



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：200918155

(43) 公開日：中華民國98(2009)年5月1日

(21) 申請案號：097140217

(22) 申請日：中華民國97(2008)年10月20日

(51) Int. Cl. : **B01D53/75 (2006.01)**

C01B23/00 (2006.01)

(30) 優先權主張：2007/10/23

美國

11/877,258

(71) 申請人：氣體產品及化學品股份公司 AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.
美國

(72) 發明人：威斯特 安里馬黎 歐特 WEIST, ANNEMARIE OTT；舒茲迪 錫安 雷蒙查
SUCHDEO, SHYAM RAMCHAND；福托保洛斯 傑克 FOTOPOULOS, JAKE

(72) 代理人：陳展俊；林聖富

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 42 頁

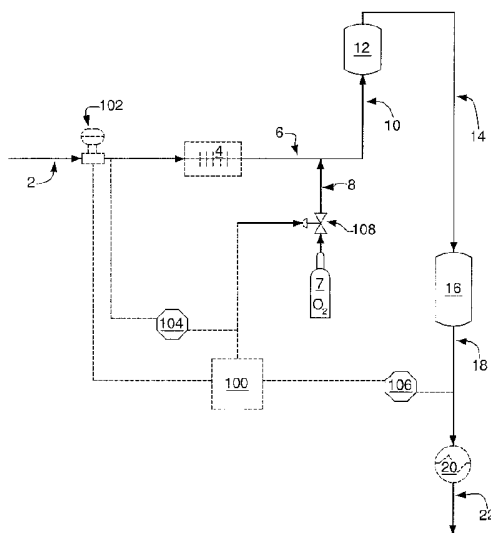
(54) 名稱

使用吸氣劑床的線上再生之稀有氣體的純化方法

PURIFICATION OF NOBLE GASES USING ONLINE REGENERATION OF GETTER BEDS

(57) 摘要

本發明涉及使用吸氣劑床的線上再生的稀有氣體的純化。一種用於回收和純化被少量的氫氣和/或其他吸氣劑可燃物污染的稀有氣體物流的方法。一種方法包括將稀有氣體物流氣體分為第一和第二稀有氣體物流。第一稀有氣體物流被送到含第二金屬吸氣劑的床，其包括氧化態的金屬吸氣劑，其中氫氣被燃燒。氧氣被添加到第二稀有氣體物流並且使該物流通過催化單元，其中氫氣被燃燒並且隨後通過與第二床並聯操作的第一金屬吸氣劑床，其中金屬吸氣劑被轉化為其氧化物形式。當在任何床中檢測到洩漏時，將第一和第二稀有氣體物流的流動分別改線至另一床。



2：氫氣物流

4：預熱器

6：管線

7：罐

8：管線

10：管線

12：催化單元

14：管線

16：金屬吸氣劑床

18：物流

20：熱交換器

22：管線

100：控制單元

102：流量計

104：分析儀

106：分析儀

108：閥



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：200918155

(43) 公開日：中華民國98(2009)年5月1日

(21) 申請案號：097140217

(22) 申請日：中華民國97(2008)年10月20日

(51) Int. Cl. : **B01D53/75 (2006.01)**

C01B23/00 (2006.01)

(30) 優先權主張：2007/10/23

美國

11/877,258

(71) 申請人：氣體產品及化學品股份公司 AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.
美國

(72) 發明人：威斯特 安里馬黎 歐特 WEIST, ANNEMARIE OTT；舒茲迪 錫安 雷蒙查
SUCHDEO, SHYAM RAMCHAND；福托保洛斯 傑克 FOTOPOULOS, JAKE

(72) 代理人：陳展俊；林聖富

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 42 頁

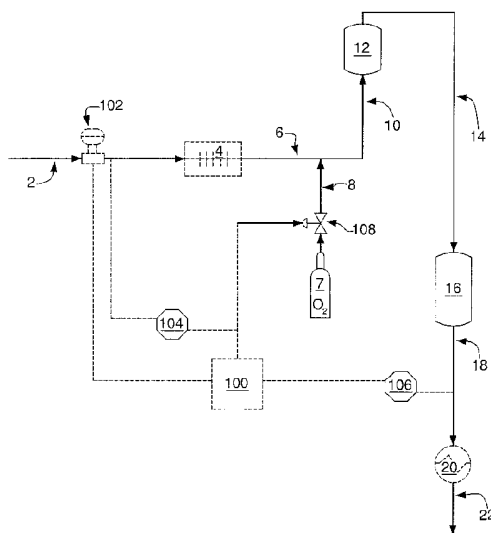
(54) 名稱

使用吸氣劑床的線上再生之稀有氣體的純化方法

PURIFICATION OF NOBLE GASES USING ONLINE REGENERATION OF GETTER BEDS

(57) 摘要

本發明涉及使用吸氣劑床的線上再生的稀有氣體的純化。一種用於回收和純化被少量的氫氣和/或其他吸氣劑可燃物污染的稀有氣體物流的方法。一種方法包括將稀有氣體物流氣體分為第一和第二稀有氣體物流。第一稀有氣體物流被送到含第二金屬吸氣劑的床，其包括氧化態的金屬吸氣劑，其中氫氣被燃燒。氧氣被添加到第二稀有氣體物流並且使該物流通過催化單元，其中氫氣被燃燒並且隨後通過與第二床並聯操作的第一金屬吸氣劑床，其中金屬吸氣劑被轉化為其氧化物形式。當在任何床中檢測到洩漏時，將第一和第二稀有氣體物流的流動分別改線至另一床。



2：氫氣物流

4：預熱器

6：管線

7：罐

8：管線

10：管線

12：催化單元

14：管線

16：金屬吸氣劑床

18：物流

20：熱交換器

22：管線

100：控制單元

102：流量計

104：分析儀

106：分析儀

108：閥

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及使用吸氣劑床的線上再生的稀有氣體的純化。

【先前技術】

稀有氣體常常用於粉末金屬噴霧和電漿中以及需要化學惰性氣體覆蓋和吹掃的製程中。當用於這些製程時，它們常常受到痕量級的污染物或雜質如氫氣、氧氣和一氧化碳的污染。這些污染物和雜質在稀有氣體中的存在，在沒有處理的情況下，通常妨礙其在所述製程中的再次使用。

稀有氣體是相當昂貴的並且因此已經開發了若干系統來從各種製程中回收氣體並且在被為再次使用而再循環之前從其中除去痕量的污染物和雜質。氫氣是用於惰性氣體製程中的主要稀有氣體，並且因為使用大量的氫氣，導致相應的其使用的高成本，已經開發了若干系統來從氫氣物流中除去雜質。

與從製程物流中進行稀有氣體(特別是氫氣)的回收和純化的不同方法有關的代表性的專利和文章包括：

US 4,816,237 公開了從矽爐中回收氫氣物流並且隨後純化氫氣，其具有作為許多污染物之一的氫氣。

US 4,983,194 公開了一種用於從空分單元回收氫氣的方法。

US 6,113,869 公開了一種用於純化氫氣物流的方法，所述氫氣物流包含水、CO、CO₂、氫氣和其他這類廢物物

流的常見雜質。

US 6,123,909 公開了一種使用催化劑在多步驟製程中純化氫氣的方法。

US 6,531,105 公開了一種用於處理以非滲透物的形式從膜分離製程中回收的氫氣物流的方法。

US 2005/0025678 公開了一種用於處理氫氣物流的方法，所述氫氣物流可以從高溫爐中獲得來生產矽晶片。

【發明內容】

本發明涉及一種用於包括稀有氣體的氣體物流的純化的方法，所述包括稀有氣體的氣體物流可被稱為稀有氣體物流或含稀有氣體的氣體物流。稀有氣體物流包括污染物，如，氫氣和任選地其他可燃的或還原性的污染物。純化是指這種方法能夠提供一種稀有氣體物流，其中稀有氣體物流中的至少一種吸氣劑可燃物 (getter combustible) 的組成 (composition) 將被降低到小於 30 ppm，或小於 15 ppm，或小於 1 ppm。

本發明提供了一種用於含稀有氣體的氣體的純化方法，其包括以下步驟：(a) 在用於將吸氣劑可燃物轉化為燃燒產物 (例如 H_2O 和 CO_2) 的條件下，使包括不可接受數量的至少一種吸氣劑可燃物的第一稀有氣體物流通過包括金屬吸氣劑氧化物的第一金屬吸氣劑床，由此形成第一流出物物流，其實質上沒有所述至少一種吸氣劑可燃物並且其中所述金屬吸氣劑被轉化為還原態；(b) 使第二稀有氣體物

