



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93106486.4

[51]Int.Cl⁶

C01B 3/56

[45]授权公告日 1996 年 6 月 19 日

[24]颁证日 96.3.23

[21]申请号 93106486.4

[22]申请日 93.5.31

[30]优先权

[32]93.4.29 [33]IT[31]MI93A000851

[73]专利权人 工程吸气公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 M·苏克伊 C·索尔查

L·D·阿克亚

B01D 53/04

[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 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

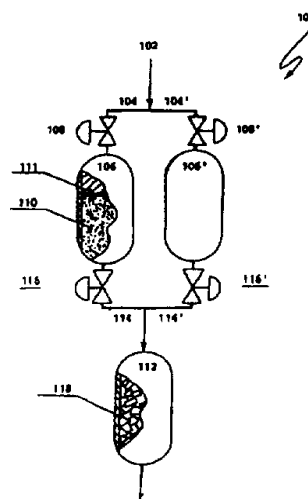
[54]发明名称 从氢气流中分离气态杂质的改进方法及设备

[57]摘要

从含易分离杂质如 CO_x 和难分离杂质如主要为氮气和甲烷的氢气流中分离杂质的方法包括:

A. 先于 5—50℃ 下将该气流与含镍和 / 或 Ni 化合物的材料接触, 其中镍总量的至少 1wt% 以还原态存在,

B. 来自 (A) 的仍含难分离 N_2 和 CH_4 的气流在更高温度下与不蒸发吸气材料接触。



权 利 要 求 书

1. 从氢气流中分离气态杂质的改进方法, 该氢气流含第一类易分离杂质如 CO_x 、以及主要由氮气和甲烷组成的第二类难分离杂质, 该方法基本上包括以下步骤:

A. 首先使该气流在室温和 1—20 巴的压力下与含有镍和/或镍化合物的粒料接触, 直至所述易分离杂质基本上完全除去;

B. 使来自步骤 A、基本上没有所述易分离杂质但仍含有所述难分离氮气和甲烷的气流在 $400-600^\circ\text{C}$ 的温度和 1—20 巴的压力下与选自下列的非挥发性吸气材料接触:

a) 含有 50%—80wt% 钛的 Ti-Ni 合金,

b) 高锰 Ti-V 合金(HM 合金),

c) 低锰 Ti-V 合金(LM 合金)。

2. 权利要求 1 的方法, 其中, 步骤 B 中采用的温度为 $500-600^\circ\text{C}$ 。

3. 权利要求 1 的方法, 其中, 氢气空速为 $0.5-50$ 标准 $\text{cm}^3/\text{分钟} \cdot \text{克}$ 吸气材料, 并且难分离甲烷的量低于 5ppm 。

4. 从氢气流中分离气态杂质的设备, 该氢气流含第一类易分离杂质如 CO_x 、以及主要由氮气和甲烷组成的第二类难分离杂质, 该设备包括:

A. 经管(104,104')与预提纯室(106,106')流体相通的气体入口(102)以及阀(108,108'), 这两个阀可交替开关以使含杂质

氢气经过第一或第二预提纯室(106,106'),室中设有基于带载体镍的粒料床(110),而且该室中必要时还可含第二天然或合成分子筛材料床(111),

B. 经管(114,114')与预提纯室(106,106')流体相通的最终提纯室(112)以及阀(116,116'),这两个阀可控制从预提纯室(106,106')之一出来的部分提纯氢气的流量,其中两室之一再生镍,而另一室正常工作,并且该最终提纯室(112)含非挥发性吸气材料床(118)。

5. 权利要求4的设备,其中所述吸气材料选自:

- a) 含50—80wt%钛的Ti—Ni合金,
- b) 高锰Ti—V合金(HM合金),
- c) 低锰Ti—V合金(LM合金)。

从氢气流中分离气态杂质的改进方法及设备

本发明涉及从氢气流中分离气态杂质的改进方法,其中没有残余微量甲烷并且不会形成任何新的甲烷,尤其宜于长期制造含不足 50,优选不足 20ppb(即 10^9 份中 20 份(体积))甲烷的纯氢)。

