



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201730102 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：106105485 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 18 日

(51)Int. Cl. : *C01B23/00 (2006.01)* *B01D53/047 (2006.01)*  
*B01J20/18 (2006.01)* *B01D3/00 (2006.01)*

(30)優先權：2016/02/22 美國 15/049,704

(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：巴卓拉 舒伯拉 朱羅帝 BHADRA, SHUBHRA JYOTI (BD)；懷特利 羅吉 帝  
 WHITLEY, ROGER DEAN (US)；劉 葛瑞特 志浩 LAU, GARRET CHI-HO  
 (US)；格雷安 大衛 洛斯 GRAHAM, DAVID ROSS (US)；赫朗 唐 麥克  
 HERRON, DONN MICHAEL (US)；趙 嶠 ZHAO, QIAO (US)；索倫森 艾琳  
 瑪麗 SORENSEN, ERIN MARIE (US)

(74)代理人：陳展俊

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：8 共 41 頁

(54)名稱

藉由冷變壓吸附的氬生產方法

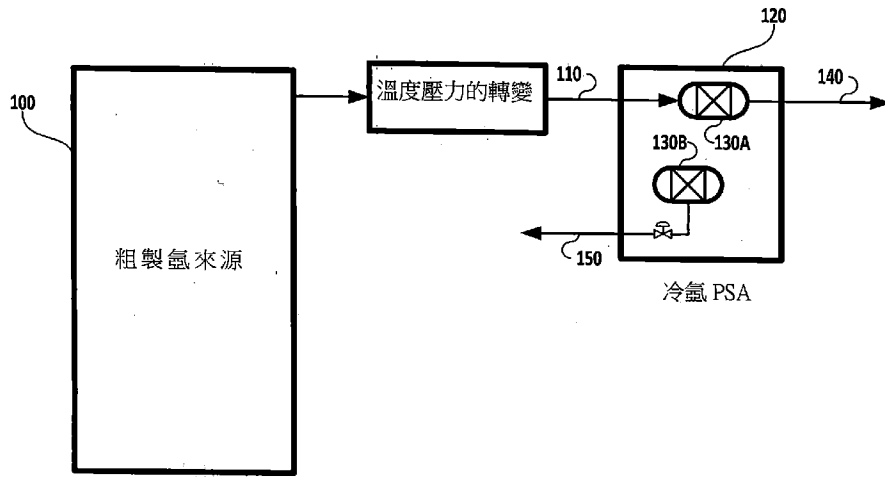
METHOD FOR ARGON PRODUCTION VIA COLD PRESSURE SWING ADSORPTION

(57)摘要

本文揭露的是用於自粗製氬流純化氬的方法及系統，其運用於-186°C至-20°C；更佳地-150°C至-50°C；而且最佳地-130°C至-80°C的冷溫度下利用氧選擇性沸石吸附劑的變壓吸附。在一些具體實施例中，該氧選擇性沸石吸附劑係 4A 沸石、菱沸石或其組合。

Methods and systems for purifying argon from a crude argon stream are disclosed, employing pressure swing adsorption at cold temperatures from -186°C to -20°C; more preferably from -150°C to -50°C; and most preferably from -130°C to -80°C with oxygen-selective zeolite adsorbent. In some embodiments, the oxygen-selective zeolite adsorbent is a 4A zeolite, a chabazite, or a combination thereof.

指定代表圖：



符號簡單說明：

100 . . . 粗製氫來源

110 . . . 冷加壓粗製  
氫流

120 . . . 冷氫變壓吸  
附製程

130A . . . PSA 床

130B . . . PSA 床

140 . . . 富含氫的產  
物流

150 . . . 廢物流

圖 1

※ 申請案號：106105485

※ 申請日：106/02/18

※IPC 分類：*C01B 23/00* (2006.01)  
*B01D 53/047* (2006.01)  
*B01J 20/18* (2006.01)  
*B01D 3/00* (2006.01)

**【發明名稱】(中文/英文)**

藉由冷變壓吸附的氩生產方法

METHOD FOR ARGON PRODUCTION VIA COLD  
PRESSURE SWING ADSORPTION

**【中文】**

本文揭露的是用於自粗製氩流純化氩的方法及系統，其運用於 $-186^{\circ}\text{C}$ 至 $-20^{\circ}\text{C}$ ；更佳地 $-150^{\circ}\text{C}$ 至 $-50^{\circ}\text{C}$ ；而且最佳地 $-130^{\circ}\text{C}$ 至 $-80^{\circ}\text{C}$ 的冷溫度下利用氧選擇性沸石吸附劑的變壓吸附。在一些具體實施例中，該氧選擇性沸石吸附劑係4A沸石、菱沸石或其組合。

**【英文】**

Methods and systems for purifying argon from a crude argon stream are disclosed, employing pressure swing adsorption at cold temperatures from  $-186^{\circ}\text{C}$  to  $-20^{\circ}\text{C}$ ; more preferably from  $-150^{\circ}\text{C}$  to  $-50^{\circ}\text{C}$ ; and most preferably from  $-130^{\circ}\text{C}$  to  $-80^{\circ}\text{C}$  with oxygen-selective zeolite adsorbent. In some embodiments, the oxygen-selective zeolite adsorbent is a 4A zeolite, a chabazite, or a combination thereof.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- 100 粗製氫來源
- 110 冷加壓粗製氫流
- 120 冷氫變壓吸附製程
- 130A PSA 床
- 130B PSA 床
- 140 富含氫的產物流
- 150 廢物流

