



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109163504 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 08

(21) 申请号 201811186561.X

(22) 申请日 2018.10.11

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109163504 A

(43) 申请公布日 2019.01.08

(73) 专利权人 欧中电子材料(重庆)有限公司

地址 401220 重庆市长寿区晏家街道齐心大道20号4-2室

(72) 发明人 雷海平 吕其明 张建长

(74) 专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11371

专利代理师 肖丽

(51) Int. Cl.

F25J 3/02 (2006.01)

C01B 32/50 (2017.01)

(56) 对比文件

CN 107934963 A, 2018.04.20

CN 108579314 A, 2018.09.28

CN 202246075 U, 2012.05.30

审查员 王晓茜

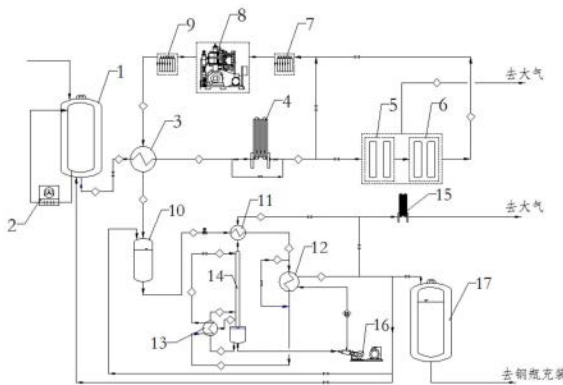
权利要求书3页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

电子级二氧化碳的制备工艺及装置

(57) 摘要

本发明属于气体纯化技术领域,涉及电子级二氧化碳的制备工艺及装置。该制备工艺包括:从原料储罐出来的液体二氧化碳原料经换热单元换热后进入汽化单元中,将液体二氧化碳汽化为二氧化碳气体;出汽化单元的二氧化碳气体进入过滤和干燥单元中进行过滤和干燥处理;出干燥单元的二氧化碳气体经加压后进入换热单元中进行热交换,将二氧化碳气体液化,而后进入中间贮罐;出中间贮罐的液化二氧化碳依次经过预冷单元和再沸器进行热交换之后进入精馏塔内,从精馏塔内部填料层回流的液体二氧化碳经过再沸器获得电子级二氧化碳,被收集于精馏塔塔釜,而后被送至预冷单元换热后进入至成品储罐中。工艺简单,易于实施,可节省能耗,降低运行成本和投资费用。



1. 一种电子级二氧化碳的制备工艺,其特征在于,包括以下步骤:

从原料储罐出来的液体二氧化碳原料经换热单元换热后进入汽化单元中,将液体二氧化碳汽化为二氧化碳气体;

从原料储罐出来的液体二氧化碳原料的压力为18~20bar;原料储罐装有自增压盘管,其加热能力为2kW;

出汽化单元的二氧化碳气体进入过滤单元和干燥单元中进行过滤和干燥处理;

出汽化单元的二氧化碳气体的温度为24~26.5℃;

所述过滤单元包括活性炭过滤器;所述干燥单元包括分子筛干燥器;

出干燥单元的二氧化碳气体经加压后进入换热单元中进行热交换,将二氧化碳气体液化,而后进入中间贮罐;

出干燥单元的二氧化碳气体通过压缩机加压,将其压力从16~17.5bar加压至22~24bar,温度从25~26℃升温至34~36℃后,再进入换热单元中与液体二氧化碳原料进行热交换;

换热单元将二氧化碳气体液化,并冷却至温度为-18.5~-21.5℃的液化二氧化碳;

出中间贮罐的液化二氧化碳依次经过预冷单元和再沸器进行热交换之后进入精馏塔内,从精馏塔内部填料层回流的液体二氧化碳经过再沸器使轻组分蒸发,获得的电子级二氧化碳收集于精馏塔塔釜,然后电子级二氧化碳被送至预冷单元换热后进入至电子级二氧化碳成品储罐中;

所述中间贮罐内、进中间贮罐和出中间贮罐的液化二氧化碳的温度为-18.5~-21.5℃;所述中间贮罐内、进中间贮罐和出中间贮罐的液化二氧化碳的压力为22.5~23.5bar;

所述原料储罐与压力稳定装置连接,用以保持工艺压力稳定;所述压力稳定装置包括自增压盘管;

在干燥单元和换热单元之间还设置了容积式压缩机,容积式压缩机从干燥单元的出口吸取气体;所述压缩机的出口连接管路和/或进口连接管路上设有钢瓶缓冲集装格;

所述预冷单元包括第一预冷器和第二预冷器;出中间贮罐的液化二氧化碳与精馏塔排出的低温气体在第一预冷器中进行热交换;出第一预冷器的二氧化碳与最终的电子级二氧化碳成品在第二预冷器中进行热交换;出第二预冷器的二氧化碳与精馏塔内部填料层回流的二氧化碳在再沸器中进行热交换;

出第一预冷器的二氧化碳的温度为-20~-22℃;出第二预冷器的二氧化碳的温度为-36~-38℃;

出再沸器的二氧化碳的温度为-46~-48℃;

出再沸器的二氧化碳经过膨胀阀进入精馏塔内,液体二氧化碳在-49~-50.5℃温度下部分蒸发,并通过精馏塔内部填料层上方的液体分布器;

其中,所述液体二氧化碳经过精馏塔内部填料层而后再引入到再沸器,在经过精馏塔内部填料层时,液态的二氧化碳将接触到逆向流动的气体和蒸汽流;所述气体和蒸汽流来自于:再沸器热交换器内被重新煮沸的液态二氧化碳产生的蒸汽;以及精馏塔填料表面释放的蒸汽;

液体二氧化碳经过精馏塔内部填料层再引入到再沸器内,使轻组分蒸发后获得电子级二氧化碳,获得的电子级二氧化碳收集于精馏塔塔釜;

其中,所述电子级二氧化碳来自于再沸器热交换器,被收集在精馏塔塔釜,由成品泵连续抽出;自精馏塔塔釜出来的电子级二氧化碳经过成品泵加压后,被输送至第二预冷器中进行换热,使得出第二预冷器的电子级二氧化碳的温度为 $-27.5 \sim -29.5^{\circ}\text{C}$,压力为 $21 \sim 23\text{bar}$,而后输送至电子级二氧化碳成品储罐中。