流通過催化單元並且進行所述至少一種吸氣劑可燃物的催化燃燒，由此形成氧化物流，所述氧化物流實質上沒有吸氣劑可燃物並且包括未反應的氧氣；(c)使在步驟(b)中形成的氧化物流通過包含還原態的金屬吸氣劑的第二金屬吸氣劑床，並且在用於形成金屬吸氣劑氧化物的條件下，由此形成第二流出物物流，其實質上沒有氧氣並且實質上沒有吸氣劑可燃物；和，(d)切換所述第一稀有氣體物流和所述氧化物流的流動，由此在步驟(b)中形成的氧化物流流向第一金屬吸氣劑床並且所述第一稀有氣體物流流向第二金屬吸氣劑床。

本發明進一步提供了一種用於受不可接受數量的氫氣和任選的可燃污染物污染的稀有氣體物流的純化方法，其包括：(a)將含氧氣的物流引入含還原態的金屬吸氣劑的金屬吸氣劑床，從而形成金屬吸氣劑氧化物；(b)將稀有氣體物流引入步驟(a)中使用的金屬吸氣劑床，其形成金屬吸氣劑氧化物並且將所述稀有氣體物流中的氫氣轉化為水，由此形成實質上沒有氫氣和氧氣的流出物物流；(c)在步驟(a)中形成所述金屬吸氣劑氧化物後，終止將含氧氣的物流(steam)引入金屬吸氣劑床的步驟，以便在步驟(b)中保持實質上沒有氫氣和氧氣的流出物物流的形成；(d)繼續在步驟(b)中將所述稀有氣體物流引入所述金屬吸氣劑床，以便還原金屬吸氣劑氧化物；和，(e)重複所述步驟(a)至(d)以便進行所述稀有氣體物流的連續的回收和純化。

本發明進一步提供了一種用於具有不可接受數量的至

少一種吸氣劑可燃物的稀有氣體物流的純化方法，其包括：(a)在催化單元中進行所述吸氣劑可燃物的催化燃燒，由此形成氧化物流，所述氧化物流實質上沒有吸氣劑可燃物並且包括未反應的氧氣；(b)使在步驟(a)中形成的氧化物流通過包含還原態的金屬吸氣劑的金屬吸氣劑床，並且在用於形成金屬吸氣劑氧化物的條件下，而形成流出物物流，其實質上沒有所述氧氣和所述吸氣劑可燃物；(c)在所述流出物物流中的氧氣從所述金屬吸氣劑床中大量洩漏前，終止所述催化單元中的催化燃燒，以便形成來自所述金屬吸氣劑床的流出物物流，其實質上沒有吸氣劑可燃物和氧氣；(d)將含有不可接受數量的吸氣劑可燃物的稀有氣體物流引入所述金屬吸氣劑床；和，(e)從所述金屬吸氣劑床中回收稀有氣體產物，其已經通過步驟(a)至(d)中所述的方法形成。

與用於稀有氣體物流純化方法有關的另一實施方案涉及以下步驟：

(a) 在用於將氫氣轉化為燃燒副產物的條件下使稀有氣體物流通過含金屬吸氣劑氧化物的金屬吸氣劑床並且形成沒有氫氣的流出物物流；

(b) 在用於保持所述金屬吸氣劑氧化物存在的條件下，將氧氣添加到金屬吸氣劑床；和，

(c) 在所述流出物物流中若存在氧氣洩漏的話(should there be an oxygen breakthrough presence in said effluent stream)，終止將氧氣引入金屬吸氣劑床的步驟。

在另一實施方案中，將催化單元添加到上述第一實施方案以便允許在金屬吸氣劑床中未通過金屬吸氣劑氧化物燃燒的雜質的燃燒。當在金屬吸氣劑床的上游添加時，燃燒單元能夠更常規的操作金屬吸氣劑床，這允許金屬吸氣劑床處於還原方式中或者氧化方式中，並非同時兩者。

在另一實施方案中，被氫氣、和任選地其他可燃或還原性的雜質污染的稀有氣體物流在這樣的裝置中純化，所述裝置包括催化單元和以交替的氧化和還原方式操作的多金屬吸氣劑床系統。在這個實施方案中，稀有氣體進料物流(稱為 F_{total})被分為第一物流(稱為 F_r)和第二稀有氣體物流($F_{total}-F_r$)。稱為 F_r 的第一稀有氣體物流被送往以還原方式操作的含金屬吸氣劑氧化物的第一金屬吸氣劑床，其中金屬吸氣劑氧化物被還原並且氫氣和一些還原性雜質被氧化。氧氣被添加到第二稀有氣體物流或催化單元，其中氫氣和被催化的可燃的污染物被燃燒。來自催化單元的所得的氧化物流(F_0)包含過量的氧氣並且使其通過以氧化方式操作的第二金屬吸氣劑床，即其中的金屬吸氣劑由還原態轉化為氧化態。當在來自第一或第二金屬吸氣劑床中的任何一個的流出物物流中檢測到氫氣或氧氣的洩漏時，將物流流動改線或切換，使得 F_r 流向第二金屬吸氣劑床並且使含過量的氧氣的氧化物流(F_0)流向第一金屬吸氣劑床。

使用如所述的本發明的純化方法可以獲得顯著的益處並且這些可以包括以下中的一種或多種：

消除了需要採取金屬吸氣劑床的離線再生，因此允許

稀有氣體(如氫氣)的連續純化和生產，同時通過消除對冷卻和對離線床的加熱的需要而節約了能量。

消除了對額外的公用工程(如用於排空的氮氣或用於離線床的再生的載體氣體)的需要；和，

消除了對使用稀有氣體以便在返回線上之前從金屬吸氣劑床中排空再生氣體的需要。

【實施方式】

為便於對本發明的理解，其涉及純化稀有氣體物流，例如被氫氣污染的氫氣，用於最終的再次使用，參考附圖。應當理解的是，雖然氫氣物流是實施例中待純化的氣體物流，所述方法可以應用於任何種類的氣體(例如，其他惰性氣體如氮氣)物流的純化。

為便於對本文中所述的純化方法的理解，限定了兩類還原性的或污染物雜質。第一類的還原性的污染物或雜質定義為“吸氣劑可燃物”。吸氣劑可燃物是指這類的還原性的雜質，其通過金屬吸氣劑氧化物，被燃燒，即，被轉化為其氧化物形式。氫氣和一氧化碳是受污染的稀有氣體物流中存在的吸氣劑可燃物的主要的實例。第二類的還原性的雜質被稱為“被催化的可燃物”。被催化的可燃物被定義為還原性的雜質，其在氧氣和催化劑的存在下被轉化為燃燒副產物。根據定義，被催化的可燃物包括全部吸氣劑可燃物，如氫氣和 CO，以及一些烴，例如，甲烷，乙烷，乙炔，和可燃的有機物。於是根據定義在“吸氣劑可燃物”和

“被催化的可燃物”之間的區別在於全部吸氣劑可燃物被金屬吸氣劑氧化物氧化，然而在操作溫度下許多被催化的可燃物，如甲烷、輕質烴和有機物沒有被這樣的金屬吸氣劑氧化物所氧化。術語污染物和雜質在本文中可互換地使用並且是指相同的東西。

當用於描述本發明方法時，術語“純化”是指一種用於除去進料到所述方法中的進料氣體物流中存在的至少一種污染物中的至少一些的方法，以便生產具有較少的存在於產物氣體物流中的那種污染物的產物氣體物流。當用於描述來自純化方法的產物氣體物流時，術語“純化(後)的”是指相比於其中至少一種污染物通過所述方法除去的、進料到所述方法中的進料物流，產物氣體物流具有較少的至少一種污染物。術語“污染物”和“雜質”將可互換地使用。

術語“可接受的數量”用於描述雜質的數量，這種數量在來自本發明方法的“純化後的”稀有氣體物流中能夠被容許。可接受的數量的雜質將取決於純化後的稀有氣體物流的下游用途。在一些應用中，僅僅 1 或 2ppm(百萬分之)或更小的一或多種類型的污染物，例如，氧氣或氫氣，可能被容許(例如一些電子應用)，然而，對於其他應用，10 ppm(百萬分之)或更小，或 15 ppm 或更小可能被容許(例如熱等靜壓(HIP-ing)，用於金屬加工操作)，對於其他應用來說，在純化後的或產物稀有氣體物流中小於 20 ppm，或小於 30 ppm，或小於 50 ppm，或小於 100 ppm 的一或多種類型的污染物可能被容許。

