I531404

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I531404 B**

(45)公告日： 中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：103112749 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 04 月 07 日

(51)Int. Cl.： ***B01D53/02 (2006.01)*** ***B01D53/86 (2006.01)***

(30)優先權：2013/04/10 美國 13/859,838

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

(72)發明人：戈登 提蒙斯 克里斯多夫 GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER (US)；哈夫頓 傑夫瑞 雷蒙 HUFTON, JEFFREY RAYMOND (US)；卡巴瑟 默罕莫德 阿里 KALBASSI, MOHAMMAD ALI (GB)；勞 蓋瑞特 C LAU, GARRET C. (US)；瓦威魯 克里斯汀 WAWERU, CHRISTINE (GB)；萊維爾 克里斯多夫 詹姆士 RAISWELL, CHRISTOPHER JAMES (GB)；塞基特 克里斯多夫 SUGGITT, CHRISTOPHER (GB)；茲威林 丹尼爾 派翠克 ZWILLING, DANIEL PATRICK (US)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

(56)參考文獻：

CN 1054402A CN 1330970A

審查人員：曹世力

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：7 共 42 頁

(54)名稱

從氣體流移除氫及一氧化碳雜質的方法

REMOVAL OF HYDROGEN AND CARBON MONOXIDE IMPURITIES FROM GAS STREAMS

(57)摘要

氫及一氧化碳雜質係從包含該等雜質的乾燥氣體移除，其中該乾燥氣體至少實質上不含二氧化碳，該方法係藉由使該乾燥氣體配合充分的滯留時間，例如至少 1.5 秒，通過包含氧化錳和氧化銅的混合物之觸媒層。藉以可避免使用用以移除氫的昂貴貴重金屬觸媒。除此之外，使用含氧的再生氣體使該觸媒再生不會降低該觸媒的有效性。

Hydrogen and carbon monoxide impurities are removed from a dry gas comprising the impurities, wherein the dry gas is at least substantially free of carbon dioxide, by passing the dry gas with sufficient residence time, e.g. at least 1.5 s, through a layer of catalyst comprising a mixture of manganese oxide and copper oxide. The use of expensive noble metal catalysts to remove hydrogen may thereby be avoided. In addition, regeneration of the catalyst using oxygen-containing regeneration gas does not reduce the effectiveness of the catalyst.

指定代表圖：

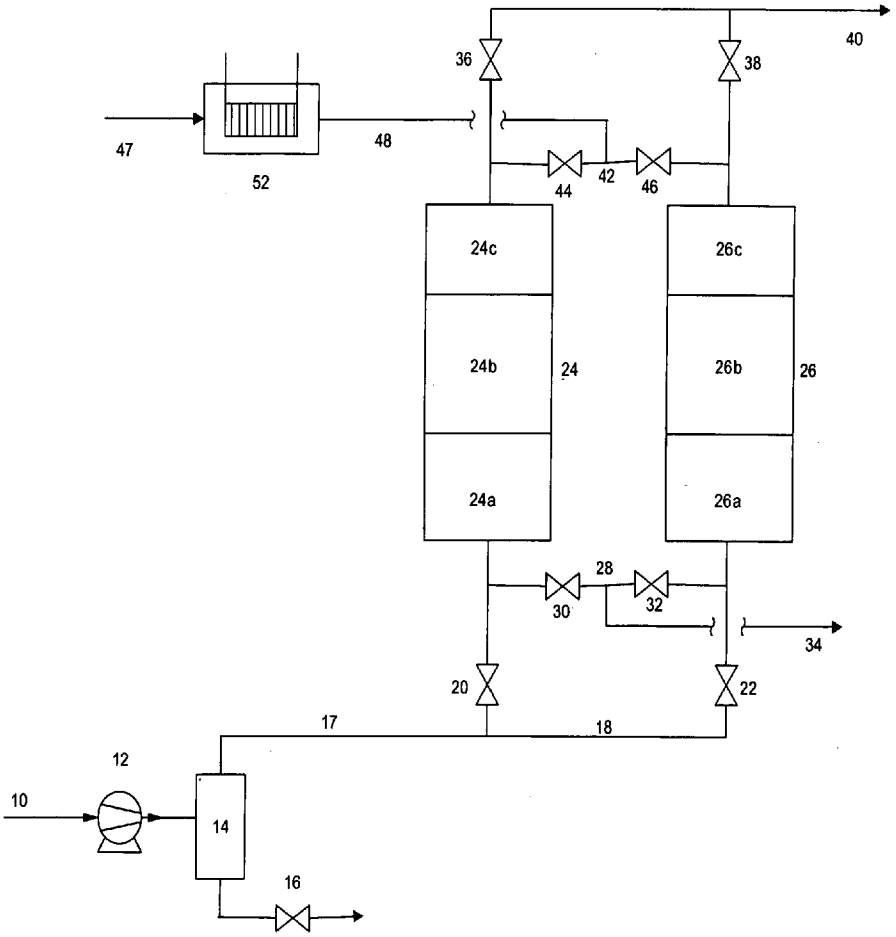

圖 1

符號簡單說明：

12・・・主要空氣壓縮器

14・・・冷卻器

16・・・閥

17・・・經冷卻且局部乾燥的空氣流

20・・・閥

24・・・容器

24a・・・第一層水吸附劑

24b・・・第二層

24c・・・霍佳劑層

26・・・容器

26a・・・第一層水吸附劑

26b・・・第二層

26c・・・霍佳劑層

28・・・歧管

30・・・閥

32・・・閥

34・・・排氣口

36・・・閥

40・・・產物氣體

42・・・歧管

46・・・閥

47・・・乾燥且不含二氧化碳的洗淨氣流

48・・・熱洗淨氣體流

52・・・加熱器

發明摘要

公告本

※ 申請案號：103112749

※ 申請日：103.4.7

※IPC 分類：B01D53/02 (2006.01)
B01D53/86 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

從氣體流移除氫及一氧化碳雜質的方法

Removal of Hydrogen and Carbon Monoxide Impurities from Gas Streams

【中文】

氫及一氧化碳雜質係從包含該等雜質的乾燥氣體移除，其中該乾燥氣體至少實質上不含二氧化碳，該方法係藉由使該乾燥氣體配合充分的滯留時間，例如至少1.5秒，通過包含氧化錳和氧化銅的混合物之觸媒層。藉以可避免使用用以移除氫的昂貴貴重金屬觸媒。除此之外，使用含氧的再生氣體使該觸媒再生不會降低該觸媒的有效性。

【英文】

Hydrogen and carbon monoxide impurities are removed from a dry gas comprising the impurities, wherein the dry gas is at least substantially free of carbon dioxide, by passing the dry gas with sufficient residence time, e.g. at least 1.5 s, through a layer of catalyst comprising a mixture of manganese oxide and copper oxide. The use of expensive noble metal catalysts to remove hydrogen may thereby be avoided. In addition, regeneration of the catalyst using oxygen-containing regeneration gas does not reduce the effectiveness of the catalyst.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

12 主要空氣壓縮器

14 冷卻器

16 閥

17 經冷卻且局部乾燥的空氣流

20 閥

24 容器

24a 第一層水吸附劑

24b 第二層

24c 霍佳劑層

26 容器

26a 第一層水吸附劑

26b 第二層

26c 霍佳劑層

28 歧管

30 閥

32 閥

34 排氣口

36 閥

40 產物氣體

42 歧管

46 閥

47　乾燥且不含二氧化碳的洗淨氣流

48　熱洗淨氣體流

52　加熱器

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

【無】

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

從氣體流移除氫及一氧化碳雜質的方法

Removal of Hydrogen and Carbon Monoxide Impurities from Gas Streams

【技術領域】

【0001】 本發明大體上關於從氣流移除氫(H_2)和一氧化碳(CO)的方法。特別是，本發明關於從空氣移除這些雜質的方法。本發明在高純度(HP)及超超高純度(UHP)氮(N_2)氣體的生產方面特別有用。

【先前技術】

【0002】 在許多化學方法中，一氧化碳及氫由於其化學反應性而成爲氮中不想要的物種。舉例來說，電子需要 UHP 氮(典型地，CO 和 H_2 各自小於以體積計每 10 億之中 10 份("ppbv"))以提供用於生產半導體材料的惰性氣氛。在矽晶圓形成的期間存在於該氮中的雜質大幅提高晶片失敗率。

【0003】 當空氣進行低溫分離以產生氮時，存在於進料空氣中的一氧化碳最後基本上將會留在產物氮中，因爲一氧化碳和氮具有類似的沸點。該產物氮中的氫濃縮成該進料空氣中的大約 2 倍。因此，用於電子業的 UHP 氮，即至少實質上不含一氧化碳及氫的氮，的生產需要從該空氣或氮流移除氫及/或一氧化碳的方法。

【0004】 在用於低溫分離空氣以回收氮和氧(O_2)的習用方法中，進料空氣經壓縮，冷卻至低溫，並且接著引至低溫蒸餾單元(要不就稱爲空氣分離單元或 ASU)，其通常涉及一或二蒸餾塔。若沒移除，存在於該進料空氣的水和二氧化碳將會在蒸餾以前結冰並且堵塞用於冷卻該氣體的熱交換器。用以移除水和二氧化碳的分離單元常被稱作前端單元(FEU)。

【0005】 在進入該 FEU 以前， 大氣中的空氣係壓縮至 50 至 150 psig (0.45 至 1.1 MPa)的提高壓力，後面跟著水冷卻及冷凝水的移除。在該文獻各處中，以絕對基礎計算依照公制單位得到的壓力。該經冷卻的空氣，那時其係約 100°F (38°C)，能使用水冷卻塔和冷卻後直接接觸(DCAC)的組合進一步冷卻至 40°F (4.5°C)。存在於該空氣中的大部分水係藉由冷凝及相分離來移除。接著使該氣體通往剩下的水和二氧化碳藉由吸附移除的 FEU 的分子篩或混合氧化鋁/分子篩床。此分離利用的是水和二氧化碳二者比氧和氮更強力吸引於固態吸附劑的事實，所以彼等優先被該吸附劑從該氣流移除。接著把排出該床的空氣流，其至少實質上不含二氧化碳和水，送至該低溫蒸餾單元。