2. 根据权利要求1所述的电子级二氧化碳的制备工艺,其特征在于,液体二氧化碳原料为工业级二氧化碳。

3. 根据权利要求1所述的电子级二氧化碳的制备工艺,其特征在于,二氧化碳原料的纯度为 $99.9 \sim 99.99\text{vol.}\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的电子级二氧化碳的制备工艺,其特征在于,出汽化单元的二氧化碳气体的温度为 $25 \sim 26^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的电子级二氧化碳的制备工艺,其特征在于,换热单元将二氧化碳气体液化,并冷却至温度为 $-19 \sim -21^{\circ}\text{C}$ 的液化二氧化碳。

6. 根据权利要求1所述的电子级二氧化碳的制备工艺,其特征在于,所述中间贮罐内、进中间贮罐和/或出中间贮罐的液化二氧化碳的温度为 $-19 \sim -21^{\circ}\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1所述的电子级二氧化碳的制备工艺,其特征在于,出第一预冷器的二氧化碳的温度为 $-20.5 \sim -21.5^{\circ}\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述的电子级二氧化碳的制备工艺,其特征在于,出第二预冷器的二氧化碳的温度为 $-36.5 \sim -37.5^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求1所述的电子级二氧化碳的制备工艺,其特征在于,出再沸器的二氧化碳的温度为 $-46.5 \sim -47.5^{\circ}\text{C}$ 。

10. 一种用于实现权利要求1~9任一项所述的电子级二氧化碳的制备工艺的制备装置,其特征在于,包括原料储罐、换热单元、汽化单元、过滤单元、干燥单元、中间贮罐、预冷单元、再沸器、精馏塔和成品储罐;

所述原料储罐的出口与换热单元的液体进口连接,所述换热单元的液体出口依次与汽化单元、过滤单元和干燥单元连接;

所述干燥单元的出口与换热单元的气体进口连接,所述换热单元的液化出口依次与中间贮罐、预冷单元和再沸器连接,所述预冷单元和再沸器均与精馏塔连接,所述预冷单元还与成品储罐连接;

还包括压力稳定装置,所述压力稳定装置与所述原料储罐连接;所述压力稳定装置包括自增压盘管。

11. 根据权利要求10所述的制备装置,其特征在于,所述过滤单元包括活性炭过滤器;和/或,所述干燥单元包括分子筛干燥器。

12. 根据权利要求11所述的制备装置,其特征在于,所述干燥单元与所述换热单元之间设置有压缩机。

13. 根据权利要求12所述的制备装置,其特征在于,所述压缩机的出口连接管路和/或进口连接管路上设有钢瓶缓冲集装格。

14. 根据权利要求10所述的制备装置,其特征在于,所述预冷单元包括第一预冷器和第二预冷器。

15. 根据权利要求14所述的制备装置,其特征在于,所述第一预冷器设有与中间贮罐连

接的第一进口、与精馏塔连接的第二进口、与第二预冷器连接的第一出口和与大气连通的第二出口。

16. 根据权利要求15所述的制备装置,其特征在于,所述第一预冷器的第二出口的连接管路上设有第二汽化单元。

17. 根据权利要求15所述的制备装置,其特征在于,所述第二预冷器设有与第一预冷器连接的第一进口、与再沸器和/或精馏塔连接的第二进口、与成品储罐连接的第一出口和与再沸器连接的第二出口。

18. 根据权利要求15所述的制备装置,其特征在于,还包括成品泵,所述成品泵设置在再沸器和/或精馏塔与第二预冷器之间。

电子级二氧化碳的制备工艺及装置

技术领域

[0001] 本发明属于气体纯化技术领域,具体而言,涉及一种电子级二氧化碳的制备工艺及装置。

背景技术

[0002] 电子工业是当今推动科技发展的高新技术产业,由于所用气体的品质多、质量要求高,人们把这类在电子工业中所用的气体统称为电子特种气体,简称电子特气。近年来,随着电子工业及半导体技术的发展,电子特气需求增加,而国内从业企业技术水平参差不齐,市场供求,从量上看供大于求,产能过剩;就质而言,能达到电子特气技术要求的只占产能的36%左右;供给短缺,电子特气还主要依赖于进口。因而,对于生产电子特气的企业来说,只有技术进步,保证其所生产的电子特气的纯度,才能满足电子特气质量要求。

[0003] 电子级二氧化碳(纯度在99.9999%以上)在主要用于激光、电子工业、超临界萃取、反应堆气体冷却及科学研究领域。近年来,发光二极管和平板显示器生产过程中需要用大量的电子级二氧化碳作为清洁剂,需求量激增。目前,电子级二氧化碳的生产方法,包括:采用纯度大于99.9%,含有水分、甲烷和其它一些杂质的工业级二氧化碳为原料,通过精馏方法脱除残存的低沸点气体及微量有害物质,来获取纯度为99.9999%的电子级二氧化碳。然而目前的制备工艺均配置制冷装置来提供精馏冷源,加大了运行成本和投资费用。另外,现有的制备工艺存在能耗高、效率低,工艺投资费用大,产品质量不稳定,不能有效的去除原料中的杂质的缺陷。

[0004] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的第一目的在于提供一种电子级二氧化碳的制备工艺,制得的二氧化碳产品纯度高,质量稳定可靠,可节省能耗,降低成本,并且工艺简单,易于实施,可控性好。

[0006] 本发明的第二目的在于提供一种电子级二氧化碳的制备装置,装置设备结构合理,操控性能和安全性能可靠,降低了运行成本和投资费用,确保了得到的高纯度产品质量的稳定性。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0008] 根据本发明的一个方面,本发明提供一种电子级二氧化碳的制备工艺,包括以下步骤:

[0009] 从原料储罐出来的液体二氧化碳原料经换热单元换热后进入汽化单元中,将液体二氧化碳汽化为二氧化碳气体;

[0010] 出汽化单元的二氧化碳气体进入过滤单元和干燥单元中进行过滤和干燥处理;

[0011] 出干燥单元的二氧化碳气体经加压后进入换热单元中进行热交换,将二氧化碳气体液化,而后进入中间贮罐;

[0012] 出中间贮罐的液化二氧化碳依次经过预冷单元和再沸器进行热交换之后进入精

馏塔内,从精馏塔内部填料层回流的液体二氧化碳经过再沸器使轻组分蒸发,获得的电子级二氧化碳收集于精馏塔塔釜,然后电子级二氧化碳被送至预冷单元换热后进入至电子级二氧化碳成品储罐中。

[0013] 作为进一步优选技术方案,液体二氧化碳原料为工业级二氧化碳;

[0014] 优选地,二氧化碳原料的纯度为 $\geq 99.9\text{vol.}\%$,优选为 $99.9 \sim 99.99\text{vol.}\%$ 。

[0015] 优选地,所述原料储罐与压力稳定装置连接,用以保持工艺压力稳定;