術語“實質上沒有”可用於描述由本發明方法產生的產物或純化後的稀有氣體物流中的污染物的數量。實質上沒有與以上所限定的術語可接受的數量有關。對於一些應用來說，實質上沒有是指存在於純化後的或產物稀有氣體物流中的僅僅 1 或 2 ppm (百萬分之)或更小的至少一種或多種或者全部類型的污染物，或 10 ppm (百萬分之)或更小，或 15 ppm 或更小，或 20 ppm 或更小，或 30 ppm 或更小，或 50 ppm 或更小，或 100 ppm 或更小的至少一種或多種或者全部類型的污染物。無論是一種還是多於一種類型的污染物或雜質被正測量出，術語污染物和雜質將被使用。

實際的“洩漏時間”是，在待純化的稀有氣體物流的流動從第一金屬吸氣劑床切換到第二金屬吸氣劑床後，或者當使用單個吸氣劑床時終止氧氣流到催化單元後，離開該(第二)金屬吸氣劑床的該稀有氣體物流中的氧氣或氫氣(或其他雜質)在離開那個金屬吸氣劑床的那個稀有氣體物流中被分析儀檢測到所花費的時間。在產物純化後的氣體物流中純化方法可以容許的，洩漏的量，即離開至少一個金屬吸氣劑床的產物或流出物物流中的雜質的量，是多少洩漏可以被產物純化後的稀有氣體物流的下游用途所容許的和在下游使用前混合在一起多少產物純化後的稀有氣體物流的函數。例如，如果收集產物純化後的稀有氣體物流並且將其保持在罐中，並且大部分的產物純化後的稀有氣體物流包含小於 1 ppm 的污染物，但是，對於一部分的產物收集時間，即，對於恰好洩漏時間，在洩漏時的產物純化

後的稀有氣體物流包含 30 ppm 的污染物，於是，當收集並混合時，全部產物稀有氣體物流可以包含小於 5 ppm 的污染物。在下游再次使用中在產物純化後的稀有氣體物流中的污染物的可接受的數量可以是 10 ppm，在產物稀有氣體物流被收集、混合後其是令人滿意的，儘管對於洩漏時間的產物稀有氣體物流中的污染物超過該可接受的數量。

術語“大量洩漏(substantial breakthrough)”被用來指這樣的洩漏的量，如果未被檢出，其將導致在產物純化後的氣體物流中存在一種或多種污染物，其高於對於一或多種類型的污染物的可接受的數量。

術語“稀有氣體”或“稀有氣體物流”是包括主要地稀有氣體和一種或多種污染物的氣體物流。其可以被稱為“包括稀有氣體的氣體物流”或者“(包)含稀有氣體的氣體物流”等等。

不定冠詞“a”和“an”，如本文中使用的，當用於說明書和權利要求中所述的本發明的實施方案中的任何特徵時，是指一或多。使用“a”和“an”不局限於單個特徵的意思，除非這種限制被具體指出。在單數或複數名詞或名詞短語前的定冠詞“the”表示一或多的特定說明的特徵並且可以具有單個或多個的內涵，這取決於其中使用它的上下文。形容詞“任何”是指無論什麼數量的不加區別地一個、一些或全部。在第一實體和第二實體之間放置的術語“和/或”是指(1)第一實體、(2)第二實體和(3)第一實體和第二實體中的一種。

A. 催化單元和一個金屬吸氣劑床

參考圖 1，控制系統(未標記)，其包括控制單元 100，其可以是可編程邏輯控制器(PLC)、電腦等等，流量計 102，用於確定吸氣劑可燃物和被催化的可燃物含量的分析儀 104 和 106，和用於含氧氣的氣體供給 7 的控制閥 108。建立控制系統從而便於實質上自動控制純化方法。控制單元 100 具有從流量計 102 和分析儀 104 和 106 接收資訊的能力，並且基於控制單元 100 中的編程，從而與控制閥 108 通訊並且引起控制閥 108 的調節。分析儀、閥等之間的通訊用電或者通過射頻等來發生。在純化方法中，稀有氣體物流，例如氫氣物流，包括吸氣劑可燃物，通常氫氣，和/或 CO 和任選地被催化的可燃物，包括摻雜劑，和氧氣，如可能存在於來自高溫金屬或矽爐中的流出物的，並且受其污染，是從這樣的爐或其他上游製程中捕獲的並且通過管線 2 輸送到本發明的純化方法。在一些實施方案中，在稀有氣體物流 2 中，作為吸氣劑可燃物的氫氣的濃度通常為 200-700 ppm，但通常其可以為 50-1000 ppm，而在稀有氣體物流中，其他吸氣劑可燃物，例如 CO 和被催化的可燃物如甲烷及其他輕質有機物的水準，可以為 0-1000 ppm。在大多數應用中，在可以再次使用污染的氫氣或其他稀有氣體物流之前，吸氣劑雜質，以及氧氣，應當被除去，以便其總雜質水準低於 30 ppm，優選地低於 5 ppm 並且有時如前所述的更低(的值)。可以使用這種純化方法以便提供氧氣或氫氣水準小於 30 ppm，優選地小於 5 ppm 的稀有

氣體物流。在所述方法中，優選地，待被所述方法除去的全部雜質被除去至(或低於)預先選定的水準。

稀有氣體物流例如氫氣物流 2 通過流量計 102，由(一或多個)分析儀 104 分析吸氣劑可燃物和被催化的可燃物的組成(典型地，分析局限於確定物流中的 H_2 ，CO，總烴化合物(THC)和氧氣的量)。已知流動速率和組成，人們可以估算或者控制單元可以確定金屬吸氣劑的氧化和還原之間的操作順序。在分析之後，使氫氣物流通過預熱器 4，其中氫氣物流的溫度被升高到操作溫度，其通常是 $200^{\circ}F-500^{\circ}F$ ，或者至 $450^{\circ}F$ 。從預熱器 4，其通過管線 6 來輸送，其中它與化學計量的過量的氧氣混合，基於分析儀 104 所測量的吸氣劑可燃物和被催化的可燃物的數量。通過管線 8 從罐 7 引入(例如輸入或注入)管線 6 中的污染的稀有氣體物流的氧氣的數量由閥 108 來控制，所述閥 108 通過來自控制單元 100 的信號來操作。氫氣和氧氣的這種混合物然後通過管線 10 被送到催化單元 12。在未示出的上述方法的變化中，氧氣可以直接注入催化單元 12，而不是注入管線 6 或者注入催化單元 12 和管線 6 兩者和/或在流量計 102 後並且在預熱器 4 前氧氣可以注入管線 2。

通過罐 7 輸送到所述方法的氧氣優選地是含高純度氧氣的氣體，其純度大於 99%。然而，如果含氧氣的氣體中的“雜質”是氫氣並且待純化的物流是氫氣，可以使用較低純度的含氧氣的氣體。或者，在氧氣中可以容許其他雜質：如果本發明方法的下游是額外的純化步驟，其中含氧氣的

氣體中的雜質將容易地被除去；如果本發明方法可以容許雜質；或者如果純化後的物流的下游用途可以容許存在於氧氣物流中的雜質，其可以終結(end up)於所得的純化後的稀有氣體物流，例如，氧氣供給源中存在的氮氣。

催化單元 12 包含金屬催化劑，其能夠將被催化的可燃物轉化為它們的氧化物形式。鉑或鈀或兩者的混合物，在氧化鋁載體上攜帶，可以被用作催化劑。在催化單元 12 中，被催化的可燃物，在氧氣存在下，並且在催化條件下，被轉化為水和二氧化碳。通常，催化單元 12 在約 200-250°C 的溫度下操作。

來自催化單元 12 的管線 14 中的流出物物流沒有或實質上沒有被催化的可燃物，其包括吸氣劑可燃物，如氫氣，CO，和煙。然而，來自催化單元 12 的管線 14 中的流出物物流包含未反應的氧氣並且有必要從流出物物流中除去氧氣。通過使氧化物流與處於其還原態的金屬吸氣劑接觸來進行除氧。更具體地說，通過管線 14 將來自催化單元 12 的氧化物流輸送到金屬吸氣劑床 16，後者包含金屬吸氣劑。當流出物物流通過金屬吸氣劑床 16 時，金屬吸氣劑被轉化成其氧化物形式，而所述方法物流耗盡了其過量的氧氣。

金屬吸氣劑便於純化方法，其中在其金屬氧化物形式中，其能夠釋放氧氣給吸氣劑可燃物如氫氣(形成水)和 CO(形成二氧化碳)，並且在其還原態中，其從物流中除去氧氣，例如，從自催化單元 12 離開的氧化流出物物流中。

金屬吸氣劑的實例是銅吸氣劑材料如 BASF R3-11，其包括在氧化鋁載體上的 30%銅。其是用於處理氫氣物流的有用的金屬吸氣劑。金屬吸氣劑的其他實例包括金屬氧化物，MnO 和 NiO。

