将所述冷却能送入所述低压精馏塔的装置。

10. 一种如权利要求8的生成超高纯氮的设备，其中所述的冷却装置包括一个用于绝热膨胀从积聚在所述低压精馏塔底部的富氧液态空气中得到的废气，并将膨胀的废气作为冷却能送入所述热交换器的膨胀透平机。

11. 一种如权利要求8的生成超高纯氮的设备，其中所述的冷却装置包括一个用于从所述热交换器的路径中抽出一部分要送入所述中压精馏塔的原料氮气，将其绝热膨胀并将膨胀的氮气作为冷却能送入所述热交换器的膨胀透平机。

12. 如权利要求8--11中任意一种生成超高纯氮的设备，其中还包括：一个返回运行时从所述低温箱的外部将返回使用的液氮送入所述低压精馏塔的装置。

生成高纯氮的方法和设备

本发明涉及一种生产超高纯氮的方法和装置，特别涉及到以空气作为原料气应用精馏塔制造优选适用于微型大规模集成电路的超高纯氮气和超高纯液氮的方法和装置。

如已公开的那样，在日本专利公报第225,568/1986号中，提出了一种装置，其中包括：压缩原料空气，将所述通过压缩获得高温的原料空气通入一个填满了氧化催化剂的氧化塔，在氧化塔里一氧化碳（CO）和氢气（H₂）分别被氧化成二氧化碳（CO₂）和水（H₂O），然后冷却该原料空气，通过一个填满了吸附剂的吸附塔来除掉其中的二氧化碳和水，然后通过热交换器进一步冷却和液化该原料空气，最后将液化了的空气送入精馏塔以便生产高纯度的氮制品。

在上述已有技术中，需要压缩原料空气，并且该压缩空气被直接送入氧化塔。然而，此已有技术存在这样一个问题，即由于原料空气中存在硫化物，如SO_x和H₂S，这些硫化物是一种催化毒物，因而降低了氧化催化剂活性。因此在已有技术中，必须在氧化塔前装一个脱除可成为催化毒物的物质的装置或者考虑到催化剂的降解而使催化剂的填入量大于催化作用所需要的量。

由于氧化塔是处在含有精馏塔的低温箱的上游，因此在返回运行时，没有能有效地脱除直接进入精馏塔的液氮中的一氧化碳和氢气的装置。

本发明将解决下述问题。

本发明的一种生成超高纯氮的方法包括：借助除二氧化碳干燥器从原料空气中除掉二氧化碳、水分和氧化催化剂的催化毒物的第一步骤；冷却由第一步骤得到的原料空气，并将冷却的原料空气送入低压精馏塔，在此精馏塔中进行初步精馏，以便进一步除掉其中的二氧化碳、水分和催化毒物的第二步骤；使从第二步骤得到的含有氧的粗氮气升温，然后压缩升

湿的粗氮气的第三步骤；将从第三步骤得到的粗氮气送入氧化塔中，在这里粗氮气中的一氧化碳转化为二氧化碳，且其中的氢气也转化为水，接着冷却粗氮气并将该冷却的粗氮气送入吸附塔中，在这里通过吸附脱除了粗氮气中的二氧化碳和水，并且由此生成原料粗氮气的第四步骤；冷却从第四步骤得到的原料氮气，将经过冷却的原料氮气送入中压精馏塔，在该精馏塔中精馏原料氮气的第五步骤；膨胀在第五步骤中从所述中压精馏塔的底部得到的液氮，然后将膨胀的液氮作为原料送入所述低压精馏塔并对其进行冷却的第六步骤；通过再沸器—冷凝器冷凝从第五步骤得到的氮气来生成高纯液氮，将高纯液氮返回到所述的中压精馏塔中，从再沸器—冷凝器的下部排出在所述再沸器—冷凝器中还未冷凝的非冷凝气体的第七步骤；向低温箱中的任何一个设备提供上述精馏所必须的冷却能的第八步骤；以及利用一部分高纯液氮从所述再沸器—冷凝器返回到所述中压精馏塔作为回流液体，并从比所述中压精馏塔顶部精馏段低几段的精馏段处，排出其余部分作为超高纯氮气制品或超高纯液氮制品的第九步骤。

第八步骤中应用的所述冷却能够能够从所述低温箱的外部引入所述低压精馏塔。

当第二步骤在低压精馏塔中已完成了初步精馏时，在所述低压精馏塔底部积聚的富氧液态空气可蒸发并成为废气，在加热部分废气后。该废气可绝热膨胀，以便将其作为第八步骤中的所述冷却能。