[0016] 优选地,所述压力稳定装置包括自增压盘管。

[0017] 作为进一步优选技术方案,从原料储罐出来的液体二氧化碳原料的压力为 $17.5 \sim 21\text{bar}$,优选为 $18 \sim 20\text{bar}$;

[0018] 优选地,出汽化单元的二氧化碳气体的温度为 $24 \sim 26.5^\circ\text{C}$,优选为 $25 \sim 26^\circ\text{C}$ 。

[0019] 作为进一步优选技术方案,所述过滤单元包括活性炭过滤器;

[0020] 和/或,所述干燥单元包括分子筛干燥器;

[0021] 优选地,出干燥单元的二氧化碳气体通过压缩机加压,将其压力从 $16 \sim 17.5\text{bar}$ 加压至 $22 \sim 24\text{bar}$,温度从 $25 \sim 26^\circ\text{C}$ 升温至 $34 \sim 36^\circ\text{C}$ 后,再进入换热单元中与液体二氧化碳原料进行热交换;

[0022] 优选地,换热单元将二氧化碳气体液化,并冷却至温度为 $-18.5 \sim -21.5^\circ\text{C}$ 的液化二氧化碳,优选为 $-19 \sim -21^\circ\text{C}$ 的液化二氧化碳;

[0023] 优选地,所述压缩机的出口连接管路和/或进口连接管路上设有钢瓶缓冲集装格。

[0024] 作为进一步优选技术方案,所述中间贮罐内、进中间贮罐和/或出中间贮罐的液化二氧化碳的温度为 $-18.5 \sim -21.5^\circ\text{C}$,优选为 $-19 \sim -21^\circ\text{C}$;

[0025] 优选地,所述中间贮罐内、进中间贮罐和/或出中间贮罐的液化二氧化碳压力为 $22 \sim 24\text{bar}$,优选为 $22.5 \sim 23.5\text{bar}$ 。

[0026] 作为进一步优选技术方案,所述预冷单元包括第一预冷器和第二预冷器;

[0027] 优选地,出中间贮罐的液化二氧化碳与精馏塔排出的低温气体在第一预冷器中进行热交换;

[0028] 优选地,出第一预冷器的二氧化碳的温度为 $-20 \sim -22^\circ\text{C}$,优选为 $-20.5 \sim -21.5^\circ\text{C}$;

[0029] 优选地,出第一预冷器的二氧化碳与最终的电子级二氧化碳成品在第二预冷器中进行热交换;

[0030] 优选地,出第二预冷器的二氧化碳的温度为 $-36 \sim -38^\circ\text{C}$,优选为 $-36.5 \sim -37.5^\circ\text{C}$;

[0031] 优选地,出第二预冷器的二氧化碳与精馏塔内部填料层回流的二氧化碳在再沸器中进行热交换;

[0032] 优选地,出再沸器的二氧化碳的温度为 $-46 \sim -48^\circ\text{C}$,优选为 $-46.5 \sim -47.5^\circ\text{C}$ 。

[0033] 作为进一步优选技术方案,出再沸器的二氧化碳经过膨胀阀进入精馏塔内,液体二氧化碳在 $-49 \sim -50.5^\circ\text{C}$ 温度下部分蒸发,并通过精馏塔内部填料层上方的液体分布器;

[0034] 液体二氧化碳经过精馏塔内部填料层再引入到再沸器内,使轻组分蒸发后获得电子级二氧化碳,获得的电子级二氧化碳收集于精馏塔塔釜;

[0035] 优选地,自精馏塔塔釜出来的电子级二氧化碳经过成品泵加压后,被输送至第二预冷器中进行换热,使得出第二预冷器的电子级二氧化碳的温度为 $-27.5\sim -29.5^{\circ}\text{C}$,压力为21~23bar,而后输送至电子级二氧化碳成品储罐中。

[0036] 根据本发明的另一个方面,本发明还提供一种用于实现上述电子级二氧化碳的制备工艺的制备装置,包括原料储罐、换热单元、汽化单元、过滤单元、干燥单元、中间贮罐、预冷单元、再沸器、精馏塔和成品储罐;

[0037] 所述原料储罐的出口与换热单元的液体进口连接,所述换热单元的液体出口依次与汽化单元、过滤单元和干燥单元连接;

[0038] 所述干燥单元的出口与换热单元的气体进口连接,所述换热单元的液化出口依次与中间贮罐、预冷单元和再沸器连接,所述预冷单元和再沸器均与精馏塔连接,所述预冷单元还与成品储罐连接。

[0039] 作为进一步优选技术方案,还包括压力稳定装置,所述压力稳定装置与所述原料储罐连接;

[0040] 优选地,所述压力稳定装置包括自增压盘管;

[0041] 优选地,所述过滤单元包括活性炭过滤器;

[0042] 和/或,所述干燥单元包括分子筛干燥器;

[0043] 优选地,所述干燥单元与所述换热单元之间设置有压缩机;

[0044] 优选地,所述压缩机的出口连接管路和/或进口连接管路上设有钢瓶缓冲集装格。

[0045] 作为进一步优选技术方案,所述预冷单元包括第一预冷器和第二预冷器;

[0046] 优选地,所述第一预冷器设有与中间贮罐连接的第一进口、与精馏塔连接的第二进口、与第二预冷器连接的第一出口和与大气连通的第二出口;

[0047] 优选地,所述第一预冷器的第二出口的连接管路上设有第二汽化单元;

[0048] 优选地,所述第二预冷器设有与第一预冷器连接的第一进口、与再沸器和/或精馏塔连接的第二进口、与成品储罐连接的第一出口和与再沸器连接的第二出口;

[0049] 优选地,还包括成品泵,所述成品泵设置在再沸器和/或精馏塔与第二预冷器之间。

[0050] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0051] 1、本发明提供的电子级二氧化碳的制备工艺,通过将液体二氧化碳原料汽化、除杂、干燥再液化后送入精馏系统,通过精馏提纯制得电子级二氧化碳,工艺无需配置制冷装置来提供精馏冷源,而是利用二氧化碳在精馏纯化过程中本身的物相变化,来提供精馏冷源,优化了二氧化碳精馏纯化配置制冷装置的固有工艺,节约了运行成本和建设投资。

[0052] 2、本发明热量利用合理,能大幅降低运行能耗,降低成本,且制得的电子级二氧化碳产品纯度稳定可靠,产品的纯度可达到6N以上,满足电子工业对于电子特气的需求,可用于新兴技术产业所需特殊气体的生产。