當金屬吸氣劑變成完全被氧化的時候，在管線 18 中將存在氧氣洩漏，除非中止流動。在該時刻，並且優選地略微在大量氧氣洩漏前，或者在氧氣的量高於離開本發明方法的稀有氣體物流(還稱為產物純化後的稀有氣體物流或純化後的稀有氣體物流等等)的可接受的數量之前，管線 8 中的至催化單元 12 的氧氣流動被終止並且因此催化單元 12 中的被催化的可燃物的燃燒被終止。由於催化單元 12 中的被催化的可燃物的燃燒的終止，吸氣劑可燃物的除去從催化單元 12 移動到金屬吸氣劑床 16。由於氧氣從金屬吸氣劑氧化物中釋放並且金屬吸氣劑變成完全被還原，如果不重新開始催化單元 12 之前或入催化單元 12 的氧氣的流動，那麼將存在自金屬吸氣劑床 16 的吸氣劑可燃物的最終洩漏。

在圖 1 實施方案中，在金屬吸氣劑床中的催化單元與金屬吸氣劑的結合允許使用簡單的控制系統來連續純化稀有氣體物流。

為防止由大量吸氣劑可燃物或氧氣洩漏所引起的產物污染，來自金屬吸氣劑床 16 的管線 18 中的產物氣體物流由分析儀 106 分析吸氣劑可燃物，典型地氫氣和氧氣。取決於最終的氫氣純度要求，分析樣品可以來自如管線 18 中

所示的金屬吸氣劑床流出物或者其可以位於金屬吸氣劑床 16 中的任一點處。如果分析儀 106 的取樣點在金屬吸氣劑床之中(未示)，任選地接近金屬吸氣劑床出口，其例如可以是在距出口 1/4 金屬吸氣劑床長度的位置(未示)，那麼，在被分析儀檢測污染物(處於過高數量)後，在從床洩漏前，可以存在著足夠可得的床長度以便將大多數的，如果不是全部的話，金屬吸氣劑床和管線 14 中的吸氣劑可燃物氧化。如果存在洩漏，即，在物流 18 中存在至少一種雜質令人不滿意的水準，如由分析儀 106 所檢測的，或者如果洩漏即將發生(當從床內部接收氣體樣品的分析儀檢測到一種或多種的雜質處於高於製程所允許的數量時)，控制單元 100 調節通過閥 108 的氧氣流量從而在催化單元 12 中開始或終止可催化的可燃物轉化成其氧化物形式(通過另加的氧氣)並且開始或終止金屬吸氣劑床 16 的氧化或還原，視情況而定。當含氧氣的氣體被引入催化單元(或者引入到進入催化單元的稀有氣體物流)，如果不通過控制系統對所述方法進行進一步調節的話，即，如果不終止氧氣流動的話，氧氣將最終洩漏出金屬吸氣劑床 16。當含氧氣的氣體未被引入催化單元(或者未被引入到進入催化單元的稀有氣體物流)，如果不通過控制系統對所述方法進行進一步調節的話，即，如果不打開氧氣流動的話，氫氣將最終洩漏出金屬吸氣劑床 16。

在圖 1 所示的實施方案中，純化後的或較潔淨的產物含氫氣的物流在熱交換器 20 中被冷卻並且通過管線 22 輸

送用於進一步的純化步驟(未示)或再次使用。

在純化稀有氣體物流，如氫氣中使用催化單元和金屬吸氣劑的結合的益處在於，其允許除去還原性的雜質、氫氣和一氧化碳，和在一些情況中，大百分比的被催化的可燃物如煙。即使不是全部的煙被轉化為二氧化碳，通過使用裝置的結合(而實現的)煙和有機雜質的水準降低對於氫氣再循環來說可能是足夠的。除氫氣和一氧化碳減少之外，產物稀有氣體物流，例如氫氣，實質上沒有氧氣。 CO_2 、 H_2O 和大部分的剩餘煙(HC)可以在隨後的吸附系統中被除去，如果期望的話。

B. 一個金屬吸氣劑床

在本發明的另一實施方案中，有可能通過省略或停用(deactivating)催化單元 12 來使用圖 1 中所述方法的更簡化的變體。然而，最終產物物流將包含更多的還原性的雜質，例如，在金屬吸氣劑床 16 中未被金屬吸氣劑氧化的煙。當催化單元 12 從操作中除去的時候，操作員(one)交替地將氧氣流動切換到接通位置，此時金屬吸氣劑處於其還原態，和關閉狀態，此時金屬吸氣劑處於其氧化態。在金屬吸氣劑床 16 的初始部分中，於是，金屬吸氣劑可以正在經受順次的還原和氧化，其中過量的氧氣通過金屬吸氣劑床並且在金屬吸氣劑床中將平衡的(the balance of)金屬吸氣劑氧化至其氧化形式。優選地，恰好在氧氣在金屬吸氣劑床中洩漏之前，終止至金屬吸氣劑床的氧氣流動。純化稀有氣體物流的這種備選方法，雖然在設備要求方面提供了簡

化，但是更難以操作，因為金屬吸氣劑的表觀(apparent)的同時還原和氧化。

C. 催化單元和兩個金屬吸氣劑床

在純化方法的另一實施方案中，並且如圖 2 中所描述的，在淨化系統中處理氫氣物流，所述淨化系統包括至少一個催化單元和多個並聯操作的金屬吸氣劑床。金屬吸氣劑床的並聯操作，是指在給定的時間點處，多於一個的床是線上的並且加工流程是非順序的方式。通過以待述方式進行操作，有可能在多於一個金屬吸氣劑床中以連續生產的形式進行操作，而不需為再生而使任何床離線。

為便於對這種實施方案的理解，參考圖 2，其包括一個催化單元和兩個金屬吸氣劑床。

類似於圖 1 中所示的實施方案，控制系統(未標記)包括至少一個控制單元 300，至少一個流量計，如所示，流量計 302、304，至少一個控制閥，如所示，控制閥 306、318、320、322、324 和 327，和任選的取樣管線 312、314 和 316 和至少一個分析儀 310，其可以是如圖 1 中所示的一個或多個分析儀。在本發明的其他實施方案中，控制系統包括至少一個控制單元，至少一個流量計，和至少一個分析儀和任選地至少一個控制閥以便提供這樣的控制系統，其能夠自動地回應於所述方法中的變數中的至少一些的变化，如流動速率的变化，稀有氣體物流組成的变化，洩漏或其他的方法變數。在其他實施方案中，控制系統包

括至少一個控制單元和下述中的至少一個或多個：流量計和/或分析儀和/或閥，以任何組合的方式，只要控制系統能夠檢測並且回應於方法變數的變化。

含氫氣的進料物流(稱為 F_{total})，其是被吸氣劑可燃物如氫氣並且通常地被催化的可燃物污染的，通過管線 202 而被引入到純化方法中，其中它通過流量計 302 並且通過分析儀 310 經由取樣管線 312 來分析組成。在一個實施方案中，流動速率 F_{total} (由流量計 302 確定)和氫氣物流的組成分析被通訊至控制單元 300，並且使用那種資訊，控制單元 300 可以確定含氫氣的氣體物流的部分($F_{total}-F_r$)以便指向催化劑單元和含氫氣的氣體物流的部分 F_r 以便指向吸氣劑床之一。控制閥 306 可以自動地被調節，經由從控制單元 300 至閥 306 的通訊，從而提供那些部分。另外或者備選地，可以通過控制單元 300 來計算金屬吸氣劑床的氧氣需要和週期時間的近似值，並且那種資訊可用於通過控制單元對控制閥 327、320、322、318、306 和 324 的控制來控制所述方法。

物流 202 被分成兩個物流，形成物流 204 和 212，雖然備選地，進料物流(被污染的含氫氣的氣體物流)可以通過兩個或更多進料管線而引入到所述方法中，這取決於設計偏好。物流 204(其在本文中被稱為物流 F_r)的流動速率是通過流量計 304 來測量的並且經由控制單元 300 通過閥 306 來控制速率。在預熱器 206 中加熱物流 204 至操作溫度並且經由管線 208 送至金屬吸氣劑床 210a 或 210b。 F_r 至金屬

吸氣劑床之一的流動方向是分別通過打開和關閉，或者關閉和打開閥 318 或 320 來控制的。

物流 212，具有被稱為 $F_{total}-F_r$ 的流動速率，在預熱器 214 中被加熱，並且將 O_2 從氧氣源頭(未示)經由管線 218 添加到管線 216。經由管線 218 而引入管線 216 的期望的氧氣流動速率(F_{O_2})是進行被催化的可燃物的燃燒和線上再生期間將金屬吸氣劑轉化成其氧化物形式所需的那種數量。那種數量是由等式 1 中所述的關係來確定的：