【0006】 最後，耗盡吸附水和二氧化碳的吸附劑的容量而且水及/或二氧化碳將會開始“貫穿”該吸附劑床並且離開該 FEU。使該耗盡的床“離線”，亦即停止進料氣體，並且再生以脫附一些水和二氧化碳，並且恢復該吸附劑的吸附容量。爲了達成恆定的進料和產物氣體流速，使用了至少二吸附劑床，當一床或各其他床經再生後便使該床在該吸附步驟之下

在"線上"運轉，它們的角色在操作循環中周期性地反轉。

【0007】 床再生係藉由將該床加熱至較高溫度(熱變動吸附法，或 TSA－ 參見，舉例來說，US4541851 及 US5137548)或藉由不加熱降低該床中的氣體壓力(變壓吸附法，或 PSA－參見，舉例來說，US5232474)來進行。該 TSA 方法的加熱步驟能於原始進料壓力下，或更常地，於 2 至 15 psig (0.1 至 0.2 MPa)的較低壓力下，進行。在任何情形中，至少實質上不含二氧化碳和水的氣體流係用以同時洗淨該等床。本發明涉及 TSA 再生步驟，所以不再考慮 PSA 再生的情形。

【0008】 在熱再生的期間，將正從該床進料的純化空氣的一部分、來自該低溫蒸餾單元的 UHP 氮產物氣體的一部分或來自冷箱的一些廢氣流加熱至 200 至 250°C。使熱氣體通過在再生的吸附器床經過等於大約總再生時間一半的時期。經過此步驟以後接著使冷的再生氣體(例如於 5 至 30°C)流過經過剩下的再生時間，藉以將該床冷卻至該溫度。再生通常相對於該吸附步驟依照逆流方向進行而且經常於 2 至 15 psig (0.1 至 0.2 MPa)的較低壓力下進行。

【0009】 習用的 TSA FEU 極易從空氣移除二氧化碳及水。然而，氧化鋁或分子篩床無法有效移除一氧化碳或氫。用於電子領域的 UHP 氮的應用經常規定氫及一氧化碳規範。因此，需要從空氣一併移除一氧化碳及氫的方法。

【0010】 經常考慮用二方法來生產至少實質上不含一氧化碳及氫的氮。第一種方法涉及從 ASU 的氮產物選擇性移除一氧化碳及氫(氮後續處理)，而且第二種方法涉及進料空氣中

的一氧化碳及氫的氧化，之後接著 FEU 中的二氧化碳及水的移除(空氣預處)。

【0011】 在氮後續處理的領域中，US4713224 教導用於純化含有微量一氧化碳、二氧化碳、氧、氫及水的氮的一步驟方法，其中使氣流通過包含元素鎳而且具有大表面積的材料。一氧化碳、氫、二氧化碳及水均完全被化學吸收或以觸媒氧化並且隨後予以移除。此方法僅適用於氮的後續處理，因爲空氣進料中的相對大量的氧常常使鎳氧化而且使其變得無效。

【0012】 US4579723 揭示使含有微量一氧化碳、氫、氧及二氧化碳的惰性氣流通過含有 γ-氧化鋁上鉻和鉑的混合物之觸媒床，之後接著由塗佈數種金屬的混合物之 γ-氧化鋁所組成的第二床。該第一床使一氧化碳及氫氧化，而且吸附水，同時該第二床吸附二氧化碳及氧，產生高純度產物(小於 1 ppm 雜質)。預計這些金屬觸媒是昂貴的。

【0013】 文獻顯示一氧化碳能有效地吸附或化學吸收於各種不同吸附劑上，而且此獻提出另一氮後續處理的方法。US4944273 提出一氧化碳能被摻雜金屬例如鈣(Ca)、鈷(Co)、鎳(Ni)、鐵(Fe)、銅(Cu)、銀(Ag)、鉑(Pt)或釕(Ru)的的沸點選擇性地吸附。US4019879 揭示用於選擇性地吸附一氧化碳的含有銅(Cu^+)離子的沸石之用途。US4019880 描述使一氧化碳吸附於含有銀陽離子的沸點之方法。該一氧化碳濃度能降至像小於 10 ppm 那麼低的濃度。US7524358 也描述經銀交換的沸石用於一氧化碳吸附的方法。

【0014】 用於生產 UHP 氮的更常見的方法係空氣預處理而且涉及使該進料氣體中的一氧化碳及氫氧化而且接著移除該 FEU 中的二氧化碳及水。此方法很吸引人，因爲該空氣流中的氧化反應在熱力學上非常有利而且平衡轉化基本上是完整的。除此之外，該方法所生成的副產物方便的是藉由現有的 FEU 來處理。

【0015】 在氧存在下使一氧化碳氧化成二氧化碳而且使氫氧化成水容易在觸媒不存在的情形下於高溫(例如高於 500°C)下發生。於較低溫度下在濕潤空氣中氧化通常需要觸媒。Lamb and Vail (J. Am. Chem. Soc., 1925, 47 (1), 123-142) 顯示霍佳觸媒(hopcalite catalyst)能於 100°C 下使一氧化碳幾乎完全氧化，但是該觸媒的活性卻隨著該進料氣體中的水含量增加而消失而且移除氫的活性在這些相同條件下基本上可以忽略。霍佳觸媒包含氧化銅及氧化錳的混合物。

【0016】 該等一氧化碳及氫反應能於最適度的溫度下，例如於約 150°C 下，在以鈀(Pd)或鉑(Pt)爲基礎的貴金屬觸媒存在的情形下進行。(Anderson, H.C. and Green, W.J., Ind. Eng. Chem., 53, 645, 1961)因此，用於從空氣移除氫及一氧化碳之一方法係使經壓縮的熱空氣通過含有貴金屬觸媒的反應器容器，接著冷卻流出物流而且剔除該 FEU 中的水和二氧化碳(參見，舉例來說，US5656557)。此移除技術的主要缺點包括(i)必須在引進該觸媒床以前加熱空氣；(ii)需要額外的熱交換器及額外的中間加熱器(booster heater)，造成了增大的基址空間；(iii)需要更多能量以供給額外的系統壓降及熱負載；及(iv)

5

有關反應器容器、加熱器及昂貴的貴金屬觸媒的較高投資成本。

【0017】 US6074621 利用該進料空氣的壓縮熱提供暖空氣給供一氧化碳氧化用的貴金屬觸媒床，之後接著冷卻、移除該 FEU 中的水、藉由該 FEU 的貴金屬觸媒層中的氧化移除氫，之後跟著移除該 FEU 的分子篩層中的二氧化碳及水來緩和這些議題。排出該主要空氣壓縮器的氣體溫度高到足以將潮濕進料空氣中的一氧化碳有效地氧化，但不是氫。氫比一氧化碳更難以氧化而且係於乾燥空氣中氧化，其中該觸媒活性即使是在大氣條件下也經常能接受。

【0018】 該文獻中也已經描述過改良型氧化觸媒。舉例來說，US5693302 描述由二氧化鈦承載物上金或鈀所組成的觸媒用於一氧化碳及氫氧化的用途。US5662873 中提出承載物上金及/或銀與鉑族金屬的組合。儘管這些觸媒可改善氧化反應的動力學，但是其本質上係昂貴的。

【0019】 上述實例在提高溫度下運轉的獨立反應器(該 FEU 的上游)中進行至少一氧化反應。

【0020】 US3672824 及 US3758666 中提供在空氣中於周遭溫度下將一氧化碳氧化成二氧化碳的先前方法。

【0021】 US5238670 描述於 0 至 50°C 的溫度下從空氣移除一氧化碳及/或氫的方法，其係藉由(i) 從空氣移除水直到其具有低於 150 ppm 的水含量；及(ii)靠著含有至少一選自銅(Cu)、釕(Ru)、銠(Rh)、鈀(Pd)、鋨(Os)、銥(Ir)及鉑(Pt)的金屬元素之粒子床移除一氧化碳及氫，該至少一金屬元素係藉

由離子交換或浸滲沉積於沸石、氧化鋁或氧化矽上。EP0454531 將此概念延伸成先移除水和二氧化碳，接著使一氧化碳及氫於 0 至 50°C 下在帶有選自釕(Ru)、銠(Rh)、鋨(Os)、銥(Ir)及鉑(Pt)中的一金屬元素之沸石爲基底的觸媒上反應，接著蒸餾該經純化的空氣流以生產 UHP 氮。US5478534 描述帶有移除水的上游吸附劑層連同在蒸餾以前移除二氧化碳及水的下游層之相同觸媒層的用途。

【0022】 US5110569 教導使用三層吸附床從空氣流移除微量一氧化碳及氫的方法，該三層吸附床具有吸附水的第一層(適宜地氧化鋁、矽膠、沸石或其組合)、將一氧化碳轉化爲二氧化碳的第二觸媒層(適當地氧化鎳或氧化錳和氧化銅的混合物)及吸附二氧化碳及水的第三層(適當地沸石、活性氧化鋁或矽膠)。該第二層可包括將氫轉化爲水的觸媒而且這可能是受載的鈀觸媒。該等床係藉由 TSA 或 PSA 方法再生。

【0023】 在 FR2739304 中，先將一氧化碳氧化成二氧化碳，該二氧化碳與最初存在於該進料空氣中的二氧化碳及水一起利用習用吸附劑來吸附。其後，氫被吸附於由受載於氧化鋁上的鈀(Pd)所組成的觸媒上。該參考資料指示能用來代替鈀(Pd)的金屬係鋨(Os)、銥(Ir)、銠(Rh)、釕(Ru)及鉑(Pt)。該參考資料陳述氫不會在這些條件之下被氧化。

【0024】 於 US5202096 中的 TSA 單元含有移除水和二氧化碳的吸附劑層、使一氧化碳及氫氧化的觸媒層及吸附水和二氧化碳的吸附劑層。該經純化的氣體係於低溫方法中進一步處理以分離氧/氮並且產生該 TSA 單元的洗淨氣體。霍佳劑