[0053] 3、本发明工艺流程简单,操作简便,易于实施,控制方便。工艺结构合理,运行性能稳定;可实现连续性生产和联锁自控。

[0054] 4、本发明的制备装置设备结构合理,操控性能和安全性能可靠;减少了制冷机组,降低了运行成本和投资费用;实现了资源的充分利用,节约了大量的能源,能够降低能耗,易于推广应用。

附图说明

[0055] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0056] 图1为本发明实施例提供的电子级二氧化碳的制备装置结构示意图。

[0057] 图标:1—原料储罐;2—自增压盘管;3—换热单元;4—第一汽化单元;5—活性炭过滤器;6—分子筛干燥器;7—第一钢瓶缓冲集装格;8—压缩机;9—第二钢瓶缓冲集装格;10—中间贮罐;11—第一预冷器;12—第二预冷器;13—再沸器;14—精馏塔;15—第二汽化单元;16—成品泵;17—成品储罐。

具体实施方式

[0058] 下面将结合实施方式和实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施方式和实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。

[0059] 第一方面,在至少一个实施例中提供一种电子级二氧化碳的制备工艺,包括以下步骤:从原料储罐出来的液体二氧化碳原料经换热单元换热后进入汽化单元中,将液体二氧化碳汽化为二氧化碳气体;

[0060] 出汽化单元的二氧化碳气体进入过滤单元和干燥单元中进行过滤和干燥处理;

[0061] 出干燥单元的二氧化碳气体经加压后进入换热单元中进行热交换,将二氧化碳气体液化,而后进入中间贮罐;

[0062] 出中间贮罐的液化二氧化碳依次经过预冷单元和再沸器进行热交换之后进入精馏塔内,从精馏塔内部填料层回流的液体二氧化碳经过再沸器使轻组分蒸发,获得的电子级二氧化碳收集于精馏塔塔釜,然后电子级二氧化碳被送至预冷单元换热后进入至电子级二氧化碳成品储罐中。

[0063] 本发明以工业级液体二氧化碳为原料通过精馏提纯制得电子级二氧化碳,工艺无须配置制冷装置来提供精馏冷源,而是利用二氧化碳在精馏纯化过程中本身的物相变化,控制加压液态二氧化碳的闪蒸来提供精馏冷源,优化了二氧化碳精馏纯化配置制冷装置的固有工艺,节约了运行成本和建设投资。进一步地讲,精馏塔塔底再沸热量来源是与高温高压二氧化碳液体换热。所述的物相变化包括:液体二氧化碳通过膨胀阀节流、降压后,部分二氧化碳蒸发吸热,降低了精馏塔塔顶温度。本发明克服了传统的精馏工艺精馏塔塔顶需要制冷装置提供冷源,精馏塔塔底再沸器需要热媒提供热源,导致能耗高,运行成本和建设投资高的缺陷。

[0064] 本发明热量利用合理,精确控制各换热物流在不同节点的温度、压力,实现了资源的充分利用,能大幅降低运行能耗,降低成本,且制得的电子级二氧化碳产品纯度稳定可靠,产品的纯度可达到6N以上,满足电子工业对于电子特气的需求,可用于新兴技术产业所需特殊气体的生产。同时,本发明工艺流程简单,操作简便,易于实施,控制方便。工艺结构

合理,运行性能稳定;可实现连续性生产和联锁自控。

[0065] 在一种优选的实施方式中,液体二氧化碳原料为工业级二氧化碳;

[0066] 优选地,二氧化碳原料的纯度为 $\geq 99.9\text{vol.}\%$,优选为 $99.9\sim 99.99\text{vol.}\%$ 。

[0067] 可以理解的是,本发明的二氧化碳原料采用的目前常用的纯度大于等于 $99.9\text{vol.}\%$ (体积分数)的工业级二氧化碳,其来源广,容易获得;对于二氧化碳的具体纯度本发明不作特殊限制,例如可以为 $99.9\text{vol.}\%$ 、 $99.91\text{vol.}\%$ 、 $99.92\text{vol.}\%$ 、 $99.94\text{vol.}\%$ 、 $99.95\text{vol.}\%$ 、 $99.96\text{vol.}\%$ 、 $99.98\text{vol.}\%$ 、 $99.99\text{vol.}\%$,或大于 $99.99\text{vol.}\%$ 等。本领域技术人员,可根据实际情况,采用适宜的纯度大于等于 $99.9\text{vol.}\%$ 的工业级二氧化碳。

[0068] 优选地,所述原料储罐与压力稳定装置连接,用以保持工艺压力稳定;

[0069] 优选地,所述压力稳定装置包括但不限于自增压盘管。所述的压力稳定装置可采用本领域常用的自增压盘管,但并不限于此,还可以采用可以用于保持工艺压力稳定或用于对原料储罐增压的其他类似装置。

[0070] 优选地,从原料储罐出来的液体二氧化碳原料的压力为 $17.5\sim 21\text{bar}$,优选为 $18\sim 20\text{bar}$;典型但非限制性的,二氧化碳原料的压力例如可以为 17.5bar 、 17.6bar 、 17.8bar 、 18bar 、 18.2bar 、 18.5bar 、 18.8bar 、 19bar 、 19.2bar 、 19.5bar 、 19.8bar 、 20bar 、 20.5bar 或 21bar ;二氧化碳原料的压温度 $-21\sim -23^\circ\text{C}$,优选为 $-21.5\sim -22.5^\circ\text{C}$,例如可以为 -21°C 、 -21.2°C 、 -21.5°C 、 -21.6°C 、 -21.8°C 、 -22°C 、 -22.3°C 、 -22.5°C 、 -22.8°C 或 -23°C 。

[0071] 本发明将原料液体二氧化碳储存在真空隔热储罐,压力优选在 $18\sim 20\text{bar}$ 之间;原料储罐的目的是为二氧化碳净化装置(工艺)提供最低 18bar 、品质为 $99.9\text{vol.}\%$ 的液态二氧化碳原料。

[0072] 为达到储罐内填充物蒸发压力的目的,一个适当的排放口是必要的,这个排放口将二氧化碳原料储罐中的少量气体释放到大气中。

[0073] 上述原料储罐装有自增压盘管,其加热能力在 2kW 左右。因为在输送液体二氧化碳的同时,压力会不断下降,而自增压盘管可通过蒸发二氧化碳的方式来保持压力的恒定。

[0074] 液体二氧化碳原料离开原料储罐后,将首先进入换热单元,该换热单元也可称为热量回收换热器,这被认为是装置的第一步,其作用是为装置的第二步(过滤)提供 25°C 左右气体二氧化碳;为装置的第三步(精馏)提供 -20°C 左右的液体二氧化碳;后者是通过压缩机出口的压力和温度控制实现的。