半导体工业一直在开发线性密度更高的集成电路,因此要求制造工艺中所用材料纯度要高,由于氢为该工艺所用气体之一,所以必须保证其杂质含量应尽可能低,市售氢气中主要气态杂质为水汽(水蒸汽),氧,一氧化碳(CO),二氧化碳(CO₂)及其混合物(CO_x)以及氮气和甲烷,后两种(N₂,尤其是 CH₄)特别难分离。

长期以来,氢气提纯方法之一为氢气选择性扩散经过钯或钯合金,但扩散速度是随 Pd 隔板相对两侧之间压降而提高的,而且从 Pd 提纯氢气的经济角度看操作温度很高,另外因氢气杂质被 Pd 隔板阻隔,所以必须设置清除设备或探测器,US3368329 说明了这类设备之一,而另一种扩散膜提纯氢的办法见于 US3534531。

虽然这种扩散隔板很有效,但仍有不少缺点,若隔板很薄以保证达到提纯氢气的高产量,则会出现机械失效,随后就会有不纯氢气漏

入提纯气中,而由于隔板两侧压升高,所以问题就更严重,而若隔板厚度增加以避免机械失效,则必须用过高的温度才能保证提纯气的高产出。在氢存在下用高温是极危险的,因为一旦温度过高就可能存在爆炸性氢—氧(或空气)混合物,并且增加隔板厚度就会用更大量昂贵的钯。

因此,本发明目的之一是提出提纯氢气的改进方法,该新方法没有现有技术上述一或多方面的缺点。

本发明另一目的是提出不用向钯或其合金扩散即可提纯氢气的改进方法。

本发明再一目的是提出不出现高压差的氢气提纯改进方法。

本发明又一目的是提出不存在任何甲烷并且不会形成任何新甲烷的长期制造高纯度氢气的改进方法。

本发明上述及其它优点详见于以下所述及附图。

广义地讲,本发明涉及从氢气流中分离气态杂质的改进方法,其中氢气流含第一类易分离杂质,如 CO_x , 及第二类难分离杂质,主要包括氮气和甲烷,该方法基本上包括以下步骤:

A. 该气流先于 $5-50^\circ\text{C}$ 与一层或多层含镍和/或镍化合物及必要时的载体的粒料床接触,其中镍总量的至少 $1\text{wt}\%$ (优选 5%) 以还原(元素)态存在,接触到所说易分离杂质基本上完全分离为止;

B. 来自步骤 A,基本上没有所说易分离杂质,但仍含所说难分离氮气和甲烷的气流在更高温度下与一层或多层不蒸发吸气材料床

接触。

所说氢气流压力宜为 1—20 巴,步骤(B)温度宜为 400—600℃,优选 500—600℃。

氢气空速一般为 0.5—50 标准 $\text{cm}^3/\text{分钟}/\text{g}$ 吸气材料,不需要的甲烷量一般最多 5ppm(5000ppb)。

本发明两步法中第一步(A)所用元素镍和镍化合物(如氧化物)宜用优选由有效表面积等于或高于 $100\text{m}^2/\text{g}$ (优选 100—200 m^2/g)的硅质岩,钛—硅质岩,干凝胶(EP—A—537851)或二氧化硅(US4713224)构成的载体载负并且含镍床层前后(优选前面)可设基本上由天然或合成分子筛如天然或合成沸石,硅质岩或钛—硅质岩组成的第二吸收床。

本发明所用吸气材料宜为吸气合金,选自:

a) Ti—Ni 或 Zr—Ni 合金,优选为含 50—80wt% 钛或锆(其余为镍)的合金,其中最多 50wt% 的镍可由铁和/或锰和/或锆和/或铈代替,

b) 高锰 Ti—V 合金(下称 HM 合金,US4457891),

c) 低锰 Ti—V 合金(下称 LM 合金)。

该 HM 合金组成如下(wt%):