(hopcalite)及氧化鎳(NiO)係指定用於一氧化碳氧化而且貴金屬觸媒係用於氫氧化。US6113869 適於將空氣以外的惰性氣體(Ar)純化的類似方法，其中省略了二氧化碳移除必備條件。

【0025】 US6048509 揭示利用經改質的貴金屬觸媒(氧化鋁上鈀或鉑及至少一選自由鐵、鈷、鎳、錳、銅、鉻、錫、鉛及鈰所組成的群組之組分)將一氧化碳氧化成二氧化碳，之後跟著於吸附劑層中移除水而且於第二吸附劑層中移除二氧化碳的方法及程序。移除氫的選項係由第二觸媒層(以鈀/鉑爲基底)及後續層中用以移除水的吸附劑提供。

【0026】 US6093379 教導一併移除氫及一氧化碳的方法，該方法由將水和二氧化碳吸附於氧化鋁或沸石上的第一層及同時將一氧化碳氧化，吸附已生成的二氧化碳並且化學吸收氫的第二層貴金屬觸媒(氧化鋁上鈀)組成。

【0027】 Kumar and Deng (2006)及 US6511640 教導於該 TSA 單元中的五層；移除水的第一層、將一氧化碳的第二層、移除二氧化碳的第三層、將氫氧化的第四層及移除水和二氧化碳的最終吸附層。據載霍佳觸媒係用於下層觸媒中的一氧化碳氧化，而且務必得使用貴金屬觸媒將氫氧化而於上層觸媒中產生水。如貫穿曲線證實的，氫移除起於化學吸收法而非典型反應機構。二氧化碳將干擾該化學吸收及後續從該氣體移除氫，所以該貴金屬觸媒係安置於水移除(氧化鋁層)及二氧化碳移除(13X)以後。將最終的 13X 層置於該貴金屬觸媒上方以便捕捉氫氧化所產生的任何水。

【0028】 因此，現在利用床內技術移除氫或一氧化碳及氫

的技藝遇到一些問題。首先，氫的移除必需使用昂貴的受載金屬觸媒，其經常爲受載於氧化鋁、沸石或氧化矽上之鈀、鉑、釕及銠等爲基底的貴金屬觸媒。貴金屬一般得依照高要求而且受制於市場力量，其以單位質量基準計非常昂貴。舉例來說，在書寫時，以當今鈀現貨價格($610/oz)及 0.2 重量%鈀負載爲基準的觸媒金屬成本係大約$45/kg 觸媒。類似鉑觸媒的金屬含量成本係$115/kg 觸媒($1600/oz Pt 現貨價格)。該最終觸媒對該承載物的成本、該觸媒的製造、運送等等得另外收費。除此之外，運用貴金屬的觸媒經常裝載最小量的金屬，那也許使其更容易受毒化影響。

【0029】 其次，用於床中技術(in-bed technology)的貴金屬觸媒在含氧流，經常爲來自 ASU 的富氧廢氣，中熱再生。貴重金屬抗氧化乃眾所周知，但是隨著時間消逝其將會緩慢氧化並且在這些條件之下喪失催化活性。

【0030】 其三，預計同時移除一氧化碳及氫的床中技術經常佈置多重觸媒層，其一者供一氧化碳氧化用而且另一者供氫氧化用。此佈置尤其是在有理由在該 TSA 單元內的不同位置處進行一氧化碳氧化及氫氧化的情形。舉例來說，一氧化碳氧化經常在排除水(因爲水將使該觸媒去活化)以後及排除二氧化碳(所以氧化生成的二氧化碳也被移除)以前進行。氫氧化經常在同時排除水和二氧化碳以後進行。以貴金屬爲基底的觸媒能指定用於二獨立觸媒層。然而，眾所周知的是霍佳劑用於將一氧化碳轉化爲二氧化碳非常有效。其比貴金屬觸媒便宜相當多。這導致霍佳劑被廣泛指定用於該一氧化碳氧

化觸媒層而且以貴重金屬爲基底的觸媒用於該氫氧化觸媒層。或者，已知使用經銀交換的沸石進行一氧化碳吸附及移除，之後接著使用以金屬爲基底的觸媒進行氫反應。增加填充床中的層數導致床裝載及替換提高的複雜度，及與供層隔離用的隔板有關的其他成本。有些 TSA 容器設計非常容易受多床層(例如，徑向流設計)影響，所以過多數目的層甚至會使該方法不能實行。

【0031】 最後，大部分加入氧化觸媒的 TSA 設計利用最終吸附劑層來捕捉該等觸媒層中的氫及一氧化碳的氧化作用生成的任何水或二氧化碳。該吸附劑層增加體積而且進而該 TSA 容器的成本，以及關於該吸附劑的成本。其亦增加空隙體積，降低來自該 TSA 的經純化的氣體之有效回收。去活化觸媒的移除變得更困難，因爲該吸附劑層必須先予以移除。最後，若該觸媒係於該床的產物端，則該觸媒無法有效再生成其原樣。這是因爲熱洗淨氣體從該產物端通往該床的進料端，所以當該觸媒層放的離該床的產物端更遠則熱流失(從外部流失到用於脫附的環境及能量)的影響變得更顯著。

【0032】 於是需要新的方法在生產 UHP 氮時從進到低溫蒸餾方法的進料空氣移除氫或氫和一氧化碳以及水和二氧化碳，其克服關於習用技術的這些缺點中之至少其一，較佳爲全部。

【發明內容】

【0033】 根據本發明的第一形態，提供一種從包含氫及一

氧化碳雜質的乾燥氣體(較佳爲空氣)移除該等雜質之方法，其中該乾燥氣體至少實質上不含二氧化碳，該方法包含使該乾燥氣體通過包含氧化錳和氧化銅的混合物之觸媒層(較佳於提高的溫度下)，配合充分之滯留時間以生產至少實質上不含氫及一氧化碳的產物氣體。

【0034】 包含氧化錳和氧化銅的混合物的觸媒實例係霍佳劑(hopcalite)。發明人觀察到霍佳劑除了能吸附如此生產所得的二氧化碳及水以外，還能同時(i)將一氧化碳氧化成二氧化碳；(ii)化學吸收氫；及(iii)將氫氧化以生成水。一氧化碳所涉及的機構如下：

CO (氣體) ↔ CO (被吸附)

即氣體中的 CO 被吸附於該觸媒表面上

CO (被吸附) + O (表面) ↔ CO_2 (被吸附)

即被吸附的 CO 與該觸媒表面上的氧反應生成 CO_2

CO_2 (被吸附) ↔ CO_2 (氣體)

即 CO_2 被脫附至氣相中

氫移除涉及類似的機構(在這些反應機構中用“H_2”取代“CO”而且“H_2O”取代“CO_2”)。

【0035】 此技藝的現況認定霍佳劑可用於一氧化碳氧化，但是卻不認爲氫也可同時使用此觸媒來移除。

【0036】 根據此技藝的現況，氫可能藉由吸附機構靠霍佳劑來移除完全出乎意料之外。如上所示，霍佳劑係眾所周知的觸媒。在氫的催化性移除中，將該進料流氫轉化成水。因此，在純催化方法中，將該進料雜質轉化成另一物種，該另

一物種可接著排出該反應器床。然而，本文所記載的實驗結果(參見第 3 至 6 圖)清楚指出氫係藉由吸附作用予以移除。關此，氫貫穿該床並且持續提高濃度直到該床飽和爲止。流出物流中沒觀察到額外的水，儘管發明人承認水也可能是由該乾燥氣體中的一些氫生成，但是任何產物水均必須藉由該觸媒來吸附。然而，發明人特別提及限定的氫移除機構係吸附作用，接著推斷該吸附床的尺寸。

【0037】 該霍佳劑同時扮作觸媒及吸附劑。以前沒有人講述過氫可以藉由吸附來移除的意見，因爲該霍佳劑層必須滿足某些能移除氫的標準。

【0038】 首先，至少實質上所有的水和二氧化碳均必須在該氣體進料達到該霍佳劑以前從該氣體進料移除，因爲該二者與氫競爭該觸媒中的化學吸收部位。關此，較佳爲將水和二氧化碳的濃度各自降至不多於 10 ppm，較佳爲不多於 1 ppm。這意指該霍佳劑層必須置於吸附單元例如 TSA 單元中的水和二氧化碳移除層的下游。如以上解釋的，這並不是在相關床中 TSA 先前技藝中利用霍佳劑將一氧化碳氧化的情形。

【0039】 其次，有人從實驗室測試發現該觸媒層中必須經過最小滯留時間以藉由化學吸收有效地移除氫。在水和二氧化碳移除以後將霍佳劑用於一氧化碳氧化的技藝中，在該觸媒床中的氣體滯留時間係小於 1.2 秒。發明人發現靠霍佳劑化學吸收相當大量的氫必需在該觸媒層經過較長的氣體滯留時間，經常爲至少 1.5 秒，且更佳爲大於 2 秒。

【0040】 現在有可能用單一層較便宜的觸媒從氣流，特別是空氣，移除微量的一氧化碳、氫、二氧化碳及水。此方法可用以生產供此應用用的較簡單又較低成本的成層 TSA 床。

【0041】 視爲此方法的外加優點，因爲其係金屬氧化物的混合物，所以霍佳劑不會遇到在利用富氧洗淨氣體熱再生期間過度氧化的問題。

【0042】 根據本發明的第二形態，提供一種用於將含氧氣體(較佳爲空氣)純化之吸附單元(較佳爲 TSA 單元)，該單元包含吸附劑床，該吸附劑床由以下組成：

至少一吸附劑層，其係用於從該氣體移除水和二氧化碳以生產實質上不含二氧化碳的乾燥氣體；

一觸媒層，其係用於從該乾燥氣體移除氫及一氧化碳雜質以生產實質上不含氫及一氧化碳的產物氣體；及

任意地，另一吸附劑層，其係用於從該產物氣體移除二氧化碳，

其中該觸媒包含氧化錳和氧化銅的混合物。

【0043】 根據本發明的第三形態，提供霍佳劑從包含雜質的乾燥氣體移除氫及一氧化碳雜質之用途，其中該乾燥氣體實質上不含二氧化碳。

【圖式簡單說明】

【0044】

圖 1 係描述各 TSA 單元中含有三層的本發明具體實施例的流程圖；

圖 2 係描述各 TSA 單元中含有四層的本發明具體實施例的流程圖；

圖 3 係描述實施例 1 結果的圖表；

圖 4 係描述實施例 2 結果的圖表；

圖 5 係描述實施例 3 結果的圖表；

圖 6 係描述實施例 4 結果的圖表；及

圖 7 係描述實施例 5 結果的圖表。

【實施方式】

【0045】 一種從包含氫及一氧化碳雜質的乾燥氣體移除該等雜質之方法，其中該乾燥空氣至少實質上不含二氧化碳，該方法包含使該乾燥氣體通過包含氧化錳和氧化銅的混合物之觸媒層，配合充分之滯留時間以生產至少實質上不含氫及一氧化碳的產物氣體。該錳可依氧化錳(IV)的形式而且該銅可依氧化銅(II)的形式。