等式 1

$$F_{O_2} = (F_{total}-F_r)(1/2 X_{H_2} + 1/2 X_{CO} + nX_{THC}) + F_r (1/2 X_{H_2} + 1/2 X_{CO} + n'X_{OGC}) - F_{total} * X_{O_2}$$

其中，*是指乘以， F_{O_2} 是指經由管線 218 輸送至管線 216 的 O_2 的摩爾流動速率， X_{H_2} 是指在物流 $F_{total}-F_r$ 和 F_r 中 H_2 的摩爾濃度， X_{CO} 是指在物流 $F_{total}-F_r$ 和 F_r 中的 CO 的摩爾濃度， X_{THC} 是指在物流 $F_{total}-F_r$ 中的煙的摩爾濃度，和 X_{OGC} 是指在物流 F_r 中除 H_2 和 CO 以外的吸氣劑可燃物的摩爾濃度。因數 n 和 n' 被選擇用來分別提供總煙和其他吸氣劑可燃物的平衡的燃燒等式。要注意的是所輸送的氧氣的總量是化學計量過量的(相對於 $F_{total}-F_r$ 中的可燃物來說)，過量達 $(1/2 X_{H_2} + 1/2 X_{CO} + n'X_{OGC} - X_{O_2}) * F_r$ 其中 X_{O_2} 是指已經存在於進料物流 F_r 中的 O_2 的摩爾濃度， F_{total} 、 F_r 和 $(F_{total}-F_r)$ 分別是管線 202、204 和 212 中的氣體物流的流動速率。

實質上，根據等式 1，將氧氣(經由含氧氣的氣體)添加到所述方法，其數量提供了用於氧化物流 F_{total} 中的全部吸氣劑可燃物並且使輸送至催化單元 222 的被催化的可燃物燃燒所需要的大約化學計量的數量。本發明的實施方案提供了添加如等式 1 所確定的 O_2 的實質上化學計量的數量，或者添加 O_2 的化學計量數量的正或負 15%、或者正或負 10% 或者更小。

在氧氣管線 218 上提供的控制閥 327 是控制系統的一部分，並且在控制單元 300 使用來自流量計和分析儀的輸入計算等式 1 (或等式 1 的一部分)後，通過從控制單元至那個控制閥 327 的通訊來控制的。

具有附加的氧氣的預熱的氫氣物流經由管線 220 通到催化單元 222，其中被催化的可燃物被轉化成其氧化物形式。如圖 1 實施方案中的，為了進行被催化的可燃物如 H_2 、CO 和煙的轉化，通常在催化單元 222 中使用金屬催化劑，例如 Pd 或 Pd/氧化鋁。如果操作員根據等式 1 的關係對所述方法進行操作，離開催化單元 222 的管線 224 中的氧化物流 F_0 將包含氧氣，其相對於物流 F_r 中的吸氣劑可燃物是實質上化學計量數量的。

現在包括未反應的氧氣的氧化物流 224 被送到處於其還原態中的金屬吸氣劑床。通過打開或關閉閥 322 或 324 來控制流動方向。如圖 2 所示，閥 322 是打開的並且閥 324 是關閉的。在所選擇的床中，氧化物流 224 中的未反應的氧氣將金屬吸氣劑床中所含的金屬吸氣劑氧化，當所述物

流從中通過時。假設在初始循環中，第二金屬吸氣劑床 210b 處於其還原形式中，閥 324 關閉並且閥 322 打開，使得流向床 210b (如所示)，其中金屬吸氣劑被 F_0 中的未反應的氧氣氧化。

包含流動 F_r 的管線 204，如前所述，在預熱器 206 中被預熱。預熱溫度通常小於 250°C ，或者至 $150\text{-}200^\circ\text{C}$ 的溫度。預熱的物流被送到第一金屬吸氣劑床 210a，其處於其金屬氧化物形式。通過使用閥 318 和 320 來引導流動。假設在第一次初始循環中，金屬吸氣劑床 210a 處於其氧化物形式，任何吸氣劑可燃物，如 H_2 ，在金屬吸氣劑氧化物存在下被氧化而形成 H_2O 並且所述物流中的任何 CO 被氧化成 CO_2 。在這個步驟中，金屬吸氣劑床中的金屬氧化物被還原為金屬。

離開金屬吸氣劑床 210b 和 210a 的物流 228 和 230 分別沒有或者實質上沒有吸氣劑可燃物氫氣、一氧化碳和氧氣，這意味著所述方法提供了“純化的”含氫氣的物流，具有其中那些雜質的可接受水準。數量為 $F_r X_{cc}$ 的被催化的可燃物，其中 X_{cc} 是被催化的可燃物的摩爾濃度，將存在於物流 230 中，因為，如所述的，它們沒有被金屬吸氣劑轉化成相應的氧化物。在混合器 232 中，物流 228 和物流 230 被混合在一起，並且經由管線 234 輸送到後冷卻器 236，其中氣體典型地被冷卻至約 40°C 。從後冷卻器 236，冷卻的物流，如果期望的話，可以經由管線 238 被輸送到另外的任選的下游的純化步驟和系統(未示)如吸附系統，

其中可以除去氧化產物如 H_2O 、 CO_2 和剩餘的 THC。吸附系統還可以被設計用於從氫氣物流中除去其他雜質如氮氣。

下游的純化吸附系統，如果期望的話，可以是變壓吸附系統(PSA)，變溫吸附系統(TSA)，熱增強的 PSA 或者真空變壓吸附系統(VSA)。吸附系統可以具有兩個或更多個吸附床並且所述床可以具有一層或多層的吸附劑以便除去各種剩餘的雜質。

最終，在圖 2 中所述的純化方法的給定循環中，從催化容器 222 中接收氧化物流的金屬吸氣劑床中的金屬吸氣劑將變成被氧化的並且接收 F_r 流動的金屬吸氣劑床將被還原。在此刻，至床 210a 和 210b 的物流 208 和 224 被切換並且改線。通過關閉閥 318 和打開閥 320，物流 F_r 將流動到金屬吸氣劑床 210b。相應地，閥 322 將被關閉並且閥 324 將被打開。管線 224 中的氧化物流 F_0 現將直接流到金屬吸氣劑床 210a 並且將金屬吸氣劑床 210a 中的金屬吸氣劑氧化。通過以這種方式操作，在不使得金屬吸氣劑床 210a 或 210b 停工的情況下線上再生金屬吸氣劑床可以被實現，同時實現了氫氣產物(其是一個或多個純化的氫氣物流)的連續生產。

為了保持產品純度，控制單元 300 應當在吸氣劑可燃物或氧氣從金屬吸氣劑床 210a 或者 210b 中洩漏或者大量洩漏前，使得物流 F_r 和 F_0 改線到其他金屬吸氣劑床。洩漏可以由來自位於流出物管線 228 和 230 中的取樣管線 314

和 316 的分析儀 310 進行檢測，或者，如果期望的話，雖然未示出，(所述分析儀)來自位於金屬吸氣劑床 210b 和 210a 中的取樣點，如結合圖 1 所述的。例如，如果在通過床流動的方向中將取樣點(未示)放置在距金屬吸氣劑床 210a 和 210b 的入口約 3/4 的床總長度處，那麼當氧氣或吸氣劑可燃物的洩漏被一個或兩個分析儀檢測出並且控制單元使得合適的閥打開和關閉來引導 F_r 和 F_0 到相反的床時，在金屬吸氣劑床的剩餘 1/4 長度中將存在著充足的金屬吸氣劑存貨(inventory)以便處理在流過所述床和換向閥(閥 318 和 322 或者閥 320 和 324)下游的氣體物流中的剩餘的吸氣劑可燃物或氧氣，來防止不可接受的水準的污染物到達管線 228 和 230 中的產物稀有氣體物流。吸氣劑床中的最佳的取樣位置可以基於分析儀的檢測下限和產物稀有氣體物流的目標最後純度來確定。

D. 控制床的線上再生

在理想系統中，其中使用兩個具有相同的體積、長度、直徑和其中金屬吸氣劑的性能特徵的金屬吸氣劑床，並且添加到系統中的氧氣流量， F_{O_2} ，恰好等於使吸氣劑可燃物和催化可燃物的某一級分燃燒所需的化學計量數量，於是，在氫氣穿透接收 F_r 的床的同時，氧氣將穿透接收 F_0 的床。在這種理想的系統中，在任何給定的時間，在兩個吸氣劑床之間存在有總床長度的氧化的金屬。在循環開始時，總長度是正要接收 F_r 流量的床的長度。隨著進料步驟