**【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)

藉由冷變壓吸附的氩生產方法

METHOD FOR ARGON PRODUCTION VIA COLD

PRESSURE SWING ADSORPTION

## 【技術領域】

【0001】本揭露關於用於生產高純度氩的系統及方法。更明確地說，本揭露關於用於純化粗製氩的系統及方法，該粗製氩係事先利用低溫精餾塔，藉由冷溫度的變壓吸附自空氣回收。

## 【先前技術】

【0002】自低溫空氣分離單元(ASU)設備生產氩的方法已為人所知。該 ASU 設備也可生產氧及/或氮。傳統上，該 ASU 設備總是具有高和低壓蒸餾塔及粗製氩塔，舉例來說，如准予 Howard 等人的美國專利第 5,313,800 號所述。在某些案例中該粗製氩塔可以分隔壁構型與該低壓塔合併，舉例來說，如准予 Agrawal 等人的美國專利第 6,240,744 號所述。為了達成此揭露的目的，我們揭露該氩的生產方法，儘管熟悉此技藝者能輕易明白，將會產生富含氧及/或氮的物流，該等物流能分開地處理或送返該 ASU 以供進一步處理。

【0003】低溫蒸餾所產生的粗製氩，自氧/氮/氩分離塔的中段取走，能含有介於 5 與 20%之間的氩、低於 0.1%氮及剩

下部分的氧。自氫/氧分離塔的頂部取出的粗製氫含有至少 50 體積%氫、低於 2 體積%氮及剩下部分的氧。更常地，此組合物係至少 80 體積%氫、低於 0.5 體積%氮及剩下部分的氧。對許多最終用途而言此純度水準並不適合。已經有數種方法被用於將該粗製氫流進一步純化，包括所謂的脫氧或吸氣劑方法，其需要昂貴的金屬觸媒/吸氣劑、現場產生的氫及不受控的放熱反應的可能危害；單獨低溫蒸餾，其於較小規模設備處需要成本很高的較大蒸餾塔；或各自具有其本身缺點的多重吸附製程。

**【0004】** 在先前技藝中有數個實例(准予 Jones 等人的美國專利第 2,810,454 號、准予 Allam 等人的美國專利第 3,928,004 號、准予 Golovko 等人的美國專利第 3,996,028 號、准予 Kovak 等人的美國專利第 5,159,816 號)於低溫吸附製程中利用 4A 沸石(也被稱作 NaA 沸石)自氫分離氧。這些實例教導於低於  $-100^{\circ}\text{C}$  的供料溫度下吸附以限制氫進入 4A 細孔並且避免顯著的氫共吸附。然而，為了產生被教導的變溫吸附(TSA)循環，必須外加熱能自該吸附劑將氧脫附。於這些再生溫度下，氫能於較快速率下進入 4A 細孔，而且若在冷卻下來期間與該吸附劑直接接觸便保持陷於該等細孔中，從而使氧的工作容量降低。這必須得藉由臨近該吸附劑抽真空將壓力降至低於周遭環境而且接著藉由間接裝置冷卻回到供料溫度。這些熱變動，結合真空壓力，使隨著滲漏至大氣氣體而污染該吸附劑的可能性提高了。

**【0005】** 該先前技藝也教導藉由變壓吸附(PSA)或真空變

壓吸附(VPSA)於周遭溫度下使用碳分子篩(CMS)或其他吸附劑將氫純化的方法(准予 Nguyen 的美國專利第 5,730,003 號、准予 Graham 等人的美國專利第 7,501,009 號、准予 Zhong 等人、Rege 等人的美國專利第 6,500,235 號、准予 Baksh 等人的美國專利第 6,527,831 號)。除非運用包含 2 或更多組壓縮器及容器的電力和成本密集之多重列 PSA 製程(美國專利第 6,500,235 准予 Zhong 等人的), 否則這些製程傾向於提供低於 40%的較低回收率。VPSA 製程在再生期間也需要真空, 提高了滲漏至大氣污染物的機會。Verma 等人描述 CMS 於 25°C、0°C 及 -84°C 下的氣體吸取性質, 其顯示當溫度降低時超過 Ar 的 O<sub>2</sub> 選擇性之增進, 但是卻未提及關於依氫回收率或氫生產力或氫純度的角度改善製程效能指標之製程資訊例如循環時程、床數、操作條件等等。該 PSA 的低氫回收率能藉由使廢氣自該 PSA 再循環回該低溫蒸餾設備而被調節。然而當使用 CMS 時, 該製程需要確保碳沒被送返該低溫蒸餾塔的裝置。舉例來說能使用過濾系統(准予 Graham 等人的美國專利第 7,501,009 號)。關此, 吾人所欲為減少, 若沒消除, 該系統使用的碳量。

**【0006】** 因此, 吾人所欲為研發能完成以下一或多者的用於純化氫(Ar)氣的系統及方法: 改善氫回收率; 需要較少裝備; 需要較少能量; 限制廢物流; 藉由提高生產量減少廢物流的再循環; 限制返回該低溫蒸餾塔的碳量; 減少過濾該再循環流的需求; 減小床尺寸; 提高生產力; 及其他改良之處。本文討論的是能滿足這些預期品質中的一或多者的純化粗製