[0075] 装置刚启动时,热量回收换热器不具备向第二步(过滤)提供 25°C 左右气态二氧化碳的能力。此时需汽化单元将液体二氧化碳汽化,并将其加热至 25°C 左右。进一步,为达到 25°C 左右的要求温度,需根据出口温度调节热值,控制汽化单元的热负荷。

[0076] 在一种优选的实施方式中,出汽化单元的二氧化碳气体的温度为 $24\sim 26.5^\circ\text{C}$,优选为 $25\sim 26^\circ\text{C}$ 。

[0077] 可以理解的是,出换热单元与出汽化单元的二氧化碳的温度和压力可以相同,其温度约在 25°C 左右,压力约在 $17\sim 18\text{bar}$;典型但非限制性的,温度可以为 24°C 、 24.2°C 、 24.5°C 、 24.6°C 、 24.8°C 、 25°C 、 25.2°C 、 25.5°C 、 25.6°C 、 25.8°C 、 26°C 或 26.5°C ;压力可以为 17bar 、 17.2bar 、 17.4bar 、 17.5bar 、 17.6bar 、 17.8bar 或 18bar 。

[0078] 在一种优选的实施方式中,所述过滤单元包括活性炭过滤器;

[0079] 和/或,所述干燥单元包括分子筛干燥器。

[0080] 应当理解的是,本发明对于上述换热单元、汽化单元、过滤单元、干燥单元等的具体结构形式没有特殊限制,采用本领域常用的结构形式即可。例如其中的过滤单元包括但不限于活性炭过滤器,干燥单元包括但不限于分子筛干燥器。

[0081] 离开汽化单元的气体二氧化碳依次通过活性炭过滤器和分子筛吸附器(分子筛干燥器)。其中,过滤是为了去除二氧化碳气体中重组分杂质,即比二氧化碳沸点高的杂质;例如 H_2S 、 SO_2 、 C_6H_6 、 PH_3 、 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 、 HCN 、 CH_3OH 和 NH_3 等组分均可由活性炭过滤去除。而分子筛吸附可去除二氧化碳中的微量 H_2O 。此外,活性炭过滤可在可更换的过滤塔中进行,而分子筛吸附则发生在干燥装置中,需要定期用热氮再生。

[0082] 优选地,出干燥单元的二氧化碳气体通过压缩机加压,将其压力从16~17.5bar加压至22~24bar,温度从25~26°C升温至34~36°C后,再进入换热单元中与液体二氧化碳原料进行热交换;

[0083] 优选地,换热单元将二氧化碳气体液化,并冷却至温度为-18.5~-21.5°C的液化二氧化碳,优选为-19~-21°C的液化二氧化碳;

[0084] 优选地,所述压缩机的出口连接管路和/或进口连接管路上设有钢瓶缓冲集装格,用于对气体压缩前后的缓冲,稳定压力。

[0085] 根据本发明,在干燥单元和换热单元之间还设置了容积式压缩机,容积式压缩机从干燥单元的出口吸取气体,并将其从16.5bar左右加压到23bar左右,以达到热回收热交换器的最大利用率。该装置包括由气瓶包和所有必要的内部分离器和热交换器组成的抽吸和排放缓冲罐,以便在热量回收交换器的进口处提供的所需的温度和压力(约23bar、35°C)。

[0086] 应当理解的是,本发明对于上述各节点的温度、压力等参数条件没有特殊限制,可以由本领域技术人员根据实际情况进行适宜的调控。典型但非限制性的,出干燥单元和/或进压缩机的气体二氧化碳的压力例如可以为16bar、16.2bar、16.5bar、16.6bar、16.8bar、17bar、17.2bar或17.5bar,出压缩机和/或进换热单元的气体二氧化碳的压力例如可以为22bar、22.2bar、22.5bar、22.6bar、22.8bar、23bar、23.2bar、23.5bar、23.8bar或24bar;出干燥单元和/或进压缩机的气体二氧化碳的温度例如可以为25°C、25.1°C、25.2°C、25.4°C、25.5°C、25.6°C、25.7°C、25.8°C、25.9°C或26°C,出压缩机和/或进换热单元的气体二氧化碳的温度例如可以为34°C、34.2°C、34.5°C、34.6°C、34.8°C、35°C、35.2°C、35.4°C、35.5°C、35.6°C、35.8°C或36°C。

[0087] 在换热单元中,从压缩机出来的气体二氧化碳与液体二氧化碳原料进行热交换,将二氧化碳气体液化,可进行热量回收,实现资源的充分利用。典型但非限制的,从换热单元出来的液化二氧化碳的温度-18.5~-21.5°C,优选为-19~-21°C,例如可以为-18.5°C、-18.8°C、-19°C、-19.2°C、-19.5°C、-19.8°C、-20°C、-20.2°C、-20.5°C、-21°C或-21.5°C。

[0088] 根据本发明中间贮罐可用于贮存高温、高压液体二氧化碳。从换热单元出来的液化二氧化碳被收集到中间贮罐中。

[0089] 在一种优选的实施方式中,所述中间贮罐内、进中间贮罐和/或出中间贮罐的液化二氧化碳的温度为-18.5~-21.5°C,优选为-19~-21°C;典型但非限制的,例如可以

为 -18.5°C 、 -18.8°C 、 -19°C 、 -19.2°C 、 -19.5°C 、 -19.8°C 、 -20°C 、 -20.2°C 、 -20.5°C 、 -21°C 或 -21.5°C 。

[0090] 优选地,所述中间贮罐内、进中间贮罐和/或出中间贮罐的液化二氧化碳压力为22~24bar,优选为22.5~23.5bar;典型但非限制的,例如可以为22bar、22.2bar、22.5bar、22.6bar、22.8bar、22.9bar、22.95bar、23bar、23.2bar、23.5bar、23.8bar或24bar。

[0091] 在一种优选的实施方式中,所述预冷单元包括第一预冷器和第二预冷器;该第一预冷器和第二预冷器也可称为第一预冷式热交换器和第二预冷式热交换器。

[0092] 优选地,出中间贮罐的液化二氧化碳与精馏塔排出的低温气体在第一预冷器中进行热交换;

[0093] 优选地,出第一预冷器的二氧化碳的温度为 $-20\sim-22^{\circ}\text{C}$,优选为 $-20.5\sim-21.5^{\circ}\text{C}$;典型但非限制的,例如可以为 -20°C 、 -20.2°C 、 -20.5°C 、 -20.8°C 、 -21°C 、 -21.2°C 、 -21.5°C 、 -21.8°C 或 -22°C 。