【0046】 該觸媒經常包含約 30 重量%至約 60 重量%錳及約 10 重量%至約 30 重量%銅(其中“重量%”係以 X-射線螢光或 XRF 測定的原子質量爲基準)。

【0047】 該觸媒可能基本上由錳和銅的氧化物組成。然而，在較佳具體實施例中，該觸媒包含至少一選自由鉀、鈉及鈣所組成的群組之另外的金屬物種(且較佳爲各者)。該另外的金屬物種經常依照約 2 重量%至約 10 重量%的總量存在。

【0048】 該觸媒可能具有任何適當形式但是通常爲粒狀。該粒狀觸媒經常具有約 2 至約 6 mm 的平均粒徑。

【0049】 該觸媒較佳爲霍佳劑。霍佳劑的不同實例係此技藝中已知者。舉例來說，霍佳劑 I 係氧化錳(II) (約 50%)、氧化銅(II) (約 30%)、氧化鈷(III) (約 15%)及氧化銀(I) (約 5%)的混合物。霍佳劑 II 單單由氧化錳(IV) (約 60%)及氧化銅(II) (約 40%)組成。霍佳劑 I 及 II 可藉由 Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (第 2 版；由 G. Brauer 編輯；Academic Press；1963；NY；p 1675)中揭示的方法來製造。

【0050】 特佳的觸媒係由美國，61354 伊利諾州，珀魯市，15 街，315 號的 Carus 股份有限公司所製造的 Carulite®。此觸媒係具有黑色/暗褐色粒狀外觀的二氧化錳/氧化銅觸媒。其具有 0.8 至 0.9 g/cm^3 的總體密度及至少 200 m^2/g 的表面積。各種不同粒徑均可利用，包括 4 x 8 網目粒狀結構(4.75 mm x 2.36 mm)；6 x 12 網目粒狀結構(3.35 mm x 1.7 mm)；8 x 14 網目粒狀結構(2.4 mm x 1.4 mm)；10 x 16 網目粒狀結構(2 mm x 1.2 mm)；及 12 x 20 網目粒狀結構(1.7 mm x 0.8 mm)。所有這些粒徑在理論上均適用於本發明，但是較佳爲 6 x 12 網目粒狀結構。

【0051】 一部分氫雜質可使用貴重金屬觸媒例如鈀或鉑來移除。這樣的具體實施例有機會能提供將兩類型觸媒的方法最佳化的機會。然而，在較佳具體實施例中，該氫雜質係於貴重金屬觸媒不存在的情形下移除。在這些具體實施例中，該氧化錳/氧化銅觸媒係用於移除氫的唯一觸媒。

【0052】 該乾燥氣體經常在該觸媒層內的滯留時間爲至少 1.5 秒，例如至少 2 秒。該乾燥氣體在該觸媒層內的滯留時

間較佳爲約 2 秒至約 5 秒。

【0053】 該乾燥氣體的氫含量經常爲不多於約 20 ppm，而且經常爲約 0.2 ppm 至約 10 ppm。

【0054】 該乾燥氣體的一氧化碳含量經常爲不多於約 50 ppm，且經常爲約 0.5 ppm 至約 20 ppm。

【0055】 該乾燥氣體經常含有不多於約 10 ppm，通常爲不多於約 1 ppm，的水。

【0056】 該乾燥氣體經常含有不多於約 10 ppm，通常爲不多於約 1 ppm，的二氧化碳。

【0057】 因爲該觸媒包含金屬氧化物的混合物，所以該觸媒本身可提供將一氧化碳及/或氫氧化所需的氧。關此，根據以下反應機構一氧化碳有可能被氧化成二氧化碳：

$$CO + MnO_2 \rightarrow CO_2 + MnO$$

以此爲基礎，氧化並不需要有氧(O_2)存在於該氣體中。也就是說，氧氣可能存在於該乾燥氣體中而且，若是這樣，有可能當作氧化反應用的氧化劑。氧可能依照約 1 莫耳%至約 50 莫耳%的量存在。該乾燥氣體可能包含至少一氣態組分例如氮及稀有氣體。在較佳具體實施例中，該乾燥氣體係空氣。

【0058】 該方法可於任何適當壓力，舉例來說於大氣壓力或約 1 bar (0.1 MPa)，下進行。提高該氣體壓力的效果係爲了提高在移除中的雜質的偏壓。因爲當偏壓提高時吸附容量將會增加，所以於較高壓力下操作該方法將增進該床的吸附容量，從而能縮減該床的尺寸。因此該方法較佳於大於 1 bar (0.1 MPa)而且通常小於 50 bar (5 MPa)，例如約 3 bar 至約 25 bar

(0.3 to 2.5 MPa)，的提高壓力下操作。再者，在此文件各處，依公制單位提供的壓力係以絕對基準計算出來。

【0059】 該乾燥氣體經常處於約 0°C 至約 60°C 的溫度，例如約 5°C 至約 50°C，例如約 15°C 至約 30°C，即約周遭溫度。

【0060】 該產物氣體經常包含不多於約 1 ppm，例如不多於約 500 ppb，較佳爲不多於約 50 ppb 而且更佳爲不多於約 10 ppb，的一氧化碳。

【0061】 該產物氣體經常包含不多於約 1 ppm，例如不多於約 500 ppb，較佳爲不多於約 50 ppb 而且更佳爲不多於約 10 ppb，的氫。

【0062】 該乾燥氣體可能藉由使進料氣體通過至少一吸附劑層以移除水和二氧化碳而生成。該吸附劑層可能包含單獨氧化鋁或經碳酸鉀促進化的氧化鋁(potassium carbonate-promoted alumina) (同時移除水和二氧化碳)，或第一層氧化鋁或經碳酸鉀促進化的氧化鋁(主要移除水)加上用以移除二氧化碳的第二層沸石(例如 13X)。

【0063】 在用於捕捉貫穿該觸媒層的產物氣體中的二氧化碳之觸媒層之後可能會有二氧化碳吸附劑材料(例如 13X 沸石)層。

【0064】 在較佳具體實施例中，將該觸媒層再生。關此，該觸媒必須經熱再生以恢復該觸媒對氫的化學吸收容量。該觸媒層較佳爲藉由使於至少 180°C 溫度下的再生氣體通過該觸媒層經過至少 25 分鐘而再生。更佳地，該再生氣體係於至

少約 200°C 的溫度下通過經過至少 1 小時。該再生氣體的溫度通常爲約 180 至約 250°C。再生氣體通常通過該觸媒層經過多於 6 小時而且通常爲約 4 小時。

【0065】 任何適合的氣體均可當再生氣體使用。舉例來說，該再生氣體可包含來自低溫蒸餾方法的廢氣。在另一實例中，該再生氣體包含一部分產物氣體。在又另一實例中，該再生氣體包含氧而且當供應氧給該觸媒表面的再生氣體使用時係處於至少像該產物氣體溫度那麼高的溫度。

【0066】 該方法較佳爲變溫吸附(TSA)方法而且本發明第二形態的吸附單元通常爲 TSA 單元。

【0067】 現在本發明將參照圖 1 及 2 所描繪的流程圖來描述。

【0068】 根據圖 1，在主要空氣壓縮器 12 中將空氣流 10 壓縮至 3 bar 至 25 bar (0.3 至 2.5 MPa)的提高壓力。使該壓縮流在冷卻器 14 中冷卻而且使該空氣流中的一部分水冷凝並且從該氣體分離出來並且通過閥 16 排出。接著將於 5 至 60°C 溫度下的經冷卻且局部乾燥的空氣流 17 經由閥 20 送到容器 24。容器 24 及 26 各自裝填相同的吸附劑和觸媒層。

【0069】 在該等容器內，將該進料空氣送到第一層水吸附劑(24a 或 26a)，使該進料空氣乾燥。由於二氧化碳與水的共吸附作用使此層也能移除該進料氣體中的一部分二氧化碳。此層經常由氧化鋁、經鹼促進化的氧化鋁或矽膠組成。

【0070】 接著將該乾燥進料空氣送到第二層(24b 或 26b)，在那裡將二氧化碳移除到 10 ppm 或更低的濃度。此層

由沸石吸附劑例如 NaX、NaLSX 或 CaX 組成。

【0071】 接著將該乾燥且不含二氧化碳的空氣送至霍佳劑層(24c 或 26c)，在那裡將一氧化碳氧化成二氧化碳，使氫被化學吸收並且反應而生成水，而且使由這些反應所得的微量二氧化碳及水吸附於該霍佳劑。

【0072】 空氣流不間斷經過預定時期，而且將各個不同層的尺寸製成使水、二氧化碳、一氧化碳及氫保留於該床中而且純化空氣流(含有不多於 1 ppm 水、不多於 1 ppm 二氧化碳、不多於 500 ppb 一氧化碳及不多於 500 ppb 氫)排出該容器 24。使此純化空氣通過閥 36 並且按照物流 40 導引至生產 UHP 氮的低溫蒸餾系統(沒顯示)。