氫流之系統及方法。

### 【發明內容】

【0007】某些具體實施例藉著先前技藝系統及方法提供上述問題及/或其他者的解決方法。

【0008】某些具體實施例提供一種用於生產純化氫產物之方法，該方法包含提供於 $-186^{\circ}\text{C}$ 至 $-20^{\circ}\text{C}$ 的溫度及 2 bara 至 20 bara 的壓力下呈蒸氣形態的加壓粗製氫流，將該加壓粗製氫流引進含有氧選擇性沸石吸附劑而且於 $-186^{\circ}\text{C}$ 至 $-20^{\circ}\text{C}$ 下操作的變壓吸附設備，自該變壓吸附設備抽走富含氫的產物，及使該氧選擇性沸石吸附劑於大於優勢的周遭壓力 (prevailing ambient pressure) 的壓力下再生。在一些具體實施例中，該粗製氫流係於 $-150^{\circ}\text{C}$ 至 $-50^{\circ}\text{C}$ 的溫度下供給該 PSA，有些於 $-130^{\circ}\text{C}$ 至 $-80^{\circ}\text{C}$ 。在一些具體實施例中，該粗製氫蒸氣流係於 2 bara 至 8 bara 的供料壓力下供給該 PSA。在一些具體實施例中，該氧選擇性沸石吸附劑係選自該等 4A 型沸石及鈉交換型菱沸石 (NaCHA)，在某些例子中該 PSA 中的氧選擇性沸石吸附劑係具有選自 1.3 至 1.8 或約 1.6 的 Si/Al 比的鈉交換型菱沸石 (NaCHA (1.6))。

【0009】某些具體實施例提供提供一種用於生產純化氫產物之方法，該方法包含提供來自第一低溫蒸餾塔的粗製氫流；使該粗製氫流汽化；使該粗製氫蒸氣流通過變壓吸附設備；自該變壓吸附設備抽走富含氫的產物；及將該氧選擇性沸石吸附劑再生；其特徵為：該粗製氫流係於 $-186^{\circ}\text{C}$ 至 $-20^{\circ}\text{C}$

的溫度下供給該 PSA 設備；該 PSA 設備含有氧選擇性沸石吸附劑；其中該 PSA 設備除非是壓力變化或吸附/脫附的函數關係否則在操作期間的操作溫度未被提高；及該氧選擇性沸石吸附劑係於比優勢的周遭壓力更高的壓力下再生。在一些具體實施例中，該氧選擇性沸石吸附劑係選自 4A 沸石、鈉交換型菱沸石及其組合。在一些具體實施例中，該 PSA 係於  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$  下進行。

**【0010】** 某些具體實施例提供一種用於生產氫氣體之系統，該系統包含至少二吸附床的變壓吸附設備，各吸附床含有適合於  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$  的溫度下使用的氧選擇性沸石吸附劑。

**【0011】** 以下描述的是本發明的某些具體實施例：

**【0012】** 具體實施例 1. 一種用於生產純化氫產物之方法，該方法包含：提供於  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$  的溫度下的加壓粗製氫蒸氣流；將該加壓粗製氫蒸氣流引進含有氧選擇性沸石吸附劑的變壓吸附設備而且於  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$  下操作該變壓吸附設備；自該變壓吸附設備抽走富含氫的產物，及使該氧選擇性沸石於大於優勢的周遭壓力的壓力下再生；其中該變壓吸附設備除非是壓力變化或吸附/脫附的函數關係否則在操作期間的操作溫度未被提高。

**【0013】** 具體實施例 2. 如具體實施例 1 之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流來自空氣蒸餾製程而且由粗製氫塔的頂部或頂部附近生產，該加壓粗製氫蒸氣流具有包含氧、氮及 50 莫耳%至 99.5 莫耳%氫的組成。

【0014】具體實施例 3. 如具體實施例 1 或 2 中任一項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流包含氧、約 70 莫耳%至約 97 莫耳%氫及約 0.5 莫耳%氮。

【0015】具體實施例 4. 如具體實施例 1 至 3 中任一項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流於  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$  的溫度下被引進該變壓吸附設備，而且於  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$  的溫度下操作該變壓吸附設備。

【0016】具體實施例 5. 如具體實施例 1 至 3 中任一項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流於  $-130^{\circ}\text{C}$  至  $-80^{\circ}\text{C}$  的溫度下被引進該變壓吸附設備而且於  $-130^{\circ}\text{C}$  至  $-80^{\circ}\text{C}$  的溫度下操作該變壓吸附設備。

【0017】具體實施例 6. 如具體實施例 1 至 5 中任一項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流於 2 bara 至 20 bara 的供料壓力下被引進該變壓吸附設備。

【0018】具體實施例 7. 如具體實施例 1 至 5 中任一項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流於 2 bara 至 8 bara 的供料壓力下被引進該變壓吸附設備。

【0019】具體實施例 8. 如具體實施例 1 至 7 中任一項之方法，其中該氧選擇性沸石吸附劑係選自該 4A 型沸石及鈉交換型菱沸石。

【0020】具體實施例 9. 如具體實施例 1 至 7 中任一項之方法，其中該氧選擇性沸石吸附劑係具有 1.3 至 1.8 的 Si/Al 比之鈉交換型菱沸石。

【0021】具體實施例 10. 如具體實施例 9 之方法，其中該

鈉交換型菱沸石具有約 1.6 的 Si/Al 比。

**【0022】** 具體實施例 11. 如具體實施例 1 至 10 中任一項之方法，其中該變壓吸附設備也包含一或更多用於移除氫的以平衡為基礎的沸石。

**【0023】** 具體實施例 12. 如具體實施例 11 之方法，其中該等用於移除氫的以平衡為基礎的沸石係選自鈉 X 型沸石、鈣 X 型沸石、鈣交換 A 型沸石(CaA 或 5A)或其組合。

**【0024】** 具體實施例 13. 如具體實施例 1 至 12 中任一項之方法，其中在該加壓粗製氫蒸氣流引進該變壓吸附設備以前，該加壓粗製氫蒸氣流的至少一部分係提高壓力而形成被供給該變壓吸附設備的壓縮含氫流。

**【0025】** 具體實施例 14. 如具體實施例 1 至 5 及 7 至 13 中任一項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流的產生係藉由自空氣蒸餾製程以低壓蒸氣型式抽走粗製氫，將該低壓粗製氫蒸氣暖化並且將該暖化低壓粗製氫蒸氣壓縮形成 2 bara 至 8 bara 而形成該加壓粗製氫蒸氣。