[0094] 优选地,出第一预冷器的二氧化碳与最终的电子级二氧化碳成品在第二预冷器中进行热交换;

[0095] 优选地,出第二预冷器的二氧化碳的温度为 $-36\sim-38^{\circ}\text{C}$,优选为 $-36.5\sim-37.5^{\circ}\text{C}$;典型但非限制的,例如可以为 -36°C 、 -36.2°C 、 -36.5°C 、 -36.8°C 、 -37°C 、 -37.2°C 、 -37.5°C 、 -37.8°C 或 -38°C 。

[0096] 优选地,出第二预冷器的二氧化碳与精馏塔内部填料层回流的二氧化碳在再沸器中进行热交换;

[0097] 优选地,出再沸器的二氧化碳的温度为 $-46\sim-48^{\circ}\text{C}$,优选为 $-46.5\sim-47.5^{\circ}\text{C}$;典型但非限制的,例如可以为 -46°C 、 -46.2°C 、 -46.5°C 、 -46.8°C 、 -47°C 、 -48.2°C 、 -48.5°C 、 -48.8°C 或 -49°C 。

[0098] 优选地,出再沸器的二氧化碳经过膨胀阀进入精馏塔内,液体二氧化碳在 $-49\sim-50.5^{\circ}\text{C}$ 温度,优选在 $-49.5\sim-50^{\circ}\text{C}$ 温度,更优选在 -49.7°C 下部分(略微)蒸发,并通过精馏塔内部填料层上方的液体分布器;

[0099] 液体二氧化碳经过精馏塔内部填料层再引入到再沸器内,使轻组分蒸发后获得电子级二氧化碳,获得的电子级二氧化碳收集于精馏塔塔釜;

[0100] 优选地,自精馏塔塔釜出来的电子级二氧化碳经过成品泵加压后,被输送至第二预冷器中进行换热,使得出第二预冷器的电子级二氧化碳的温度为 $-27.5\sim-29.5^{\circ}\text{C}$,压力为21~23bar,而后输送至电子级二氧化碳成品储罐中。典型但非限制的,出第二预冷器电子级二氧化碳的温度例如可以为 -27.5°C 、 -27.8°C 、 -28°C 、 -28.2°C 、 -28.5°C 、 -28.8°C 、 -29°C 或 -29.5°C ;压力例如可以为21bar、21.2bar、21.5bar、21.6bar、21.8bar、21.9bar、21.95bar、23bar、22.2bar、22.5bar、22.8bar或23bar。

[0101] 根据本发明,从中间贮罐出来的压力约为23bar,温度约为 -20°C 的液化二氧化碳原料依次流过:

[0102] 第一个预冷器,在该预冷器中二氧化碳通过精馏塔排出的低温气体(即释放的气体杂质)冷却至 -20.5°C 左右;

[0103] 第二个预冷器,在该预冷器中二氧化碳通过最终的电子级二氧化碳产品进一步冷却至 -37°C 左右;

[0104] 再沸器,通过再沸器热交换器之后,二氧化碳进一步冷却至 -47°C 左右。

[0105] 通过再沸器热交换器之后,再经膨胀阀进入精馏塔内,液态二氧化碳在压力约为 0.6MPa 、温度约为 -49.7°C 条件下略微蒸发,并通过精馏塔内部填料层之上的液体分配器。其中,进入精馏塔的二氧化碳的流量可以通过开启膨胀阀的程度来调整。液体二氧化碳经过精馏塔内部填料层而后再引入到再沸器。在经过精馏塔内部填料层时,液态的二氧化碳将接触到逆向流动的蒸汽。这些蒸汽来自于:

[0106] 再沸器热交换器内被重新煮沸的液态二氧化碳产生的蒸汽。该蒸汽主要由低于二氧化碳沸点的杂质组成,即 N_2 、 O_2 、 Ar 、 CO 、 NO 、 CH_4 等;以及精馏塔填料表面释放的蒸汽。

[0107] 精馏塔再沸器液体蒸发上升至塔顶的蒸汽、精馏塔填料层液体与上升的蒸汽逆流接触,进行相际传热传质后形成的蒸汽、中间贮罐液体经膨胀阀膨胀后气化的小部分蒸汽相结合,决定了塔顶上部引出气体的最终流量(低温排放气)。排放量约为 2.7 公斤/小时,通过第一个预冷器后连续排放到大气中。

[0108] 最终的液体电子级二氧化碳产品来自于再沸器热交换器,被收集在精馏塔塔釜,由成品泵连续抽出。成品泵将最终液体电子级二氧化碳产品返回到第二预冷器换热,在第二预冷器中换热后产品的温度约在 -28.8°C ,并在 21.95bar 左右的压力下进入最终的电子级二氧化碳成品储罐。

[0109] 由以上可以看出,本发明设置了多个热交换器,二氧化碳在工艺过程中,通过多个热交换器在各工艺节点进行热交换,实现了二氧化碳的冷却和升温,并达到了整个工艺过程的热平衡。其中的精馏塔冷源由经过多次热交换后获得的低温、高压液体二氧化碳,经过调节阀在精馏塔顶内,一部份液体闪蒸汽化获得。进而减少了制冷机组,充分实现了资源的利用,工艺热量利用合理,降低了运行能耗、运行成本以及投资费用,比传统的思路和工艺方法更有效,在节约资源和能源、环境保护等方面具有极大的社会效益。

[0110] 第二方面,在至少一个实施例中提供一种电子级二氧化碳的制备装置,包括原料储罐、换热单元、汽化单元、过滤单元、干燥单元、中间贮罐、预冷单元、再沸器、精馏塔和成品储罐;

[0111] 所述原料储罐的出口与换热单元的液体进口连接,所述换热单元的液体出口依次与汽化单元、过滤单元和干燥单元连接;

[0112] 所述干燥单元的出口与换热单元的气体进口连接,所述换热单元的液化出口依次与中间贮罐、预冷单元和再沸器连接,所述预冷单元和再沸器均与精馏塔连接,所述预冷单元还与成品储罐连接。

[0113] 本发明提供的电子级二氧化碳的制备装置可用于实现上述的电子级二氧化碳的制备工艺。该装置能够提高二氧化碳的纯度,同时降低了二氧化碳超纯化的成本,得到的产品纯度高、稳定性好,产品的纯度可达到 6N 以上,满足电子工业对于电子特气的需求。并且,装置设备结构合理,操控性能和安全性能可靠;减少了制冷机组,降低了运行成本和投资费用;实现了资源的充分利用,节约了大量的能源,能够降低能耗,易于推广应用。