当在第五步骤中所述的原料氮气被冷却下来并进入了所述中压精馏塔时，部分所述原料氮气从冷却路径中排出并进行绝热膨胀，以便将其做为第八步中的所述冷却能。

当第二步骤在所述低压精馏塔中已完成了粗精馏时，在所述低压精馏塔底部积聚的富氧液态空气可有效地蒸发成为废气，在加热至少部分废气以后，该废气用来使所述除二氧化碳干燥器再生。

所述的再沸器—冷凝器位于所述低压精馏塔内的下部，而且，通过该再沸器—冷凝器蒸发所述富氧液态空气并使之成为废气。

在返回运行时，返回使用的液氮能够从所述低温箱的外部进入所述低压精馏塔。

本发明的一种生成超高纯氮的设备包括：一个用于脱除进料空气中二氧化碳、水分和氧化催化剂含有的催化毒物的除二氧化碳干燥器；一个用于初步精馏已通过所述除二氧化碳干燥器的原料空气并由此得到原料氮气，并进一步除去氮气中的氧化催化剂的催化毒物及所含氧气的低压精馏塔；一个升高在所述低压精馏塔中获得的原料氮气的温度和压力的压缩机；一个将已通过所述压缩机的原料氮气中的一氧化碳转化为二氧化碳，并且将该氮气中的氢气转化为水的氧化塔；一个用于冷却由所述氧化塔形成的二氧化碳和水并用吸附的方法脱除它们，由此得到原料氮气的吸附塔；一个精馏所述原料氮气，并从比该塔顶部精馏段低几个精馏阶段的精馏段处，得到超高纯氮气制品或超高纯液氮制品的中压精馏塔；一个含有一个用来膨胀由所述中压精馏塔的底部得到的液氮的膨胀阀，并且将膨胀的液氮作为原料送入所述低压精馏塔并冷却的装置；一个冷凝和液化从所述中压精馏塔中得到的氮气，然后将所得的液氮返回到中压精馏塔的再沸器-冷凝器；一个用来使待进入所述低压精馏塔的原料空气、排出低压精馏塔的粗氮气、待进入中压精馏塔的原料氮气以及从中压精馏塔排出的超高纯氮气产品相互间进行热交换的热交换器；一个环绕所述热交换器、所述低压精馏塔、所述中压精馏塔、和所述再沸器-冷凝器的低温箱；以及一个为所述低温箱的装置中任何一个装置进行上述精馏提供所必须的冷却能的供冷装置。

所述供冷装置可以是一个从所述低温箱外部将所述冷却能供给所述低压精馏塔的装置。

所述供冷装置可包括一个使从所述低压精馏塔底部积聚的富氧液态空气中生成的废气进行绝热膨胀，并且将膨胀的废气作为冷却能送入所述热交换器的膨胀透平机。

而且，所述供冷装置可包括一个用来从所述热交换器的路径中引出一部分要引入所述中压精馏塔的所述原料氮气，并使引出的氮气绝热膨胀，然后作为冷却能将膨胀的氮气送入所述热交换器的膨胀透平机。

此外，本发明的一种超高纯氮发生设备最好包括：一个在返回运行时将返回使用的液氮从低温箱外部送入所述低压精馏塔的装置。

图 1 是本发明生成超高纯氮的方法和设备的第一个实施例的流程图；

图 2 是本发明生成超高纯氮的方法和设备的第二个实施例的流程图；
并且

图 3 是本发明生成超高纯氮的方法和设备的第三个实施例的流程图。

现在参照附图详细地描述本发明的最佳实施例。此外，在附图中相同的标号代表相同或相应的部分。

在本发明中，如图 1 所示的流程，将原料空气 ($1,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) 送入一个空气过滤器 1 以便除尘，经除尘的原料空气再通过管路 P 1 被送入压缩机 2，以便将其压缩到分离该空气的一个必要压力，例如压缩到 3.8 ata。然后，该压缩进料空气通过管路 P 2 进入一个氟利昂制冷装置 3 进行冷却，之后再通过管路 P 3 将空气送入一个除二氧化碳干燥器 4。

这个除二氧化碳干燥器 4 包括两个分子筛塔，它们交替接通使用，在这个干燥器中原料空气将被送入两个分子筛中的一个，由此，通过吸附脱除包含在原料空气中的二氧化碳 (CO_2)、水分 (H_2O) 和能成为氧化催化剂的催化毒物的硫化物 (如 SO_x 、 H_2S)。与此同时，废气 (不纯氧气) 将通过一个下面将描述的总热交换器 5 进入另一个分子筛塔，作为除二氧化碳干燥器 4 的再生气体。