**【0026】** 具體實施例 15. 如具體實施例 14 之方法，其另外包含將該加壓粗製氫蒸氣冷卻而形成  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$ 。

**【0027】** 具體實施例 16. 如具體實施例 1 至 5 及 7 至 13 中任一項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流的產生係藉由自空氣蒸餾製程以低壓蒸氣型式抽走粗製氫並且將該低壓粗製氫蒸氣直接壓縮至 2 bara 至 8 bara 以形成該加壓粗製氫蒸氣。

**【0028】** 具體實施例 17. 如具體實施例 16 之方法，其另外包含，調整該加壓粗製氫蒸氣的溫度而形成  $-186^{\circ}\text{C}$  至

-20°C。

**【0029】** 具體實施例 18. 如具體實施例 1 至 5 及 7 至 13 中任一項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流的產生係藉由自空氣蒸餾製程以低壓液體型式抽走粗製氫，將該低壓粗製氫液體的壓力提高至 2 bara 至 8 bara，並且將該加壓粗製氫液體汽化形成該加壓粗製氫蒸氣流。

**【0030】** 具體實施例 19. 如具體實施例 18 之方法，其另外包含調整該加壓粗製氫蒸氣流的溫度至 -186°C 至 -20°C。

**【0031】** 具體實施例 20. 如具體實施例 1 至 19 中任一項之方法，其中將該氧選擇性沸石吸附劑再生係於高於優勢的周遭壓力約 0.1 bar 至約 0.5 bar 的壓力下進行。

**【0032】** 具體實施例 21. 如具體實施例 1 至 20 中任一項之方法，其中將該氧選擇性沸石吸附劑再生包含自該變壓吸附設備抽走富含氧的氣體及使其再循環回到低溫蒸餾塔。

**【0033】** 具體實施例 22. 如具體實施例 1 至 21 中任一項之方法，其另外包含將該富含氫的產物供入蒸餾塔以移除氫。

**【0034】** 具體實施例 23. 一種用於生產純化氫產物之方法，該方法包含：提供來自第一低溫蒸餾塔的加壓粗製氫流；使該加壓粗製氫流汽化；於 -186°C 至 -20°C 的溫度及 2 bara 至 8 bara 的供料壓力下將該汽化粗製氫流引進含有氧選擇性沸石吸附劑的變壓吸附(PSA)設備；於 -186°C 至 -20°C 的溫度下操作該 PSA 設備；自該 PSA 設備抽走富含氫的產物；而且於大於優勢的周遭壓力的壓力下將該氧選擇性沸石再生；其中在操作期間該 PSA 設備除非是壓力變化或吸附/脫附的函數

關係否則在操作期間的操作溫度未被提高。

**【0035】** 具體實施例 24. 如具體實施例 23 之方法，其中該汽化粗製氫流於  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$  的溫度下被引至該 PSA 設備，而且於  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$  的溫度下操作該 PSA 設備。

**【0036】** 具體實施例 25. 如具體實施例 23 之方法，其中該汽化粗製氫流於  $-130^{\circ}\text{C}$  至  $-80^{\circ}\text{C}$  的溫度下被引至該 PSA 設備，而且於  $-130^{\circ}\text{C}$  至  $-80^{\circ}\text{C}$  的溫度下操作該 PSA 設備。

**【0037】** 具體實施例 26. 如具體實施例 23 至 25 中任一項之方法，其中該氧選擇性沸石吸附劑係選自 4A 沸石、鈉交換型菱沸石或其組合。

**【0038】** 具體實施例 27. 一種用於生產氫氣之系統，該系統包含：包含至少二吸附床的變壓吸附 (PSA) 設備，各吸附床含有適合於  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$  的溫度下使用的氧選擇性沸石吸附劑。

**【0039】** 本文的說明書表示本質的例示，普通熟悉此技藝者將能輕易明白落在本揭露的範疇和精神以內的其他變化及具體實施例。

### **【圖式簡單說明】**

#### **【0040】**

圖 1 顯示根據本文所述的某些具體實施例的基礎系統之示意圖；

圖 2 係描繪依據某些具體實施例應用的 PSA 循環之流程圖；

圖 3A 係描繪於周遭溫度下的 CMS 的模擬回收率及生產力效能之圖形；

圖 3B 係描繪於冷溫度下的 4A 沸石的模擬回收率及生產力效能；

圖 3C 係描繪於冷溫度下的鈉菱沸石的模擬回收率及生產力效能之圖形；

圖 4 係描繪於不同溫度下的不同吸附劑的有效選擇性及 O<sub>2</sub> 容量之圖形；

圖 5 係依據某些具體實施例的系統示意圖及流程圖；

圖 6 係依據某些具體實施例的系統示意圖及流程圖；

圖 7 係依據某些具體實施例的系統示意圖及流程圖；

圖 8 係依據某些具體實施例的系統示意圖及流程圖。

## 【實施方式】

【0041】本揭露聚焦於由低溫空氣純化系統所生產的粗製氫流之處理，但是承認任何可使用的粗製氫來源。舉例來說，粗製氫流可來自如所述的低溫空氣純化系統或當作工業應用的回收流及其他來源。

【0042】如用於本文的，該措辭"塔"意指蒸餾或分餾塔或帶，亦即，接觸塔或帶，其中使液體和蒸氣相逆流接觸以引起流體混合物的分離，舉例來說，藉由使該蒸氣相和液相在一連串於該塔內垂直間隔開的盤或板上接觸及/或在填充構件例如結構化或不規則填充物上接觸。關於蒸餾塔的進一步討論，參見由 R. H. Perry 及 C. H. Chilton 編著的 *Chemical*