[0114] 在一种优选的实施方式中,还包括压力稳定装置,所述压力稳定装置与所述原料储罐连接;

[0115] 优选地,所述压力稳定装置包括自增压盘管;

[0116] 优选地,所述过滤单元包括活性炭过滤器;

- [0117] 和/或,所述干燥单元包括分子筛干燥器;
- [0118] 优选地,所述干燥单元与所述换热单元之间设置有压缩机;
- [0119] 优选地,所述压缩机的出口连接管路和/或进口连接管路上设有钢瓶缓冲集装格。
- [0120] 在一种优选的实施方式中,所述预冷单元包括第一预冷器和第二预冷器;
- [0121] 优选地,所述第一预冷器设有与中间贮罐连接的第一进口、与精馏塔连接的第二进口、与第二预冷器连接的第一出口和与大气连通的第二出口;
- [0122] 优选地,所述第二出口的连接管路上设有第二汽化单元;
- [0123] 优选地,所述第二预冷器设有与第一预冷器连接的第一进口、与再沸器和/或精馏塔连接的第二进口、与成品储罐连接的第一出口和与再沸器连接的第二出口;
- [0124] 优选地,还包括成品泵,所述成品泵设置在再沸器和/或精馏塔与第二预冷器之间。
- [0125] 优选地,所述再沸器设置有多与精馏塔相连的进口、出口,以及与第二预冷器相连的进口。对于再沸器和精馏塔的进口、出口,本发明不作特殊限制,本领域技术人员可以根据上述工艺过程中物料的走向以及实际情况进行适宜的设置。
- [0126] 进一步地讲,本发明的装置中各单元的作用如下:
- [0127] 原料储罐:用于贮存原料二氧化碳,为精馏提供原料;
- [0128] 压力稳定装置(如自增压盘管):通过将液体二氧化碳蒸发,为二氧化碳原料储罐增压,以保持工艺压力稳定;
- [0129] 换热单元:完成液体二氧化碳原料与压缩机出口气体二氧化碳的热交换;
- [0130] 汽化单元(第一汽化单元):将液体二氧化碳原料汽化;
- [0131] 过滤单元:去除二氧化碳中的重组分杂质;
- [0132] 干燥单元:深度去除二氧化碳中的微量水分;
- [0133] 压缩机:为二氧化碳气体增压,使换热单元达到最大的利用率;
- [0134] 钢瓶缓冲集装格:对气体二氧化碳压缩前后缓冲,稳定压力;
- [0135] 中间贮罐:贮存高温、高压液体二氧化碳;
- [0136] 第一预冷器:完成从中间贮罐出来的高温、高压液体二氧化碳与精馏塔塔顶排出的低温气体的热交换;
- [0137] 第二预冷器:完成从第一预冷器出来的液体二氧化碳与精馏塔塔釜出来的经成品泵加压后的低温液体二氧化碳的热交换;
- [0138] 再沸器:完成从第二预冷器出来的液体二氧化碳与精馏塔釜液的热交换;
- [0139] 精馏塔:分离二氧化碳中的轻组分杂质;
- [0140] 第二汽化单元:使得从第一预冷器或从精馏塔塔顶排出的物料中的液体汽化;
- [0141] 成品泵:对精馏塔釜出来的液体二氧化碳产品加压;
- [0142] 成品储罐:用于贮存电子级二氧化碳产品。
- [0143] 需要说明的是,本发明的装置还设置有阀门、辅助管路或支管路等,例如在连接管路上设置截止阀、止回阀、球阀、调节阀、控制阀等,本发明对于各管路上的阀门种类和数量、辅助管路等不作特殊限制,可以由本领域技术人员根据实际情况进行选择设置。
- [0144] 应当理解的是,本发明的电子级二氧化碳的制备装置与前述的电子级二氧化碳的制备工艺是基于同一发明构思的,因而至少与前述的电子级二氧化碳的制备工艺具有相同

的优势,本发明在此不再赘述。

[0145] 下面结合具体实施例和附图,对本发明作进一步说明。

[0146] 实施例1

[0147] 如图1所示,本实施例提供一种电子级二氧化碳的制备装置,包括原料储罐1、自增压盘管2、换热单元3、第一汽化单元4、活性炭过滤器5、分子筛干燥器6、第一钢瓶缓冲集装格7、压缩机8、第二钢瓶缓冲集装格9、中间贮罐10、第一预冷器11、第二预冷器12、再沸器13、精馏塔14、第二汽化单元15、成品泵16和成品储罐17。

[0148] 各设备的连接关系如下:

[0149] 自增压盘管2与原料储罐1连接,原料储罐1的出口与换热单元3的液体进口连接,换热单元3的液体出口依次与第一汽化单元4、活性炭过滤器5和分子筛干燥器6连接;

[0150] 分子筛干燥器6的出口依次与第一钢瓶缓冲集装格7、压缩机8和第二钢瓶缓冲集装格9连接,第二钢瓶缓冲集装格9的出口与换热单元3的气体进口连接,换热单元3的液化出口与中间贮罐10连接;

[0151] 中间贮罐10的出口与第一预冷器11的第一进口连接,第一预冷器11的第一出口与第二预冷器12的第一进口连接,第一预冷器11的第二进口与精馏塔14塔顶出口连接,第一预冷器11的第二出口与第二汽化单元15连接;

[0152] 第二预冷器12的第二进口与成品泵16连接,第二预冷器12的第一出口与成品储罐17连接,第二预冷器12的第二出口与再沸器13的进口连接;再沸器13还设置有多个与精馏塔14相连的进口、出口。

[0153] 实施例2

[0154] 本实施例提供一种电子级二氧化碳的制备工艺,包括以下步骤:

[0155] 从原料储罐出来的液体二氧化碳原料经换热单元换热后进入汽化单元中,将液体二氧化碳汽化为二氧化碳气体;

[0156] 出汽化单元的二氧化碳气体进入过滤单元和干燥单元中进行过滤和干燥处理;

[0157] 出干燥单元的二氧化碳气体经压缩机加压后进入换热单元中,与低温液体二氧化碳原料进行热交换,将二氧化碳气体液化,而后进入中间贮罐;

[0158] 出中间贮罐的液化二氧化碳依次经过第一预冷器、第二预冷器和再沸器进行热交换,其中,在第一预冷器中,出中间贮罐的液化二氧化碳与精馏塔塔顶排出的低温气体进行热交换;在第二预冷器中,出第一预冷器的二氧化碳与最终的电子级二氧化碳成品进行热交换;在再沸器中,出第二预冷器的二氧化碳与精馏塔内部填料层回流的二氧化碳进行热交换;