【0073】 當容器 24 在處理該進料流時對容器 26 施以熱再生步驟。再生作用使水從層 26a 脫附出來而且使二氧化碳從層 26b 脫附出來。除此之外，在層 26c 中的霍佳觸媒熱再生恢復該材料的氫化學吸收容量。熱再生必須於至少 180°C 的溫度下進行，而且更佳爲 200°C 或更高，以從該觸媒驅除經化學吸收的氫/水。

【0074】 再生係透過加熱器 52 加熱乾燥且不含二氧化碳的洗淨氣流 47 進行以生產熱洗淨氣體流 48，該熱洗淨氣體流 48 係經由歧管 42 及閥 46 供至容器 26。該洗淨氣體能當作該產物氣體 40 的一部分或從該低溫蒸餾單元的廢氣取得。該熱洗淨氣體通過容器 26 的層 26c、26b 及 26a，藉以將該觸媒及吸附劑再生。來自床 26 的流出氣體在按照物流 34 從此製程排氣以前通過閥 32 及歧管 28。一旦該等層已經被加熱並且再

生，該床便藉由關掉或繞過加熱器 52 來冷卻以致於使於 10 至 60°C 溫度的冷洗淨氣體流過該床。

【0075】 該進料及再生步驟係按所述進行經過預定時期，其後該容器 24 和 26 的功能交換所以容器來到“連線”並接受進料氣體，而且容器 24 “離線”並再生。該等容器在進料與再生之間輪流以保持純化空氣的恆量生產。

【0076】 熟悉此技藝者明白該再生步驟能依不同方式進行以助於改善該方法的效率。進行再生的床能夠先經由閥 30 或 32 及排氣口 34 卸壓至基本上大氣壓力，而且該加熱及冷卻步驟能於該較低壓力下進行。熱洗淨流體能被供至該容器直到整個容器達到較高再生溫度爲止，而且到那時便能啓動冷卻氣流。然而，在較佳具體實施例中，在啓動該該冷卻步驟以前使用用以加熱該容器的全部內容物所需要的唯一一部分熱洗淨氣體。這產生依序通過所有觸媒及吸附劑層的熱脈衝，而且當其送到該容器的進料側時該脈衝的能量含量降低了(起因於熱流失及提供能量給水和二氧化碳脫附)。

【0077】 圖 1 舉例說明兩床 TSA 方法，但是利用三或更多容器的系統也可以。

【0078】 圖 2 中舉例說明本發明的第二具體實施例，其中在該觸媒層 24c、26c 之後增加另一吸附劑層 24d、26d。儘管該霍佳劑對於二氧化碳吸附具有相當大的容量，但是該容量係有限的。因此有可能由該觸媒中的一氧化碳氧化作用所生成的二氧化碳之貫穿將會限制圖 1 舉例說明的系統連線的時間。在該情形中，較長的連線時間能藉由在該霍佳觸媒層之

後添加短小層二氧化碳吸附劑 24d、26d 達成。此層大概是由沸石型吸附劑例如 13X、CaX 或 NaLSX 組成。

【0079】 本發明的形態及具體實施例包括：

#1.一種從包含氫及一氧化碳雜質的乾燥氣體移除該等雜質之方法，其中該乾燥氣體至少實質上不含二氧化碳，該方法包含使該乾燥氣體通過包含氧化錳和氧化銅的混合物之觸媒層，配合充分之滯留時間以生產至少實質上不含氫及一氧化碳的產物氣體。

#2.如#1 之方法，其中該觸媒包含約 30 至約 60 重量%錳及約 10 至約 30 重量%銅(以總原子質量爲基準)。

#3.如#1 或#2 之方法，其中該觸媒係霍佳劑。

#4.如#1 至#3 中任一項之方法，其中於該觸媒層中的滯留時間係至少 1.5 秒。

#5.如#1 至#4 中任一項之方法，其中該乾燥氣體包含達於約 20 ppm 氫。

#6.如#1 至#5 中任一項之方法，其中該乾燥氣體包含達於約 50 ppm 一氧化碳。

#7.如#1 至#6 中任一項之方法，其中該乾燥氣體含有不多於約 10 ppm 水。

#8.如#1 至#7 中任一項之方法，其中該乾燥氣體含有不多於約 10 ppm 二氧化碳。

#9.如#1 至#8 中任一項之方法，其中氧依照約 1 莫耳%至約 50 莫耳%的量存在於該乾燥氣體中。

#10. 如#1 至#9 中任一項之方法，其中該乾燥氣體係空氣。

#11. 如#1 至#10 中任一項之方法，其中使該乾燥氣體於約 3 bar 至約 25 bar (0.3 MPa 至 2.5 MPa)的壓力下通過該觸媒層。

#12. 如#1 至#11 中任一項之方法，其中該乾燥氣體係處於約 0°C 至約 60°C 的溫度。

#13. 如#1 至#12 中任一項之方法，其中該產物氣體包含不多於 10 ppb 一氧化碳。

#14. 如#1 至#13 中任一項之方法，其中該產物氣體包含不多於 10 ppb 氫。

#15. 如#1 至#14 中任一項之方法，其中該觸媒層係藉由使於至少 180°C 溫度下的再生氣體通過該觸媒層經過至少 25 分鐘而再生。

#16. 如#15 之方法，其中該再生氣體包含氧以供應氧至該觸媒表面。

#17. 一種從包含氫及一氧化碳雜質的乾燥氣體移除該等雜質之方法，其中該乾燥空氣至少實質上不含二氧化碳，該方法包含使該乾燥氣體於約 3 bar 至約 25 bar (0.3 MPa 至 2.5 MPa)的壓力及約 0°C 至約 60°C 的溫度下通過霍佳觸媒層而且在該觸媒層內的滯留時間爲至少 1.5 秒以生產至少實質上不含氫及一氧化碳的產物氣體。

#18. 一種從包含水、二氧化碳、氫及一氧化碳雜質的氣體移除該等雜質之吸附單元，該單元包含吸附劑床，該吸附劑床由以下組成：

至少一吸附劑層，其係用於從該氣體移除水和二氧化碳以生產實質上不含二氧化碳的乾燥氣體；

一觸媒層，其係用於從該乾燥氣體移除氫及一氧化碳雜質以生產實質上不含氫及一氧化碳的產物氣體；及

任意地，另一吸附劑層，其係用於從該產物氣體移除二氧化碳，

其中該觸媒包含氧化錳和氧化銅的混合物。

#19. 如#18之吸附單元，其中該觸媒包含約30至約60重量%錳及約10至約30重量%銅(以總原子質量爲基準)。

#20. 如#18或#19之吸附單元，其中該觸媒係霍佳劑。

#21. 如#18至#20中任一項之吸附單元，其中該觸媒層的長度足以提供該觸媒層中的乾燥氣體至少1.5秒的滯留時間。

#22. 如#18至#21中任一項之吸附單元，其中該單元係TSA單元。

#23. 一種霍佳劑從包含氧及氫和一氧化碳雜質的乾燥氣體移除該等雜質之用途，其中該乾燥氣體實質上不含二氧化碳。

實施例

【0080】 用一實驗試驗系統來推斷霍佳劑在本發明的指定操作條件之下的特有性質。其由沿著反應器長度套接樣品分接頭的42 mm內徑乘以460 mm長的反應器容器組成。其裝填著大約550 g由Carus Chemical公司購得的Carulite® 300。

【0081】 乾燥空氣經預處理(移除二氧化碳及微量的氫和一氧化碳)並且當進料氣體使用，而且一氧化碳、氫及/或二氧化碳在氮中的稀釋混合物(添加氣體(spike gases))中摻混該進

料空氣以達成想要的進料氣體組成。

【0082】 管柱壓力保持於 130 psig (1 MPa)，而且該反應器溫度以外部電熱帶控制於 25 至 40°C 的溫度。

【0083】 在該進料步驟以前，該觸媒係在空氣逆流流動之下加熱至 200°C 經過至少 4 小時，接著在停滯(無氣體流動)條件之下冷卻至室溫而再生。

【0084】 進料步驟起初係藉由開始使所欲的空氣及添加氣體流至該管柱並且利用殘餘氣體分析器(Peak Laboratories 有限責任公司)於各個不同樣品口採取該氣體的樣品。此方法產生以下實施例中舉例說明的氫貫穿曲線。在試驗期間於多重樣品口取樣能評估各個不同氣體滯留時間的貫穿效能，其中該滯留時間係定義成從進料端至選定的樣品口之觸媒層體積除以於該反應器溫度及壓力下評定的進料氣體體積流速。除了測量該氣體的一氧化碳及氫含量以外，分析器也能用於測量流出氣體二氧化碳含量及露點。

【0085】 這些試驗中使用的 Carulite® 300 樣品之化學組成係藉由 XRF 來分析。該多重觸媒樣品由 46 至 49 重量%錳及 24 至 29 重量%銅組成。剩下部分的質量由氧及小量鉀、鈉及鈣組成。

【0086】 在所有以下實施例中，ppm 及 ppb 的單位均以莫耳爲基礎。

實施例 1 – 藉由霍佳劑移除氫

【0087】 在此試驗中，給純化空氣添加稀薄的氫以產生含

有 5 ppm 氫的進料空氣流。該進料氣體流速係 3.5 scfm (1.7 x 10^{-3} m^3/s)而且在該觸媒層中的氣體滯留時間係 3.6 秒。

【0088】 圖 3 描繪排出該觸媒層的氣體中的氫濃度。起初，該氣體不含(小於 1 ppb)氫而且保持那樣的方式經過約 200 分鐘。此結果完全出乎意料之外，因爲霍佳劑習慣上被視爲是用於一氧化碳氧化而非用於氫氧化的觸媒。

【0089】 該濃度曲線的形狀也指示氫的移除起因於該觸媒表面上的化學吸收而非經由生成水的簡單反應。一旦開始貫穿該氫濃度便緩慢爬升。因此，經裝填足量水吸附劑、足量二氧化碳吸附劑及此觸媒層的 TSA 單元將能生產不含水、一氧化碳及二氧化碳的空氣流經過約 200 分鐘。普通熟悉此技藝者將能計算出大概足夠的水和二氧化碳吸附劑層長度。連線時間增加能夠藉由增加該觸媒層長度(從而增加該氣體滯留時間)達成。