*Engineer's Handbook*, 第五版, McGraw-Hill Book Company, New York, 第 13 段, 連續蒸餾製程。該措辭, 雙塔, 係用以表示較高壓力塔, 其上方部位與較低壓力塔的下方部位呈熱交換關係。

【0043】如用於本文的, 該措辭“流體”意指氣體、液體或其組合。

【0044】如用於本文的, 該措辭“變壓吸附”、“PSA”或“變壓吸附器”或類似措辭表示變壓吸附, 不包括真空。當任何循環步驟中運用真空時, 將會提及“真空變壓吸附”、“VPSA”或類似的語言。為求清晰, 除非另行指明, 否則就該 PSA 循環中的所有步驟而言, 與該等揭露方法相關的 PSA 皆涉及於或高於該優勢的周遭壓力的壓力。

【0045】如用於本文的, 該措辭“周遭壓力”意指該製程所在處的環境空氣的壓力。

【0046】如用於本文的, 該措辭“粗製氫塔”意指與雙塔低溫空氣分離設備相關聯的蒸餾塔(參見美國專利第 5,730,003 號, 圖 1, 單元 53)。該塔的操作壓力常為 1 bara 至 2 bara。

【0047】如用於本文的, 該措辭“粗製氫”意指自該粗製氫塔的頂部或頂部附近移除的含氫流體。粗製氫通常包括不同量的氫、氧及氮。依據該來源, 粗製氫包含至少 50 莫耳%而且更常地至少 80 莫耳%氫, 剩下的部分為氮及氧。

【0048】如用於本文的, 該措辭“富含氫的產物”意指已經是富含氫, 而且至少氧耗乏的分離產物。

【0049】如用於本文的, 該措辭“冷壓縮器”意指用以將引

入溫度低於環境，通常低於環境相當多，舉例來說， $-186^{\circ}\text{C}$ 至 $-20^{\circ}\text{C}$ ，的蒸氣的壓力提高之壓縮器。

【0050】如用於本文的，該措辭“暖壓縮器”意指用以將引入溫度接近環境的蒸氣的壓力提高之壓縮器。排出流體係於熱交換器中使用環境冷卻來源例如空氣或水冷卻至接近周遭溫度。

【0051】如用於本文的，該措辭“加壓粗製氫”意指壓力大於該粗製氫塔的粗製氫流體。舉例來說，2 bara 至 20 bara。

【0052】如用於本文的，該措辭“冷加壓粗製氫”意指壓力為 2 bara 至 20 bara 而且溫度為 $-186^{\circ}\text{C}$ 至 $-20^{\circ}\text{C}$ 的粗製氫流體。

【0053】如用於本文的，該措辭“冷 Ar PSA”意指用以加工含氫供料而生產富含氫的產物之 PSA。該操作壓力總是高於該周遭壓力而且該操作溫度係為 $-186^{\circ}\text{C}$ 至 $-20^{\circ}\text{C}$ 。

【0054】如用於本文的，該措辭“再生/洗淨氣體”意指實質上不含雜質而且用以在準備另一供料循環時自吸附劑脫附雜質的氣體。

【0055】如用於本文的，該措辭“廢氣”意指無用氣體(void gas)在排放及洗淨步驟期間自該容器脫附氣體之混合物。等到供料及均壓(pressure equalization)步驟之後自該 PSA 系統抽出該混合物當作低壓流。

【0056】如用於本文的，該措辭“最終氫加工單元”意指用以提供該富含氫的產物的拋光純化及/或液化之單元。普通熟悉空氣分離者皆知道加工步驟。關於更細的細節，參照准予 Graham 等人的美國專利第 7,501,009 號。

【0057】如用於本文的，該措辭“泵”意指用以提升液體壓力的裝置。

【0058】如用於本文的，該措辭“熱交換器”意指用將熱自較熱流體轉移給較冷流體的裝置。該熱轉移屬於間接性，其中該較熱和較冷流體並沒有混合而是被金屬製表面隔開。。。

【0059】如用於本文的，該措辭“汽化器”意指用以將液體轉化成蒸氣的熱交換器，熱則由外部熱流體提供。

【0060】圖 1 係描繪基礎系統及方法學的示意圖。粗製氫來源 100 提供在被當作供料氣體(物流 110)送往 PSA 120 (在此被顯示成二床單元)以前，被調整成 $-186^{\circ}\text{C}$  至 $-20^{\circ}\text{C}$  的溫度及 2 bara 至 20 bara 的壓力(溫度壓力的轉變)之粗製氫流體。該物流 110 的壓力(如該 PSA 的供料入口處測到的)定義該 PSA 的最大操作壓力。給該等 PSA 床 130A、130B 裝填具有偏好氧超過氫的選擇性之沸石。該 PSA 生產富含氫的產物 140，其包含氧濃度比該進入 PSA 的流體更低的氧濃度之流體。在床 130A 或 130B 中任一者的壓力降至高於該優勢的周遭壓力(如該 PSA 的洗淨出口處測量的) 0.1 bar 至 0.5 bar 而且被洗淨而將該沸石吸附劑再生之情形中，該 PSA 也生產廢物流 150。廢物流 150 包含含有比該進入 PSA 120 的流體更高氧濃度之流體，而且可被反饋至該系統的較早部分，例如該空氣純化單元，或被送往該系統的另一部分以供進一步處理。

【0061】圖 2 描繪某些具體實施例中應用的示範 PSA 製程中的特定循環步驟。普通熟悉此技藝者能輕易地知道其他床可視需要使用而且該等 PSA 循環步驟可視需要修改，而不會