Ti: 25—30.9%

V: 10—42%

Mn: 27.1—65.1%,

其中存在 2—2.2 个其它原子/钛原子。

该 HM 合金中优选最多约 40% 钒原子可由铁原子代替并且最多 10% 钒原子可由铝原子代替,但其中不多于 40% 的钒原子可由所说铁和铝原子总量代替。

而且该 HM 合金必要时还可进行以下组成变化:

i) 最多约 20% Ti 原子可由 Ca, Y, La, 混合稀土或其混合物代替,

ii) 最多 0.2 个 Cr 原子(/Ti 原子)可代替相应数量的锰和/或钒原子,

iii) 合金中可存在最多 0.1 个 Ni 原子和/或 0.05 个 Cu 原子 (/Ti 原子),其中优选不多于约 0.1 个 Ni 和 Cu 原子可代替相应数量的锰和/或钒原子。

所说 LM 合金组成如下(wt%):

Ti: 25—65%

V: 10—52%

其中最多 40wt% 钒可由铁代替且最多 20wt% 钛可由锰代替。

吸气材料可以松散粉状形式应用,其平均粒径 1—500 μ m,优选 1—250 μ m,更优选 1—128 μ m,但该粉可烧结成型,而且又可简单加热或加热并用第二种粉进行烧结以获得令人满意的孔隙率(如 GB 专利 No. 2077487),成型体平均尺寸一般等于几个 mm(0.5—5mm)。

与氢气流接触的含吸附杂质的合金的装置表面应以均匀平滑的方式充分抛光以尽可能减少污染,该表面要求的光滑度可表示为氢接触的内壁面粗糙度,按本发明优选方案该粗糙度必须等于或低于0.50,优选低于 $0.25\mu\text{m}$,即中心线平均高度(Ra),虽然该值并不关键,但建议用其作为安全可靠的条件。

图1示出了从含杂质氢气流中分离杂质的提纯设备100,其中设有管104,104'与预提纯室106,106'流体相通的气体入口102,阀108,108'可交替开关以使含杂质气流经过第一或第二预提纯室106,106',室中设基于带载体镍的粒料床110,其中该床在相对低温下分出易分离杂质(CO_x 等),而且室中可另外含天然或合成分子筛111以更好地分离二氧化碳或另外设置单独的分子筛,所说室还可将湿汽分离而达到微量水平,但不分离氮气和甲烷。

因此可得仅含基本上由氮气和甲烷构成的第二类杂质的部分提纯氢气,离开预提纯室106,106'后进入保持更高温度的最终提纯室112,该室经管114,114'与室106,106'流体相通,可用阀116,116'控制部分提纯气从第一预提纯室106,106'之一出来的流量,其中两室之一中再生镍,而另一室正常工作,在该最终提纯室112中部分提纯氢气与非挥发性吸气材料床118接触

以下实施例详述本发明,其中除另有说明而外,所有份数和百分比均以体积计,但这些实施例仅仅示意性说明本发明,并不能理解为以任何形式限制本发明构思和保护范围。

实施例 1

含 5ppm(体积)甲烷(5000ppb)以及微量氮气和 CO_x 的氢气流室温(低于 40°C)和 4 巴压力下以 100 标准 cm^3 /分钟的流速流经含两层吸收材料床的第一预提纯室(106),所说床层上游有分子筛(合成沸石)床(111),下游有含约 20g 物料的另一床(110),该物料含 58wt% 镍(主要为氧化镍形式),其载体为表面积稍高于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅载体(Engelhard Company 以“Ni 0104T”商名销售),其中至少 5wt% 所说镍为还原态。

在该预提纯室出口不可能回收任何微量 CO_x ,该气流再流经第二(最终)室,其中放有 40g 非挥发性 Ti_2Ni 吸气合金,为松散粉状,平均粒径 1— $150\mu\text{m}$,组成为 62wt%Ti 和 38wt%Ni,试验中该吸气合金温度一直保持 550°C 。

在该第二室出口测定剩余 CH_4 浓度,其中用 VALCO 气相色谱仪和对甲烷灵敏度为 5ppb 的亚稳态氮离子化探测仪操作。

开始时新鲜吸气合金的确完全吸附新有甲烷并且在该第二室出口没探测到任何微量剩余甲烷,然后吸气合金开始达到饱和并在剩余甲烷浓度达 50ppb 时终止试验,计算出这段时间内已吸收的甲烷总量超过 $1.36 \times 10^{-1} \text{g/g}$,表 I 中将该值计为“吸收能力”。