發展，接收 F_r 的床的被氧化的長度降低，接收 F_0 的床的被氧化的長度增加，兩者速率相同，在兩個床中保持了金屬束縛氧(metal bound oxygen)的恒定存貨(inventory)。

操作中，然而，基於離散時間對進料物流進行組份分析。離散取樣，不恰當的校準，閥故障及其他干擾可能導致太少或太多的氧氣被注入到系統中。失衡的氧氣計量加入的徵兆是在床洩漏時間方面的差異。在第一個實例中，相比於等式 1 的規定，更多的氧氣被計量加入到系統中，在接收 F_r 的床被完全還原前，引起接收 F_0 流量的床洩漏氧氣。結果，在兩個床內的存貨(inventory)中束縛氧(bound oxygen)的總長度等於一個床長度以上。最後，在洩漏時，系統中的被氧化的部分的總長度將等於接收 F_0 的床的總長度和接收 F_r 的床(在(另一床中的 O_2)洩漏時其未被還原完)的長度的一部分，其通常將是未知的(這一長度可以進行估算，如果在床中在中間距離處進行氣體樣品採取和分析的話)。為了將系統中的總被氧化的床長度降低到一個床長度的期望水準，必須採取降低氧氣流量 F_{O_2} 。

在一種控制方法中，將通過接收 F_0 的床的洩漏時間和接收 F_r 的床的洩漏時間的比值來調節流量 F_{O_2} 。被調節的 F_{O_2} 流量在等式 2 中給出：

$$\text{等式 2: } F_{O_2(n+1)} = F_{O_2(n)} * t_{F_0(n)} / t_{F_r(n)}$$

這裏， $F_{O_2(n+1)}$ 是循環 $n+1$ 的氧氣流量， $F_{O_2(n)}$ 是循環 n

(恰好 $n+1$ 以前的循環)的氧氣流量， t_{F_0} 是接收氧化流量 F_0 的床的洩漏時間， t_{F_r} 是接收還原流量 F_r 的床的洩漏時間，兩者均指循環 n 。在實踐中，然而，對於洩漏來說，僅僅第一床的洩漏時間可以被知道，因此當第一床洩漏時通常切換床。對於調節氧氣流量的實際的選擇是通過監控床中那些位置的氣體物流的組成，使用床中的中間距離的洩漏時間。如果使用在中間距離的洩漏時間，距床的頂端(或底部)的相同距離必須用於兩個床，除非控制單元程式的編寫考慮到監控設備的不同位置。此外，優選地，床是相同尺寸的，具有相同的金屬吸氣劑材料，等等，但是在本發明方法中可以使用不同的金屬吸氣劑床，並且可以編寫控制單元的程式以便在吸氣劑床和其他設備件之間考慮到那些區別來調節物流的路徑。此外，應當使用距床的底部顯示出接收 F_0 的床中的氧氣洩漏和接收 F_r 的床中的氫氣洩漏的第一取樣點。

在這第一個實例中，其中接收 F_0 的床首先洩漏，洩漏時間的比值， $t_{F_0(n)}/t_{F_r(n)}$ 小於 1 (less than unity) 並且 F_{O_2} 被還原。在第二個實例中，其中在接收 F_0 的床被氧氣穿透前，接收 F_r 的床被氫氣穿透，洩漏時間的比值大於 1 (greater than unity)，導致下一個循環的 F_{O_2} 的增加。

另一控制方法將是通過實際的洩漏時間與由流量和分析測量值計算的理論的洩漏時間的比值來降低 F_{O_2} 。實際的洩漏時間是，在金屬吸氣劑床之間切換流動後(或者對於單個床實施方案，終止氧氣流到催化單元後)，離開該金屬吸

氣劑床的該稀有氣體物流中的氧氣或氫氣(或其他雜質)在那個稀有氣體物流中被分析儀檢測到所花費的時間。理論的洩漏時間，其對於接收 F_0 的床和接收 F_r 的流動是相同的，由以下等式 3 給出；

等式 3：

$$t_{theo(n)} = C_c / \left(\frac{1}{2t_{bt(n)}} \sum_{t_i=0}^{t_i=t_{bt(n)}} (x_{H_{2i}} + x_{COi})(t_i - t_{i-1})F_{ri} \right)$$

等式 3 中所用的變數在表 1 中給出。如果接收 F_0 的床首先洩漏，那麼氧氣流量應當降低達這樣的比例：

$$\text{等式 4a: } F_{O2(n+1)} = t_{bt(n)} / t_{theo(n)} * F_{O2(n)}$$

如果接收 F_r 的床首先洩漏，那麼氧氣流量比值應當增加達：

$$\text{等式 4b: } F_{O2(n+1)} = t_{theo(n)} / t_{bt(n)} * F_{O2(n)}$$

表 1

| | 描述 | 典型的度量單位 | 等式 2, 單位 |
|---------------|-------------------------------------|---------|----------------|
| X_{H_2i} | 在測量時間 t_i 進料中的氫氣的體積(摩爾)濃度 | ppmv | 摩爾 H_2 /摩爾進料 |
| X_{COi} | 在測量時間 t_i 進料中的 CO 的體積(摩爾)濃度 | ppmv | 摩爾 CO/摩爾進料 |
| t_i | 當進行第 i 次測量時的時間 | 秒 | 秒 |
| $t_{bi(n)}$ | 在循環 n 中(H_2 或 O_2)第一次的洩漏的時間 | 秒 | 秒 |
| F_{ri} | 在時間 t_i 旁路通過催化單元的進料的流量 | Scfh | 摩爾/秒 |
| Cc | 在操作溫度和壓力一種金屬吸氣劑的 O_2 容量 | | 摩爾 O_2 |
| $T_{theo(n)}$ | 循環 n 的理論洩漏時間 | | 秒 |

可以在循環開始時進行上述實例中的氧氣流量調節，其恰好在物流改線或者在金屬吸氣劑床之間切換後開始。如果在床的中間部分中存在有用於監控氫氣和氧氣的取樣點，在循環期間通過控制閥 327 可以進行流量調節以便調節氧氣存貨(inventory)。

在使用多於一個吸氣劑床(可能存在多於兩個的情況，如果期望的話)的實施方案中，上述實施方案中的第二吸氣劑床將另外的控制變數提供給一個吸氣劑床的實施方

案。將流量分開， F_r 至 $F_{total}-F_r$ 可以通過控制閥 306 來調節，以便滿足另外的操作限制，如最小氧氣濃度(對於催化單元 222)，最大氧氣濃度(金屬吸氣劑床 210a 和 210b)和最高溫度限制(對於有效的催化劑和吸氣劑操作來說)。控制多少被污染的氫氣進料的流量在 F_r 和 $(F_{total}-F_r)$ 之間的分配還可以容許系統處理進料中更大濃度的吸氣劑可燃物。如果需要的话，附加的金屬吸氣劑床、和流量控制和/或進料儲存槽可以被提供以便處理本發明方法的被污染的氫氣進料的不均勻的流量。

在多床系統中相應的金屬吸氣劑床的順次的氧化和還原使得實質上連續純化了稀有氣體物流，而不需使金屬吸氣劑床離線。

本發明方法的獨立組成部分全部是市售可得的或者可以由本領域普通技術人員來建造。

參考特定的實施方案已經描述了本發明。其他的實施方案對於本領域普通技術人員來說是顯而易見的並且在申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是從含吸氣劑可燃物的製程物流中單金屬吸氣劑床純化稀有氣體的流程圖。

圖 2 是使用並聯操作的金屬吸氣劑床從含吸氣劑可燃物的製程物流中純化氫氣的流程圖。

【主要元件符號說明】

2..氫氣物流；4、206、214..預熱器；6、8、10、14、22、
202、208、216、218、220、224、234、238、312、314、
316..管線；7..罐；12、222..催化單元；
16、210a、210b..金屬吸氣劑床；
18、204、212、228、230..物流；20..熱交換器；
100、300..控制單元；102、302、304..流量計；
104、106、310..分析儀；108..閥；232..混合器；
236..冷卻器；306、318、320、322、324、327..控制閥

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97140217

※申請日：97.10.20

※IPC 分類：B01D 53/75(2006.01)
C01B 23/10

一、發明名稱：(中文/英文)