待通过除二氧化碳干燥器 4 脱除了二氧化碳气体、水分、硫化物和其他杂质的原料空气经过管路 P 4 流入一个总热交换器 5，以便使该空气冷却下来接近它的液化点之后，借助管路 P 5 空气流入位于低压精馏塔 6 中部的原料空气输入口 6 a。冷却的液氮经过管路 P 6 进入低压精馏塔 6 的上部。在低压精馏塔 6 的上部精馏部分 6 b 内，从较低部分上升的原料空气和从低压精馏塔 6 上部分中下降的液氮 (回流液体) 彼此逆流接触，由此，液化了原料空气中的氧，完全脱除了可成为催化毒物的 SO_x 和 H_2S ，并且仍包含氧成分的低纯氮气被精馏分离出来。在低压精馏塔 6 下部精馏部分 6 c 内，从上部下降的回流液体和在底部形成的再沸腾气体彼此逆流接触，由此，蒸发了回流液体中的氮，液化了再沸腾气体中的氧，并且液氧作为富氧液态空气被引入位于低压精馏塔 6 下部的一个再沸器 - 冷凝器 6 RC 中。

所述的低纯氦气（包含氧成分的氦气，即粗氦气）从低压精馏塔6的塔顶抽出。该粗氦气经过管路P7进入总热交换器5，以便作为总热交换器5的冷源。从总热交换器5出来的粗氦气具有常温和3.1 ata的压力。接着，该粗氦气借助管路P8流入再循环压缩机7，以便将粗氦气的压力压缩到9.3 ata，然后，再通过管路P9将粗氦气导入一个充满氧化催化剂的氧化塔8中。在这个氧化塔8中，将仍留在粗氦气中的一氧化碳（CO）和氢气（H₂）氧化成二氧化碳和水。接着，该粗氦气经过管路P10进入一个冷却器9冷却，并经过管路P11流入一个吸附塔10。通过吸附除去了二氧化碳和水分后，该粗氦气作为原料氦气经过管路P12被导入总热交换器5，以便将该氦气冷却接近其液化点。然后，这种冷却了的氦气经过管路P13进入位于中压精馏塔11下部的原料氦输入口1.1 a。

当原料粗氦气在中压精馏塔11内经过其精馏部分11 b、11 d上升时，与下降的回流液体接触，液化了原料氦气中的氧成分，并作为富氧液态空气积聚在中压精馏塔11的底部。另一方面，被脱除了氧成分的精馏氦气从中压精馏塔11的顶部抽出，经过管路P14进入低压精馏塔6下部的再沸器—冷凝器6 R C。在这个再沸器—冷凝器6 R C中，将精馏的氦气液化，如此得到的液氦经过管路P15返回到中压精馏塔11上部中的收集部分R1，并且被液化了的杂质，如氦（He）、氢气（H₂）和氖（Ne）从再沸器—冷凝器6 R C的下部经过管路P16排除。

所述返回中压精馏塔11收集部分R1的液氦是其中非氦组分含量最小的高纯氦。为了脱除比氦沸点低的其他成分，液氦要从积聚部分R1经过由许多精馏步骤组成的精馏部分11 d向下流。在所得到的超高纯氦气经管路p17从中压精馏塔11中部的出口部分11 c抽出之后，进入总热交换器5，以便达到常温。此后，借助一个位于管路P18上的微粒过滤器（滤尘器）12脱除正常温度氦气中的微细尘埃。然后，作为一种气体产品，该氦气在其压力大约为8.3 ata、流速大约为700 Nm³/h的状态下排出。而且，超高纯液氦产品从中压精馏塔11的收集部分R2经过管路P19排出。

已在中压精馏塔11底部聚集了氧成分的液氦通过管路P20，并且借

助位于管路P 20上的膨胀阀V 1膨胀到3.3 ata, 将该膨胀液氮作为冷源和原料氮送入低压精馏塔6的上部, 以便作为进入低压精馏塔6的回流液体和原料氮。

低压精馏塔6底部的富氧液态空气作为位于低压精馏塔6底部再沸器—冷凝器6 R C中的冷源, 使其自身蒸发。该富氧气体的一部分作为再沸腾气体返回低压精馏塔6的底部, 其余的富氧气体通过管路P 21作为总热交换器5的冷源以利用其冷却能。通过总热交换器5中的热交换达到正常温度的富氧气体经过管路P 22进入除二氧化碳干燥器4中另一个分子筛塔, 以便作为除二氧化碳干燥器4的再生气体, 然后, 作为废气通过管路P 23排出。

在图1中, 用虚线围起来的部分1 3是一个低温箱。总热交换器5、低压精馏塔6、中压精馏塔1 1、膨胀阀V 1和连接管路都处在所述低温箱1 3的内部。因为低温箱1 3是一个低温部分, 所以该箱体相对大气是绝热的。