【0090】 此試驗清楚地證實假使該進料空氣係乾的且不含二氧化碳，而且該氣體滯留時間大於 1.5 秒，則經再生的霍佳劑能從 25°C 的空氣流有效地移除微量的氫。

實施例 2 - 一氧化碳對霍佳劑上的氫化學吸收的效應

【0091】 在此試驗中，給乾燥的純化空氣添加稀薄的氫及稀薄的一氧化碳以產生含有 5 ppm 氫及 10 ppm 一氧化碳的進料空氣流。該進料氣體流速係 3.5 scfm (1.7 x 10^{-3} m^3/s)而且在該觸媒層中的氣體滯留時間係 3.6 秒。

【0092】 圖 4 顯示排出該觸媒層的氣體中的氫濃度。再一

次，該氫濃度起初降至小於 1 ppb 經過約 200 分鐘。除此之外，在整個進料步驟中將該 CO 濃度降至小於 1 ppb。

【0093】 該圖形(三角形及菱形符號)中舉例說明由兩個獨立進料步驟所得的結果，證實當該觸媒床於 200°C 下在大氣壓力下逆流流動的空氣中熱再生經過 4 小時以後，此性質能再現。

【0094】 據發現排出該觸媒層的二氧化碳濃度在整個進料步驟試驗過程中均小於 0.1 ppm。同樣地，據發現該排出氣體的露點係低於-80°C (小於 1 ppm 水)。此結果指示分別由一氧化碳及氫氧化所生成的二氧化碳及水係有效地吸附或化學吸收於該觸媒。

【0095】 此試驗清楚地證實假使該進料空氣係乾的且不含二氧化碳，而且該氣體滯留時間大於 1.5 秒，則霍佳劑能從 25°C 的空氣流有效地移除微量的氫及一氧化碳。其也證實於 200°C 下的觸媒熱再生能有效地恢復該氫及一氧化碳容量。除此之外，其證實該觸媒也能有效地移除該等氧化反應的產物。經裝填足量水吸附劑、足量二氧化碳吸附劑及此觸媒層的 TSA 單元將能從含有 5 ppm 氫及 10 ppm 一氧化碳的進料空氣生產不含一氧化碳、二氧化碳及氫的乾燥空氣流經過約 200 分鐘。

實施例 3 – 二氧化碳對霍佳劑上的氫化學吸收的效應

【0096】 在此試驗中，給乾燥的純化空氣添加稀薄的氫及稀薄的二氧化碳以產生含有 5 ppm 氫及 400 ppm 二氧化碳(假

如在該觸媒層以前僅移除水的空氣中大概會有的二氧化碳濃度)的進料空氣流。該進料氣體流速係 3.5 scfm (1.7×10^{-3} m^3/s) 而且在該觸媒層中的氣體滯留時間係 3.6 秒。

【0097】 圖 5 描繪排出該觸媒層的氣體中的氫濃度。比起實施例 1 及 2，氫貫穿較早(亦即僅經過 30 分鐘之後)而且氫濃度非常快速地提高。存在 400 ppm 二氧化碳清楚地且戲劇性地降低霍佳劑從空氣流移除氫的可能性。發明人相信二氧化碳的掩蔽效應係爲何一直到現在此技藝仍未注意到此霍佳劑性質之一理由。

實施例 4 - 按照滯留時間函數的氫貫穿

【0098】 在此試驗中，給乾燥的純化空氣添加稀薄的氫及稀薄的一氧化碳以產生含有 5 ppm 氫及 10 ppm 一氧化碳的進料空氣流。該進料氣體流速係 3.5 scfm (1.7×10^{-3} m^3/s)，但是氣體係在等同 1.2 秒、2.5 秒及 3.7 秒的滯留時間於沿著該床的三個不同位置處取樣。

【0099】 圖 6 顯示排出該觸媒層的氣體中之氫濃度。當該滯留時間僅有 1.2 秒(三角形)時 10 ppb 氫的貫穿在 15 分鐘內發生。令人驚訝的是，當該滯留時間加倍成爲 2.5 秒(菱形)時該貫穿時間延長到 57 分鐘，而且當其變成三倍 3.7 秒(方形)時達到 210 分鐘。

【0100】 該等結果清楚地指示較長的滯留時間對增加有效的氫化學吸收容量特別有利。因此要達成適度容量經常需要約 1.5 秒之最小滯留時間。對比之下，先前技藝的方法經常

涉及於霍佳劑層內的滯留時間爲小於 1.2 秒，其似乎提供了爲何以前沒想過將霍佳劑用於氫移除的另一個理由。

實施例 5 - 氫貫穿加上二氧化碳也貫穿

【0101】 在此試驗中，給乾燥的純化空氣添加稀薄的氫及稀薄的一氧化碳以產生含有 5 ppm 氫及 10 ppm 一氧化碳的進料空氣流。該進料氣體流速係 3.6 scfm (1.7×10^{-3} m^3/s)，而且在該觸媒層中的滯留時間係 3.2 秒。此情形中的進料氣體及管柱溫度改成 55°C。

【0102】 圖 7 描繪排出該觸媒層的氣體中之氫濃度。10 ppb 氫的貫穿在大約 1400 分鐘時發生(三角形)。二氧化碳也貫穿該觸媒層(菱形)。此結果與除了較低溫度以外在二氧化碳濃度總是小於 0.1 ppm 的相同條件下之實施例 2 的試驗大不相同。在現在的情形中，二氧化碳從該觸媒層貫穿將會控制該 TSA 單元的連線時間而非氫貫穿。對於 1 ppm 二氧化碳，該連線時間大概是 760 分鐘。在該觸媒之後附加適當尺寸的沸石型吸附劑層(例如，13X)將會移除此二氧化碳而且恢復較長的連線時間。

【0103】 咸明白本發明不限於上述參照較佳具體實施例的細節，而是能完成許多修飾及變化而不會悖離以下申請專利範圍所定義的發明精神及範疇。

【符號說明】

【0104】

12	主要空氣壓縮器
14	冷卻器
16	閥
17	經冷卻且局部乾燥的空氣流
20	閥
24	容器
24a	第一層水吸附劑
24b	第二層
24c	霍佳劑層
24d	短小層二氧化碳吸附劑
26	容器
26a	第一層水吸附劑
26b	第二層
26c	霍佳劑層
26d	短小層二氧化碳吸附劑
28	歧管
30	閥
32	閥
34	排氣口
36	閥
40	產物氣體
42	歧管

46 閥

47 乾燥且不含二氧化碳的洗淨氣流

48 熱洗淨氣體流

52 加熱器

104. 12. 15
(2015 年 12 月修正)本
15日

申請專利範圍

1. 一種從包含氫及一氧化碳雜質的乾燥氣體移除該等雜質之方法，其中該乾燥氣體至少實質上不含二氧化碳，該方法包含使該乾燥氣體通過包含氧化錳和氧化銅的混合物之觸媒層，配合充分之滯留時間以生產從該包含氧化錳和氧化銅的混合物之觸媒層排出的至少實質上不含氫及一氧化碳的產物氣體，其中於該觸媒層中的滯留時間係至少 1.5 秒。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒包含 30 至 60 重量%錳及 10 至 30 重量%銅(以總原子質量為基準)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒係霍佳劑(hopcalite)。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乾燥氣體包含至多達約 20 ppm 氫。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乾燥氣體包含至多達約 50 ppm 一氧化碳。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乾燥氣體含有不多於約 10 ppm 水。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乾燥氣體含有不多

S

於約 10 ppm 二氧化碳。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧依照約 1 莫耳%至約 50 莫耳%的量存在於該乾燥氣體中。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乾燥氣體係空氣。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使該乾燥氣體於約 3 bar 至約 25 bar (0.3 MPa 至 2.5 MPa)的壓力下通過該觸媒層。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乾燥氣體係處於約 0°C 至約 60°C 的溫度。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物氣體包含不多於 10 ppb 一氧化碳。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物氣體包含不多於 10 ppb 氫。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒層的再生係藉由使再生氣體於至少 180°C 溫度下通過該觸媒層至少 25 分鐘。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該再生氣體包含氧以

供應氧至該觸媒層表面。

16.一種從包含氫及一氧化碳雜質的乾燥氣體移除該等雜質之方法，其中該乾燥空氣至少實質上不含二氧化碳，該方法包含使該乾燥氣體於約 3 bar 至約 25 bar (0.3 MPa 至 2.5 MPa)的壓力及約 0°C 至約 60°C 的溫度下通過霍佳觸媒層，而且在該霍佳觸媒層內的滯留時間為至少 1.5 秒以生產從該霍佳觸媒層排出的至少實質上不含氫及一氧化碳的產物氣體。