实施例 2 和 3

重复例 1,其中用另两种不同的本发明吸气合金代替上述吸气合金,其中两种合金具体组成如下(wt%):

例 2:

56.7%*Ti* ,30.2%*V* ,6.6%*Fe*,6.5%*Mn*(*LM* 合金),

例 3:

30.1%*Ti* ,14.4%*V*,10.5%*Fe*,44.9%*Mn*(*HM* 合金)。

数据和结果列于表 1。

例	吸收甲烷的材料	<i>Mn</i> (%)	吸收能力 ($\text{毛} \times \text{l/h}$)
1	<i>Ti₂Ni</i>	0	>1.36
2	<i>LM</i> 合金	6.5	>0.96
3	<i>HM</i> 合金	44.9	>1.22

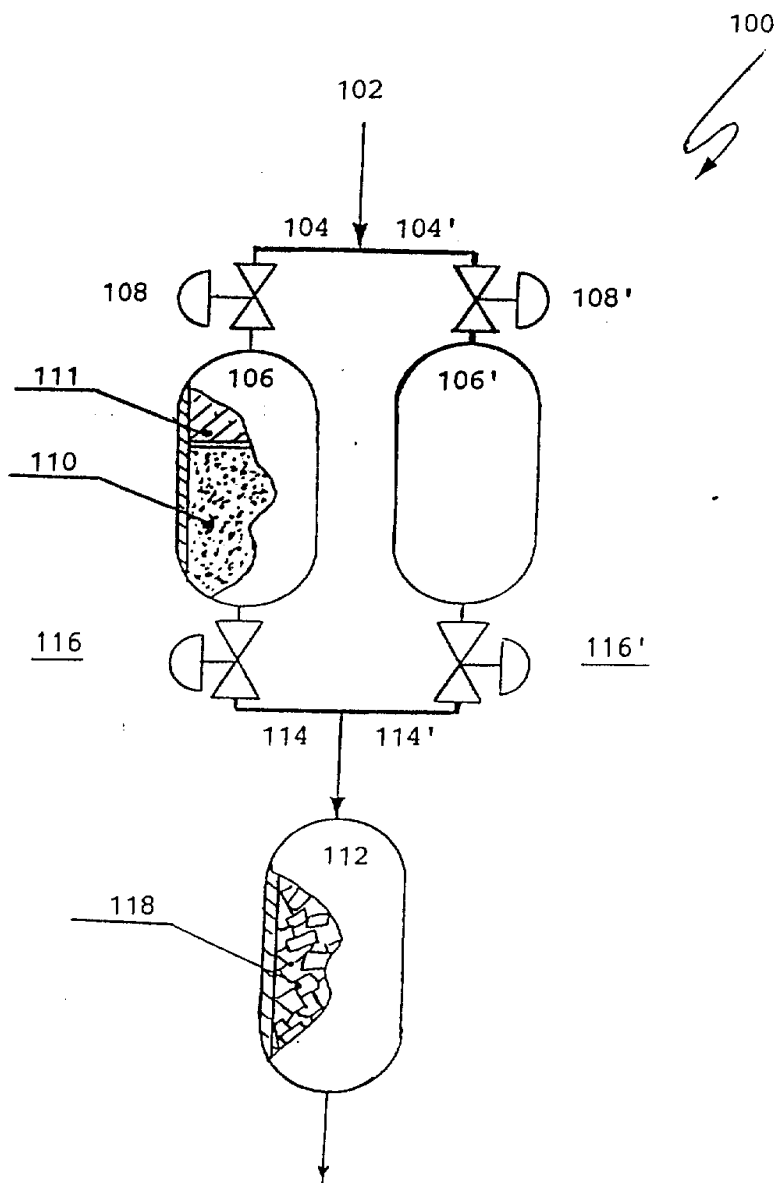


图 1