使用吸氣劑床的線上再生之稀有氣體的純化方法

PURIFICATION OF NOBLE GASES USING ONLINE REGENERATION
OF GETTER BEDS

二、中文發明摘要：

本發明涉及使用吸氣劑床的線上再生的稀有氣體的純化。一種用於回收和純化被少量的氫氣和/或其他吸氣劑可燃物污染的稀有氣體物流的方法。一種方法包括將稀有氣體物流氣體分為第一和第二稀有氣體物流。第一稀有氣體物流被送到含第二金屬吸氣劑的床，其包括氧化態的金屬吸氣劑，其中氫氣被燃燒。氧氣被添加到第二稀有氣體物流並且使該物流通過催化單元，其中氫氣被燃燒並且隨後通過與第二床並聯操作的第一金屬吸氣劑床，其中金屬吸氣劑被轉化為其氧化物形式。當在任何床中檢測到洩漏時，將第一和第二稀有氣體物流的流動分別改線至另一床。

三、英文發明摘要：

Processes for the recovery and purification of noble gas stream contaminated with small amounts of hydrogen and/or other getter combustibles. One process involves dividing the noble gas stream gas into a first and second noble gas streams. The first noble gas

stream is sent to a second metal getter containing a bed comprised of a metal getter in an oxidized state wherein the hydrogen is combusted. Oxygen is added to the second noble gas stream and the stream is passed through a catalytic unit wherein the hydrogen is combusted and then through a first metal getter bed operating in parallel with a second bed wherein the metal getter is converted to its oxide form. When breakthrough is detected in either bed, the flows of the first and second noble gas streams are rerouted to the other beds, respectively.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於含稀有氣體的氣體的純化方法，其包括以下步驟：

(a) 在用於將吸氣劑可燃物轉化為燃燒產物的條件下，使包括不可接受數量的至少一種吸氣劑可燃物的第一稀有氣體物流通過包括金屬吸氣劑氧化物的第一金屬吸氣劑床，由此形成第一流出物物流，其實質上沒有所述至少一種吸氣劑可燃物並且其中所述金屬吸氣劑被轉化為還原態；

(b) 使第二稀有氣體物流通過催化單元並且進行所述至少一種吸氣劑可燃物的催化燃燒，由此形成氧化物流，所述氧化物流實質上沒有吸氣劑可燃物並且包括未反應的氧氣；

(c) 在用於形成金屬吸氣劑氧化物的條件下使在步驟(b)中形成的氧化物流通過包含還原態的金屬吸氣劑的第二金屬吸氣劑床，由此形成第二流出物物流，其實質上沒有氧氣並且實質上沒有吸氣劑可燃物；和，

(d) 切換所述第一稀有氣體物流和所述氧化物流的流動，由此在步驟(b)中形成的氧化物流流向第一金屬吸氣劑床並且所述第一稀有氣體物流流向第二金屬吸氣劑床。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其進一步包括以下步驟：

(e) 切換所述第一稀有氣體物流和所述氧化物流的流

動，由此，在步驟(b)中形成的氧化物流流向第二金屬吸氣劑床，所述第一稀有氣體物流流向第一金屬吸氣劑床；

(f) 收集來自所述第一和第二吸氣劑床的流出物物流；

(g) 重複步驟(d)-(f)。

3. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該稀有氣體物流包括氫氣。

4. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該金屬吸氣劑床包括銅。

5. 如申請專利範圍第1項的方法，其進一步包括以下步驟：在步驟(b)之前或期間將一定流速的氧氣引入第二稀有氣體物流。

6. 如申請專利範圍第5項的方法，其進一步包括以下步驟：

使用等式1，計算通過所述引入步驟之用於引入的氧氣的摩爾流動速率(F_{O_2})：

等式1

$$F_{O_2} = (F_{total} - F_r)(1/2 X_{H_2} + 1/2 X_{CO} + nX_{THC}) + F_r (1/2 X_{H_2} + 1/2 X_{CO} + n'X_{OGC}) - F_{total} * X_{O_2}$$

其中 F_{O_2} 是指 O_2 的摩爾流動速率， F_{total} 是指通過將第

一和第二稀有氣體物流相加而計算的至所述方法的總稀有氣體進料速率，

F_r 是指所述第一稀有氣體物流流動速率，

$F_{total}-F_r$ 是指第二稀有氣體物流流動速率，

X_{H_2} 是指，分別地，物流 $(F_{total}-F_r)$ 和 F_r 中 H_2 的摩爾濃度，

X_{CO} 是指物流 $F_{total}-F_r$ 和 F_r 的 CO 的摩爾濃度，

X_{THC} 是指在物流 $F_{total}-F_r$ 中的煙的摩爾濃度，

n 和 n' 是用於提供平衡等式的因數，

X_{OGC} 是指除 H_2 和 CO 以外的吸氣劑可燃物的摩爾濃度，

並隨後在所述引入步驟期間，將正或負 15% 的所述 F_{O_2} 注入所述第二稀有氣體物流。

7. 如申請專利範圍第 5 項的方法，其在所述切換階段 (d) 之前進一步包括以下步驟：分析來自所述第一或第二金屬吸氣劑床的所述流出物物流中的至少一個的所述吸氣劑可燃物或所述氧氣的實際洩漏。

8. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其進一步包括在所述引入步驟中，基於金屬吸氣劑床中的至少一個的實際的洩漏時間控制氧氣流動速率的步驟。

9. 如申請專利範圍第 5 項的方法，其進一步包括在

所述引入步驟中，基於實際與理論洩漏時間的比值控制至所述系統的氧氣流動速率的步驟。

10. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中在來自所述第一金屬吸氣劑床或所述第二金屬吸氣劑床的第一或第二流出物物流中的至少一個中的吸氣劑可燃物或氧氣的實際洩漏前，進行所述切換步驟(d)。

11. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中在來自所述第一金屬吸氣劑床或所述第二金屬吸氣劑床的第一或第二流出物物流中的至少一個中的吸氣劑可燃物或氧氣的洩漏後立即進行步驟(d)中的所述切換。

12. 如申請專利範圍第 1 項的方法，進一步包括以下步驟：

在所述切換步驟前，分析所述第一或第二金屬吸氣劑床中的至少一個中的所述氣體物流中的至少一個的所述吸氣劑可燃物或所述氧的即將發生的洩漏，並且在來自所述第一或所述第二金屬吸氣劑床的所述第一或第二流出物物流中的至少一個中的吸氣劑可燃物或氧氣的所述洩漏前，進行所述切換步驟。

13. 一種用於受不可接受數量的氫氣和任選的可燃污染物污染的稀有氣體物流的純化方法，其包括：

(a) 將含氧氣的物流引入含還原態的金屬吸氣劑的金屬吸氣劑床，從而形成金屬吸氣劑氧化物；

(b) 將稀有氣體物流引入步驟(a)中使用的金屬吸氣劑床，其形成金屬吸氣劑氧化物並且將所述稀有氣體物流中的氫氣轉化為水，由此形成實質上沒有氫氣和氧氣的流出物物流；

(c) 在步驟(a)中形成所述金屬吸氣劑氧化物後，終止將含氧氣的物流引入金屬吸氣劑床的步驟，以便在步驟(b)中保持實質上沒有氫氣和氧氣的流出物物流的形成；

(d) 繼續在步驟(b)中將所述稀有氣體物流引入所述金屬吸氣劑床，以便還原金屬吸氣劑氧化物；和，

(e) 重複所述步驟(a)至(d)以便進行所述稀有氣體物流的連續的回收和純化。

14. 如申請專利範圍第 13 項的方法，其中該稀有氣體物流包括氫氣。

15. 如申請專利範圍第 14 項的方法，其中所述金屬吸氣劑床包括銅。

16. 一種用於具有不可接受數量的至少一種吸氣劑可燃物的稀有氣體物流的純化方法，其包括：

(a) 在催化單元中進行所述吸氣劑可燃物的催化燃燒，由此形成氧化物流，所述氧化物流實質上沒有吸氣劑

可燃物並且包括未反應的氧氣；

(b) 使在步驟(a)中形成的氧化物流通過包含還原態的金屬吸氣劑的金屬吸氣劑床，並且在用於形成金屬吸氣劑氧化物的條件下，而形成流出物物流，其實質上沒有所述氧氣和所述吸氣劑可燃物；

(c) 在所述流出物物流中的氧氣從所述金屬吸氣劑床中大量洩漏前，終止所述催化單元中的催化燃燒，以便形成來自所述金屬吸氣劑床的流出物物流，其實質上沒有吸氣劑可燃物和氧氣；