17.一種從包含水、二氧化碳、氫及一氧化碳雜質的氣體移除該等雜質之吸附單元，該單元包含吸附劑床，該吸附劑床由以下組成：

至少一吸附劑層，其係用於從該氣體移除水和二氧化碳以生產實質上不含二氧化碳的乾燥氣體；

一觸媒層，其係用於從該乾燥氣體移除氫及一氧化碳雜質以生產實質上不含氫及一氧化碳的產物氣體；及

任意地，另一吸附劑層，其係用於從該產物氣體移除二氧化碳，

其中該觸媒層包含氧化錳和氧化銅的混合物，且該觸媒層的長度足以提供該觸媒層中的乾燥氣體至少 1.5 秒的滯留時間。

18.如申請專利範圍第 17 項之吸附單元，其中該觸媒層包含 30 至 60 重量%錳及 10 至 30 重量%銅(以總原子質量為基準)。

19.如申請專利範圍第 17 項之吸附單元，其中該觸媒層係霍佳劑。

20.如申請專利範圍第 17 項之吸附單元，其中該單元係變溫吸附單元。

圖式

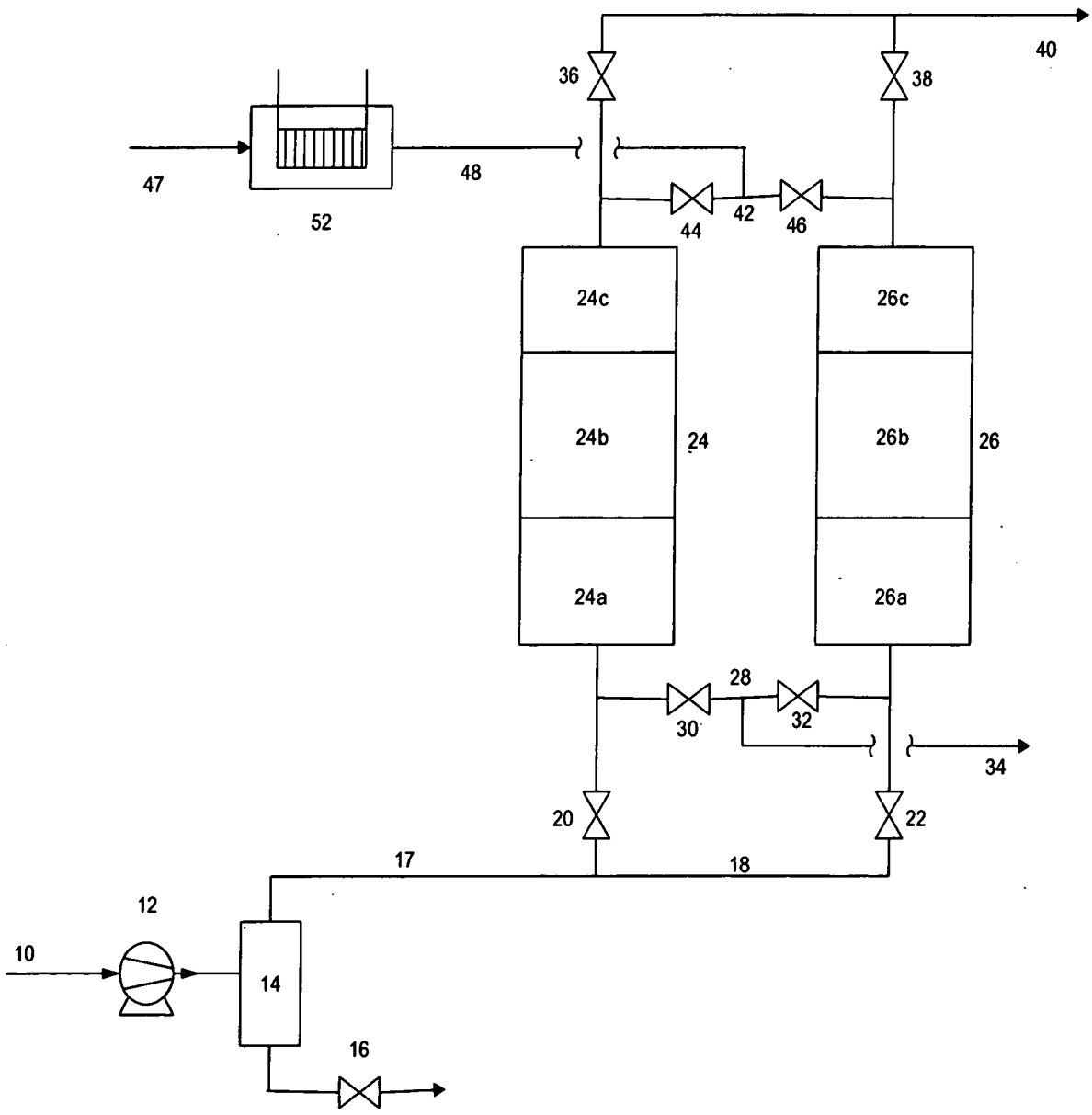
40
36
38
47
48
52
44
42
46
24c
26c
24b
24
26b
26
24a
26a
28
30
32
34
20
22
17
18
12
10
14
16

圖 1

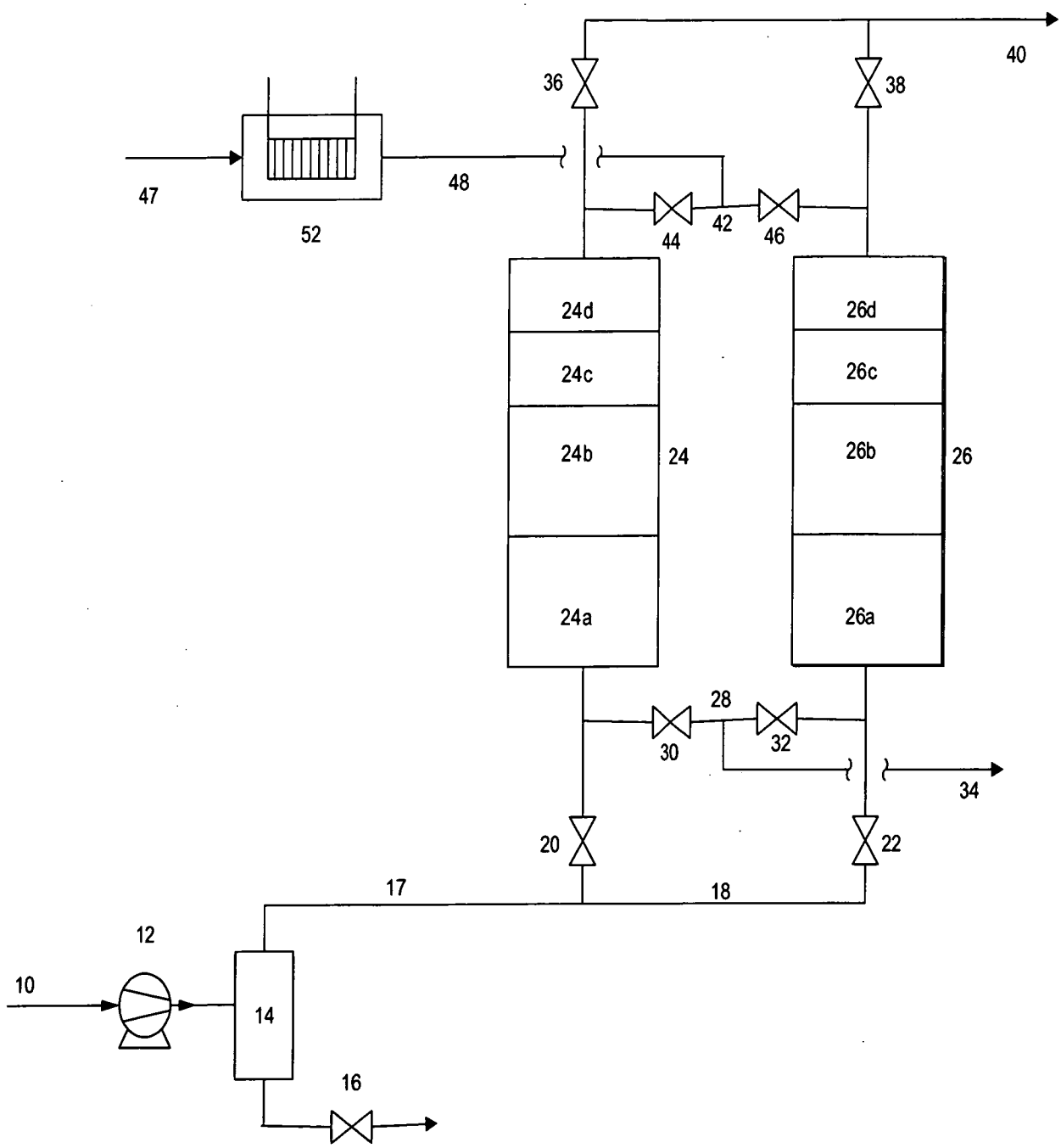
40
36
38
47
48
52
44
42
46
24d
24c
24b
24
24a
26d
26c
26b
26
26a
28
30
32
34
20
22
17
18
12
10
14
16

圖 2

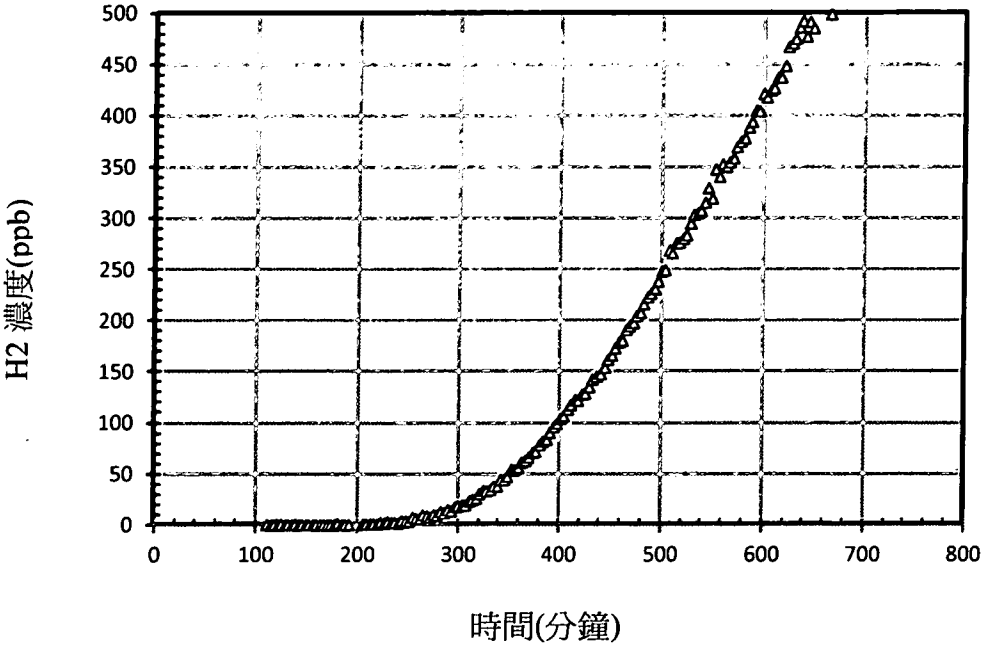
H2 濃度(ppb)
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
時間(分鐘)