悖離本揭露的範疇及精神。

【0062】如圖 2 所描繪的，該 PSA 循環能被彙總成：步驟 1：供料；步驟 2：均衡卸壓 1；步驟 3：雙重均衡卸壓 2；步驟 4：逆流排放(counter-current blow-down)；步驟 5：洗淨；步驟 6：均衡再加壓 1；步驟 7：雙重均衡再加壓 2；及步驟 8：藉著產物及供料再加壓。

【0063】此處顯示的示範 PSA 循環時程係二床多步驟製程，其中各床進行以下循環順序：吸附(供料)；均衡卸壓；逆流排放；洗淨；均衡再加壓及藉著產物及供料再加壓。該循環順序顯示頂部至頂部及中間至底部均壓。均衡氣體通過該吸附器床的底(供料)端轉移也可被視為均壓的有效措施。均衡氣體通過該吸附器床的底部轉移能藉著同步頂部均衡，或不同頂部均衡完成。普通熟悉此技藝者皆知道該 PSA 設備的各個不同實施方式。如普通熟悉此技藝者所知，其他循環時程皆可用作可供選擇的具體實施例。

【0064】如本文所述的，該等 PSA 床 130A、130B (參見圖 1)裝載著 O<sub>2</sub> 選擇性沸石。在一些具體實施例中，該等 PSA 床實質上不含陽離子，特別是碳分子篩(CMS)，其於有關氫富集的其他 PSA 方法中常能見到。透過 O<sub>2</sub> 選擇性沸石及本文所述的低溫的選擇，能勝過先前方法，例如於周遭溫度下運用 CMS 者(例如 Graham 等人，美國專利第 7,501,009 號)，達成選擇性及生產力二者的顯著改善。

【0065】在一些具體實施例中，PSA 係自 -186°C 進行至 -20°C；於某些具體實施例中自 -150°C 進行至 -50°C，而且於

某些具體實施例中自  $-130^{\circ}\text{C}$  進行至  $-80^{\circ}\text{C}$ ，或介於此等溫度之間的任何值或值的範圍。該 PSA 期間的溫度係藉由讓溫度靠吸附的壓力和熱的變化變動，而不是藉由主動加熱或主動冷卻，而簡單地保持著。

**【0066】** 該 PSA 床的吸附(供料)步驟中生產出富含氫的物流 140。一旦 PSA 床 130A 或 130B (參見圖 1) 充滿著雜質，而且均衡氣體的轉移完成了，其便能藉由卸壓，接著用產物氫氣逆流地洗淨使  $\text{O}_2$  脫附而被再生。此卸壓及洗淨氣體包含廢氣流 150 (圖 1)，其具有高的  $\text{O}_2$  濃度，而且能任意地再循環回該粗製氫來源以供進一步純化。相對於 CMS 系統，此廢氣流 150，在一些具體實施例中，實質上不含碳，從而免除過濾器的需求並且使揮發性碳引進該粗製氫來源的可能富含氧的環境之可能性降低。當此再生正在進行時，第二床正用以生產氫產物流。該二床多步驟製程無法伴隨著連續產物抽取進行連續供料。然而，如該 PSA 技藝中眾所周知的，使用多床(多於二床) PSA 製程便能連續生產。

**【0067】** 在一些具體實施例中，該富含氫的產物具有高於 90% 氫。在一些具體實施例中，該富含氫的產物具有高於 99% 氫。在一些具體實施例中，該富含氫的產物具有高於 99.99% 氫。在一些具體實施例中，該富含氫的產物具有高於 99.999% 氫。在一些具體實施例中，該富含氫的產物具有高於 99.9998% 氫。圖 4 係關於 CMS 於  $20^{\circ}\text{C}$  下、4A 沸石於不同溫度下及 NaCHA (1.6) 於  $-100^{\circ}\text{C}$  下的有效的  $\text{O}_2/\text{Ar}$  選擇性對比於  $\text{O}_2$  容量之製圖。有效選擇性係由以下計算出來： $\text{H}_{\text{O}_2}/\text{H}_{\text{Ar}}$  \*

$(K_{O_2}/K_{Ar})^{0.5}$ ，其中 H 係亨利係數(Henry's constant)而且 K 係個別氣體的吸取速率係數。此計算結合平衡選擇性及動力學選擇性以評估吸附製程的總體分離有效性。

【0068】圖 4 顯示當與於周遭(20°C)溫度下的 4A 沸石相比時，於周遭(20°C)溫度下的 CMS 的選擇性及 O<sub>2</sub> 容量二者皆優異。然而，於 -100°C 下，4A 沸石證實比於周遭溫度下的 CMS 更高許多的 O<sub>2</sub> 容量，而且出乎意外地，當與於周遭溫度下的 CMS 相比時保持等效的有效選擇性。該先前技藝教導使用 4A 沸石的製程必須於低於 -133°C 下操作以達成實用的 O<sub>2</sub>/Ar 選擇性，如於 -150°C 下的 4A 的數據點例示的。(參見例如，美國專利第 3,996,028 號，Golovko。)然而，於低溫下，該先前技藝教導在變壓洗淨-於 -150°C 下吸附以回收穩態 O<sub>2</sub> 工作容量以後必須外加熱量及/或真空-的期間 O<sub>2</sub> 無法自 4A 沸石有效地脫附。外加熱量及/或真空將帶來缺點例如：能量密集加熱再生；裝備的熱應力；及增加滲漏至該系統中的可能性。該系統中的滲漏在真空系統中又更不利，因為真空吸引而滲漏至該系統中，所以引進外界污染物。根據本文討論的具體實施例，在該再生循環期間沒外加熱量或真空。也就是說，該氧選擇性沸石吸附劑床係於等於或大於該優勢的周遭壓力的壓力下再生。不對任何 PSA 循環外加真空。由先前技藝方法無法顯而見靠沸石吸附劑的 PSA 循環能於本文期待的低溫下進行。舉例來說自 -186°C 至 -20°C；於某些具體實施例中 -150°C 至 -50°C，而且於某些具體實施例中 -130°C 至 -80°C，同時保持實質上不會隨著重複循環而減小的穩態 O<sub>2</sub>