[0159] 出再沸器的二氧化碳经过膨胀阀进入精馏塔内,液体二氧化碳在 -49.7°C 温度下略微蒸发,并通过精馏塔内部填料层上方的液体分布器。其中,进入精馏塔的二氧化碳的流量可以通过开启膨胀阀的程度来调整。液体二氧化碳经过精馏塔内部填料层而后再引入到再沸器,使轻组分蒸发后获得电子级二氧化碳,获得的电子级二氧化碳收集于精馏塔塔釜。在经过精馏塔内部填料层时,液态的二氧化碳将接触到逆向流动的蒸汽。这些蒸汽来自于:

[0160] 再沸器热交换器内被重新煮沸的液态二氧化碳产生的蒸汽。该蒸汽主要由低于二氧化碳沸点的杂质组成,即 N_2 、 O_2 、Ar、CO、NO、 CH_4 等;以及精馏塔填料表面释放的蒸汽。

[0161] 精馏塔再沸器液体蒸发上升至塔顶的蒸汽、精馏塔填料层液体与上升的蒸汽逆流

接触,进行相际传热传质后形成的蒸汽、中间贮罐液体经膨胀阀膨胀后气化的小部分蒸汽相结合,决定了塔顶上部引出气体的最终流量(低温排放气)。排放量约为2.7公斤/小时,通过第一个预冷器后连续排放到大气中。

[0162] 最终的液体电子级二氧化碳产品来自于再沸器,被收集在精馏塔塔釜,由成品泵连续抽出。成品泵将最终液体电子级二氧化碳产品返回到第二预冷器换热,在第二预冷器中换热后进入最终的电子级二氧化碳成品储罐中。

[0163] 工艺过程中,重要节点参数条件如表1所示。

[0164] 表1工艺中重要节点参数条件

[0165]

节点/参数	相态	温度(°C)	压力(bar)
出原料储罐的CO ₂	液体	-21.5 ~ -22.5	18 ~ 20
出换热单元和汽化单元的CO ₂	气体	25 ~ 26	17 ~ 18
出干燥单元的CO ₂	气体	25 ~ 26	16 ~ 17
出压缩机的CO ₂	气体	34.5 ~ 35.5	22.5 ~ 23.5
出换热单元和中间贮罐的CO ₂	液体	-19.5 ~ -20.5	22.5 ~ 23.5
出第一预冷器的CO ₂	液体	-20.5 ~ -21.5	22.5 ~ 23.5
出第二预冷器的CO ₂	液体	-36.5 ~ -37.5	22.5 ~ 23.5
出再沸器的CO ₂	液体	-46.5 ~ -47.5	22.5 ~ 23.5
进入成品储罐的电子级CO ₂	液体	-28 ~ -29	21.5 ~ 22.5

[0166] 本实施例所采用的原料以及通过实施例制备工艺净化的产品纯度检测结果如表2所示。检测方法是按照《电子工业用气体二氧化碳》(GB/T23938-2009)规定的方法进行检测。

[0167] 表2原料二氧化碳和产品二氧化碳纯度检测结果

[0168]

名称	原料二氧化碳	产品二氧化碳
CO ₂ (体积分数/10 ⁻²)	≥99.9	≥99.9999
H ₂ (体积分数/10 ⁻⁶)	≤2.0	≤0.1
总烃 THC (CH ₄ 计) (体积分数/10 ⁻⁶)	≤50.0	≤0.1
N ₂ (体积分数/10 ⁻⁶)	≤10.0	≤0.5
O ₂ +Ar (体积分数/10 ⁻⁶)	≤30.0	≤0.1
CO (体积分数/10 ⁻⁶)	≤10.0	≤0.1
H ₂ O (体积分数/10 ⁻⁶)	≤20.0	≤0.1

[0169] 从表2中可以看出,经本发明的方法纯化后的二氧化碳,其中的杂质N₂、O₂、H₂、CO、CH₄、H₂O等含量明显下降,极大的提高了二氧化碳的纯度,完全满足电子级二氧化碳的生产需要。

[0170] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽

管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

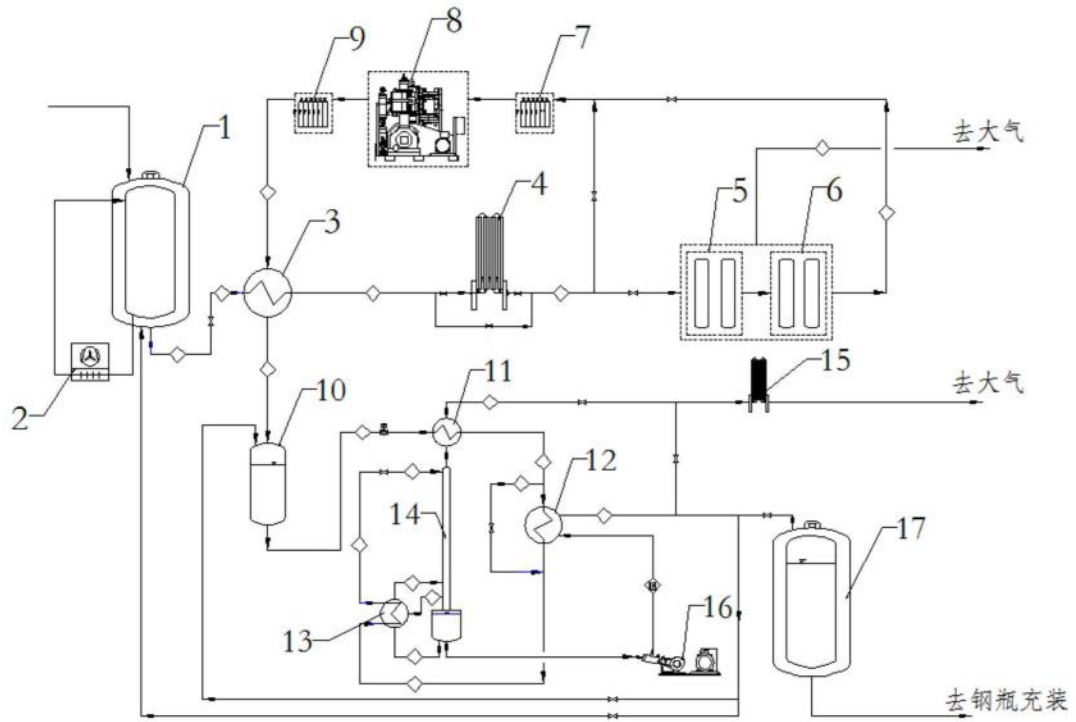


图1