(d) 將含有不可接受數量的吸氣劑可燃物的稀有氣體物流引入所述金屬吸氣劑床；和，

(e) 從所述金屬吸氣劑床中回收稀有氣體產物，其已經通過步驟(a)至(d)中所述的方法形成。

17. 如申請專利範圍第 16 項的方法，其中該金屬吸氣劑包括銅。

18. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該催化單元中的催化劑包括 Pd 或 Pt。

19. 如申請專利範圍第 18 項的方法，其中至少一個吸氣劑可燃物是氫氣。

20. 如申請專利範圍第 19 項的方法，其進一步包括以

下步驟：

(f) 在來自所述金屬吸氣劑床的所述稀有氣體產物物流中的所述吸氣劑可燃物的大量洩漏前，繼續步驟(d)；

(g) 從所述金屬吸氣劑床中回收稀有氣體產物；和

(h) 重複步驟(a)-(g)來進行所述稀有氣體物流的連續純化和回收。

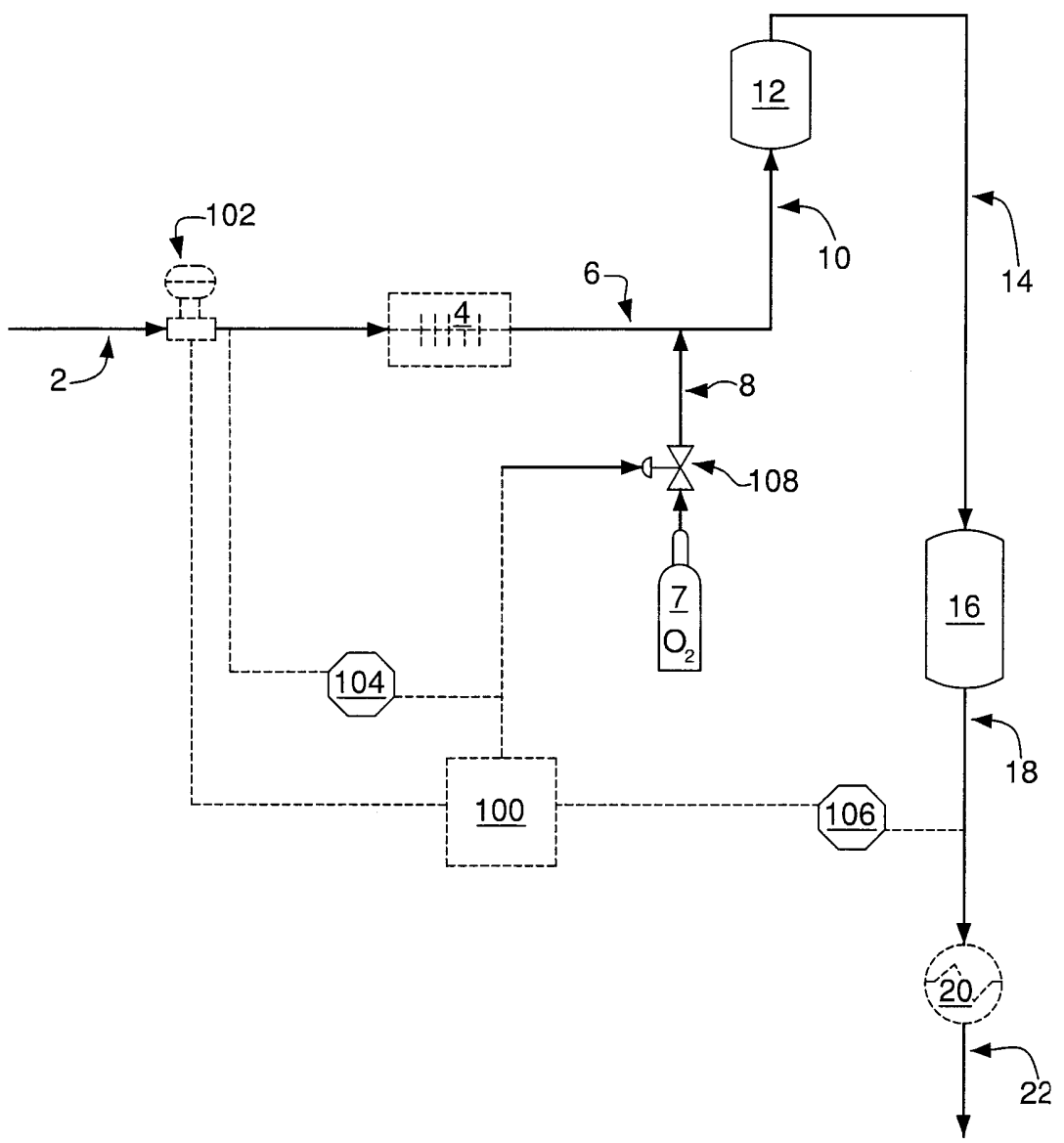


圖 1

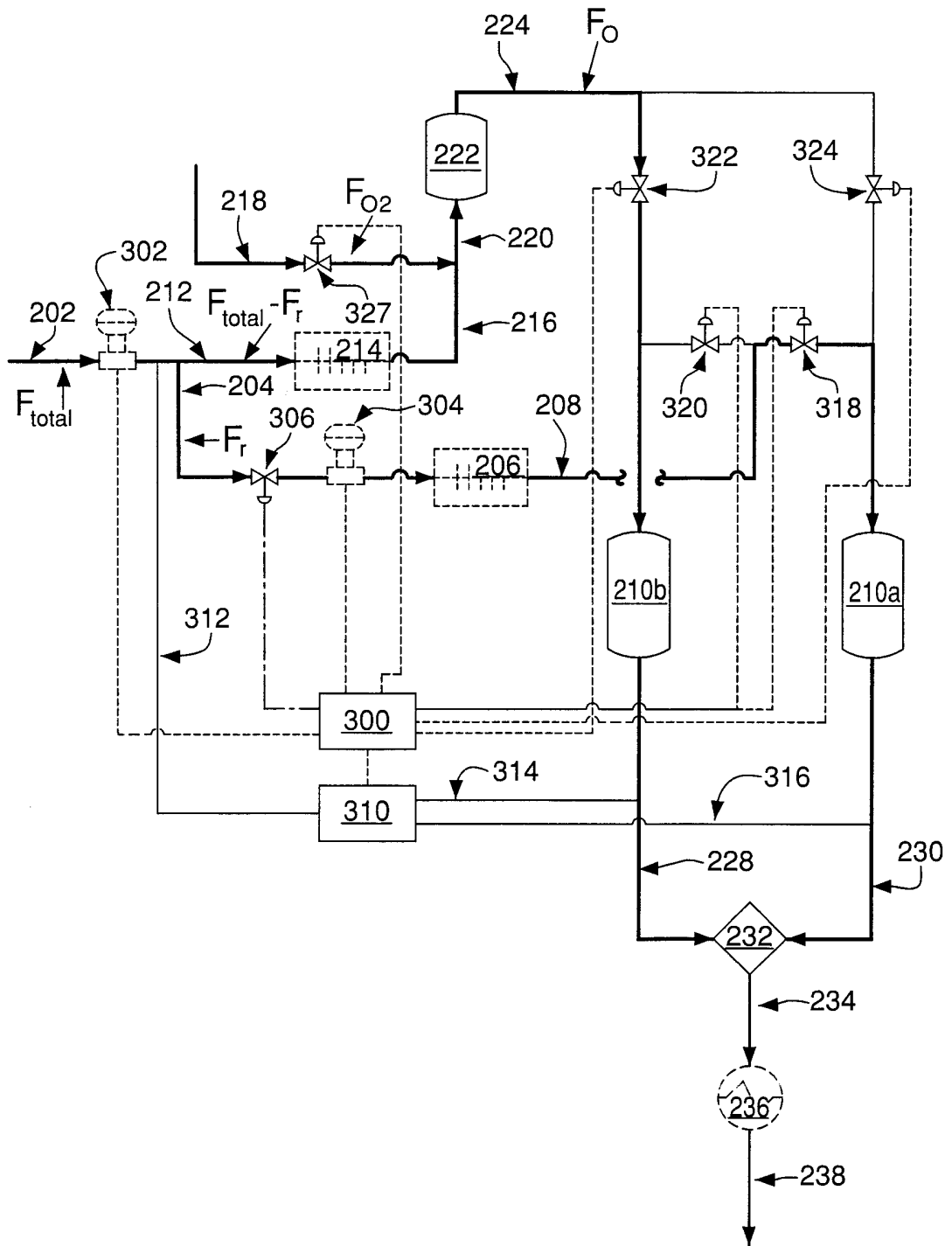


圖 2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

2..氫氣物流；4..預熱器；6、8、10、14、22..管線；

7..罐；12..催化單元；16..金屬吸氣劑床；18..物流；

20..熱交換器；100..控制單元；102..流量計；

104、106..分析儀；108..閥

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[無]