工作容量。

【0069】該變壓吸附系統，可能是任何適合系統，但是通常包含至少二變壓吸附容器 130A 及 130B，各吸附床含有一或更多層的吸附劑。至少其中之一層包含氧選擇性沸石吸附劑，特別是適合有關低溫者。4A 沸石及菱沸石可用是因為其於這些溫度下的效能而且事實上其不含碳。特別是，與此同時申請(而且以引用方式將其全文併入本文的)美國專利案序號第 15/049610 號、第 15/049659 號及第 15/049634 號，發明名稱為 Modified Chabazite 吸附劑 Compositions, Methods of Making and Using Them (代理人編號 07939、07952 及 07953)，描述適合用於本文所述的系統及方法的改性菱沸石。

【0070】在一些具體實施例中，該吸附劑係選自 4A 沸石及菱沸石或其組合。使用時，該等菱沸石通常是具有約 1.3 至約 1.8 的 Si/Al 比的鈉交換型沸石，而且於某些具體實施例中約 1.6。最好能避免碳分子篩吸附劑。也能使用其他鹼交換型菱沸石例如混合鉀-鈉型菱沸石。

【0071】除了氧選擇性沸石吸附劑以外，該變壓吸附容器可含有其他吸附劑或粒子，無論是呈單獨層或與彼等混合。舉例來說，在一些具體實施例中，氮選擇性吸附劑也可用以在該 PSA 製程期間移除氮。該氮選擇性吸附劑可被用於移除氮的以平衡為基礎的沸石。在一些具體實施例中，該等用於移除氮的以平衡為基礎的沸石係鈉 X 型沸石、鈣 X 型沸石、鈣交換型 A 沸石 (CaA 或 5A，其中 Ca 交換水準通常為 80% 或更高)或其組合。

【0072】 在一些具體實施例中，避免用 CMS 以消除任何碳引進該低溫系統。該變壓吸附系統可藉由此技藝中已知的不同循環步驟操作，尤其是氮 PSA 系統中使用的步驟。

【0073】 在接下來的說明中，咸了解 PSA 操作的最大供料壓力係為 2 bara 至 20 bara，而且於某些具體實施例中 2 bara 及 8 bara，而該再生壓力係高於該優勢的周遭壓力 0.1 bar 至 0.5 bar。咸亦了解該 PSA 操作的溫度係為  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$ ；於某些具體實施例中  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$ ，而且於某些具體實施例中  $-130^{\circ}\text{C}$  至  $-80^{\circ}\text{C}$ 。

【0074】 本發明之一實施方式係舉例說明於圖 5。粗製氫流 501 係以蒸氣形態自該粗製氫塔 500 的頂部或頂部附近生產。物流 501 係於冷壓縮器 503 中升壓而形成加壓粗製氫流 505。物流 505 係於熱交換器 507 中任意地暖化至期望的吸附溫度而生產冷加壓粗製氫流 110。物流 110 供料給冷 Ar PSA 120。富含氫的產物流 140 係於吸附壓力下生產當作產物，而且廢氣流 150 係於低於該吸附壓力，但是高於該優勢的周遭壓力下被抽走。富含氫的產物流 140 係任意地於熱交換器 507 中冷卻，接著被引至最終氫加工單元 511。單元 511 可能：將所有或部分的物流 509 液化及/或自物流 509 移除殘留的氮雜質。該廢氣流 150 係任意地於熱交換器 507 中冷卻，接著被送返粗製氫塔 500 當作再循環流 513。

【0075】 由於關聯壓縮器 503 的溫度提高，及介於物流 513 與 505 之間必需的溫度差，物流 513 可能太暖而無法直接返回粗製氫塔 500。在此情況中圖 5 構型中可包括許多任選步

驟。舉例來說：1) 可在其再循環至粗製氫塔 500 以前運用另一熱交換器將物流 513 進一步冷卻；2) 可在其引進熱交換器 507 以前運用另一熱交換器將物流 505 冷卻；3) 可將另一冷物流引至熱交換器 507 以提供寒冷水準的冷卻作用，從而造成物流 513 及任意地物流 509 被冷卻。

**【0076】** 本發明的另一實施方式係舉例說明於圖 6。除了處理粗製氫流 501 的順序，本實施方式與圖 5 類似。如圖 6 所示，物流 501 先在熱交換器 507 中暖化以提供物流 605，其隨後透過冷壓縮器 503 中提高壓力而形成冷加壓粗製氫流 110。比較圖 5 的實施方式，本實施方式消除進一步冷卻物流 513 及任意地物流 509 的需求。

**【0077】** 本發明的另一實施方式係舉例說明於圖 7。除了冷壓縮器 503 用暖壓縮器 703 代替，本實施方式與圖 6 類似；除此之外，添加了熱交換器 704。如圖 7 所示，物流 501 先在熱交換器 507 中暖化以生產物流 605。物流 605 係於熱交換器 704 中進一步暖化至接近周遭溫度而變成物流 705。物流 705 係於暖壓縮器 703 中升高壓力，接著於冷卻器 707 中移除壓縮熱，從而使加壓粗製氫流 709 返回接近周遭溫度。物流 709 係於熱交換器 704 中冷卻至期望的寒冷溫度而形成冷加壓粗製氫流 110。比起圖 6 的實施例方式，本實施方式消除建構及操作冷壓縮器 503 的需求。