圖 3

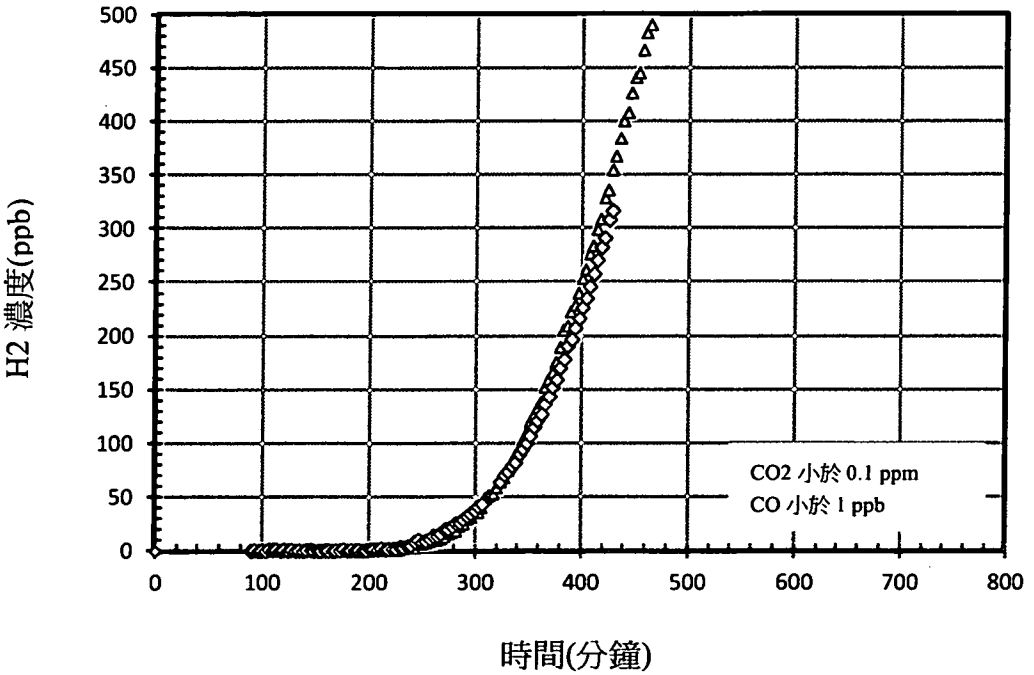
H2 濃度(ppb)
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
CO2 小於 0.1 ppm
CO 小於 1 ppb
時間(分鐘)

圖 4

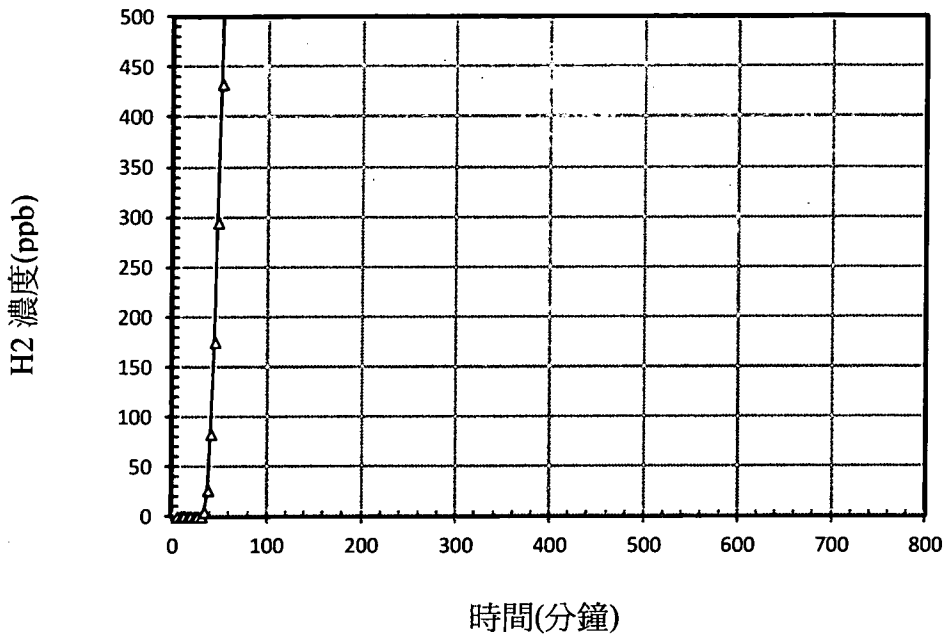
H2 濃度(ppb)
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
時間(分鐘)

圖 5

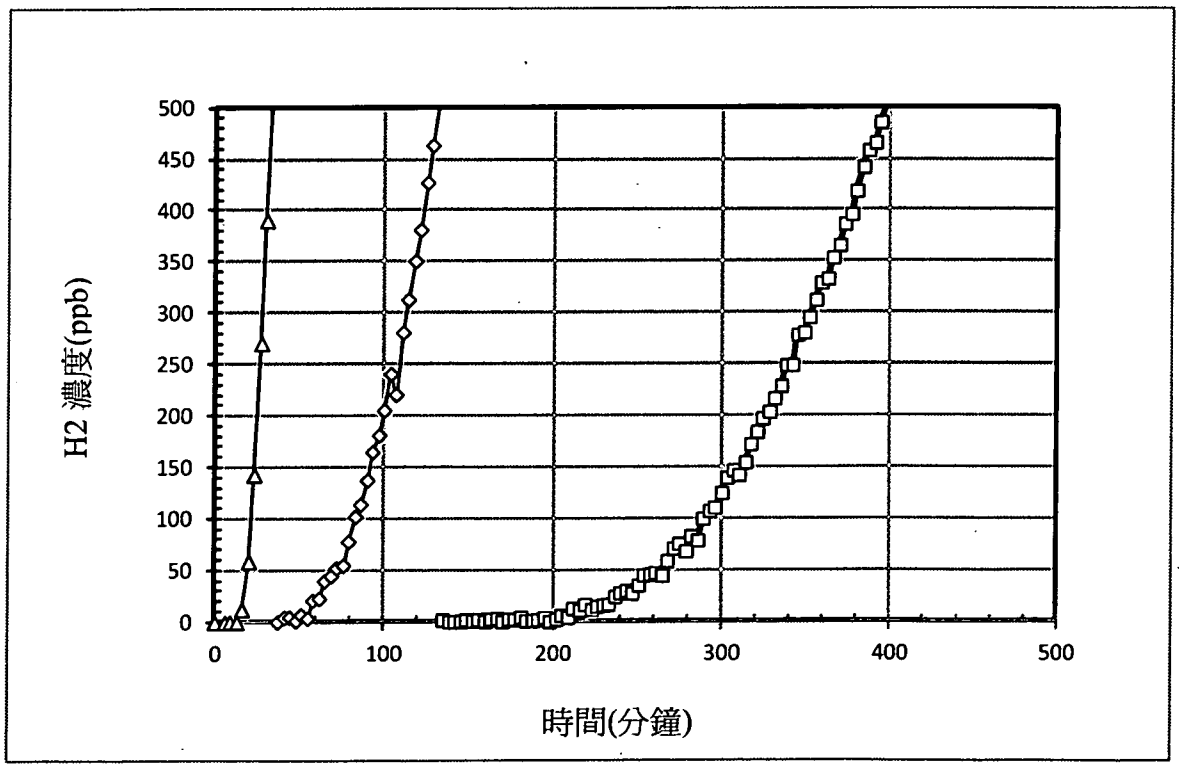
H2 濃度(ppb)
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
100
200
300
400
500
時間(分鐘)

圖 6

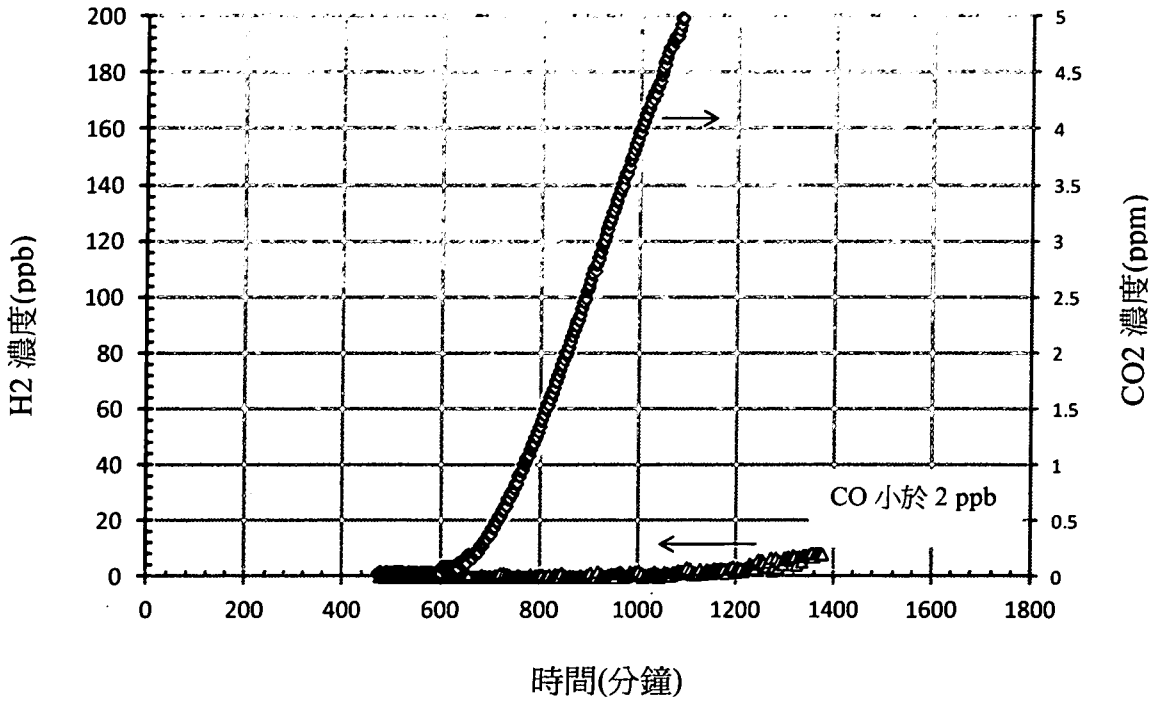
H2 濃度(ppb)
CO2 濃度(ppm)
CO 小於 2 ppb
時間(分鐘)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800

圖 7