为了补充不足的冷却能, 设计了借助管路P 6, 以通过管路P 1送入压缩机2的原料气体大约1/1 0 0的量将液氮从外部送入低压精馏塔6。如上所述, 在借助管路P 6将液氮送入后, 通过与原料空气所经过的相同路径并且靠低压精馏塔6进行初步精馏后, 液氮进入氧化塔8和吸附塔1 0。在这里, 脱除了液氮中的杂质, 如一氧化碳和催化毒物。

返回使用的液氮能够从管路P 6进入低压精馏塔6。该返回使用的液氮在低压精馏塔6中象原料气体那样被初步精馏。从低压精馏塔6中获得的粗氮气中的一氧化碳和氢气在氧化塔8中分别转化为二氧化碳和水后, 通过吸附在吸附塔1 0中脱除了二氧化碳和水。然后, 该氮气进入中压精馏塔1 1。借助再沸器—冷凝器6 R C, 返回使用的液氮的冷却能被送给中压精馏塔1 1。因此, 返回使用的液氮的氮成分和冷却能几乎能够1 0 0 %地被回收, 并且即使在返回运行时也可产生超高纯氮。

虽然在上述实施例中设计了从外部补充不足的冷却能, 但可利用在图2所示的第二个实施例中的膨胀透平产生冷却能。在上述图1的第一实施例中, 经过管路P 21从低压精馏塔6精馏部分6 c的下部排出的所谓废气

(富氧气体)直接进入总热交换器5。然而,在图2的第二实施例中,在进入总热交换器5之前,将废气通道分成了两个通道。在作为一个分支通道的管路P30上有一个截止阀V2,而作为另一分支通道的管路P31从总热交换器5的低温侧开始贯穿该热交换器到达其低温侧和常温侧之间的路径上。所述的管路P31有一个截止阀V3,并且膨胀透平机15位于总热交换器5外部的管路P31上。在膨胀透平机15中产生的冷却能经管路P32送入管路P30,并进入总热交换器5以便作为该热交换器的冷源。

在第二个实施例中,通过调节截止阀V2、V3的开度,即调节通过膨胀透平机15的气体流速来增加或减少冷却能,而不用从外部供应冷却能。由于可以使冷却能的产生量对应于液氮量和排出氮气制品的量,所以能够使整个设备的运行稳定。

此外,图3示出了本发明的第三实施例。在图1的第一实施例中,通过吸附而除掉了二氧化碳和水分的粗氮气经过管路P12进入总热交换器5。然而,在图3第三实施例中,设计了将一部分原料氮气从所述总热交换器5的低温侧和常温侧之间的路径上通过管路P33排出后,由膨胀透平机15进行绝热膨胀,通过管路P34,这部分氮气与从低压精馏塔6的顶部经管路P7排出的再循环粗氮气混合,然后进入总热交换器5。

一个截止阀V4和膨胀透平机15串联地插入到管路P33中,管路P35与所述截止阀V4和膨胀透平机15串联连接的两个端点平行相连,并且在管路P35上有一个截止阀V5。通过调节截止阀V4、V5的开度,即调节通过膨胀透平机15的气体的速度,可增加或减少膨胀透平机15中产生的冷却能,以便有效地作为设备运行所必须的冷源。

尽管在上述实施例中将再沸器-冷凝器6RC与低压精馏塔6制造成一体,该再沸器-冷凝器也能够从低压精馏塔6中分出来。

如上所述,根据本发明,由于经过常温纯化和低压精馏塔中的低温液化精馏脱除了催化毒物,如 SO_x 和 H_2S 之后才使原料空气通过氧化塔,因此催化作用能够被部分永久地维持。而且,由于通过低温液化精馏分离的低纯氮进行再循环,因此可以高效地回收超高纯氮。

返回运行时,由于液氮进入低压精馏塔,以便进行低温液化精馏,然

后通过氧化塔和吸附塔，这样能够可靠地脱除催化毒物（如 SO_x 和 H_2S ）、一氧化碳和氢气，而不需要提供任何特殊除杂质的手段。而且，由于返回使用的液氮的冷却能的回收率可达 100%，因此即使在返回运行时仍能够高效率地产出超高纯氮。

1 —— 空气过滤器， 2 —— 压缩机， 3 —— 氟利昂制冷机， 4 —— 除二氧化碳干燥器， 5 —— 总热交换器， 6 —— 低压精馏塔， 6RC —— 再沸器 - 冷凝器， 7 —— 再循环压缩机， 8 —— 氧化塔， 9 —— 冷却器， 10 —— 吸附塔， 11 —— 中压精馏塔， 12 —— 微粒过滤器， 13 —— 低温箱， 15 —— 膨胀透平机。

图 1