**【0078】** 本發明的另一實施方式係舉例說明於圖 8。本實施方式與圖 5 類似，但是有幾個例外。基本差異為：1) 該粗製氫的來源係液體而非蒸氣，及，2) 圖 5 的冷壓縮器 503 已

經被刪除並且用泵 803 及汽化器 807 替換。如圖 8 所示，粗製氫流 801 係以液體形態自該粗製氫塔 500 的頂部或頂部附近生產。物流 801 係於泵 803 中升壓以形成物流 805，接著於汽化器 807 中汽化以生產加壓粗製氫流 505。物流 505 係任意地於熱交換器 507 中暖化至期望的吸附溫度以生產冷加壓粗製氫流 110。該製程的剩下部分與圖 5 所述者類似。

**【0079】** 將物流 805 汽化所需的熱能藉由任何與主要低溫製程相關聯的物流冷卻或凝結提供而且能被普通熟悉空氣分離，例如使預冷卻空氣流進來，者輕易地分辨。普通熟悉空氣分離者也顯而易見該泵 803 可藉由自高的高度抽取液流 801 而被刪除，而且使該液體在於汽化器 807 中汽化以前往下流至低的高度。使液體自高的高度轉移至低的高度造成該液體的壓力由於習稱為靜壓差(static head)的效應而提高。用以汽化並且使壓力提高而沒用泵的技術之實例係舉例說明於美國專利第 5,730,003 號。

**【0080】** 該 PSA 的 PSA 循環及結合至低溫蒸餾塔的其他具體實施例，關於再循環流的控制，係描述於 Graham 等人的美國專利第 7,501,009 號。

#### 實施例

**【0081】** 下列實施例係藉由工業中常使用的動態模擬電腦程式建立模型並且評估。該模擬假設粗製氫流包含約 94.95% Ar、5% O<sub>2</sub> 及剩下部分的 N<sub>2</sub>，其代表藉由低溫精煉生產的粗製氫流。

【0082】 實施例 1: 藉由冷蒸氣 PSA 配合 4A 沸石生產氫。

【0083】 在圖 1 及 2 所描述的運用圖 2 所示的二床、8 步驟冷氫 PSA 製程之方法及系統係用以使用 4A 沸石吸附劑來計算呈主產物(Ar)回收率形式的製程效率指標及生產力。各個填充 115.4 kg 吸附劑的吸附床係 2.44 m 長及 0.30 m 直徑。該 PSA 循環係分別於 4.96 bara 及 -130°C 的壓力及溫度下循著圖 2 所示的順序操作。假設該床已經事先藉著主要產物氣體加壓至該循環的最高壓力水準，將含有 94.95 莫耳% Ar、5 莫耳% O<sub>2</sub> 及剩下部分的 N<sub>2</sub> 的供料氣體混合物引入該床的入口端而且將該未被吸附的氣體(最初純化的 Ar)自該床的出口端排出。該供料步驟係持續到優先被吸附的組分(O<sub>2</sub>)的質傳帶達到該床的出口端而不會實質上貫穿該床。使該供料步驟(步驟 1)期間的流速保持於 28.40 Nm<sup>3</sup>/h，而且處於近乎供料壓力和溫度的含有 2.0 ppm O<sub>2</sub> 的流出氣體係於 12.93 Nm<sup>3</sup>/h 的速率下自該產物槽(槽 A)抽出當作物流 11 (圖 2)。於該供料步驟結束時，該床連著在進行均壓再增壓步驟(步驟 6)的第二床，而且有一部分無用的及脫附的氣體自該第一床的產物端被轉移至該第二床的產物端，從而使該第一床壓力於此步驟(步驟 2)最終時降至大約 3.78 bara。接著步驟 2，導入兩端均衡卸壓步驟(圖 2 中的步驟 3)以將更多共吸附及無用的氣體從該床兩端自該第一床轉移至該第二床而且因此，該第一床的壓力降到大約 3.11 bara。該兩端再加壓能藉由將塔的頂端及該第一床的中間或底端連至該第二床的底端而進行。該塔接著逆流卸壓(步驟 4)而且其後以 1.32 bara (其中周遭壓力為 1.013 bara)的主要產物氣

體逆流洗淨(步驟 5)。接著該洗淨步驟，該塔隨後透過均壓(步驟 6 和 7)及增壓(步驟 8)步驟增壓以回到使前述循環的初始化而且重現的壓力水準。藉著所有該等步驟，整個循環在 750 秒內完成。自該供料氣體的淨不含 O<sub>2</sub> (大部分)的氬回收率係 47.93%而且生產力係 36.33 Nm<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup> 床(圖 3B)。這證實所提出的製程能用以於低溫下自供料氣體移除 O<sub>2</sub>。N<sub>2</sub> 的進一步移除能任意地藉由蒸餾或該 PSA 中的第二層吸附劑完成。

#### **【0084】 實施例 2：藉由 NaCHA (1.6)的冷蒸氣 PSA 生產氬**

**【0085】** 在圖 1 及 2 所描述的運用圖 2 所示的二床、8 步驟冷氬 PSA 製程之方法及系統係用以使用 NaCHA (1.6)吸附劑來計算呈主產物(Ar)回收率形式的製程效率指標及生產力。各個填充 115.4 kg 吸附劑的吸附床係 2.44 m 長及 0.30 m 直徑。該 PSA 循環係分別於 4.96 bara 及 -100°C 的壓力及溫度下循著圖 2 所示的順序操作。假設該床已經事先藉著主要產物氣體(純化的 Ar)加壓至該循環的最高壓力水準，將含有 94.95 莫耳% Ar、5 莫耳% O<sub>2</sub> 及剩下部分的 N<sub>2</sub> 的供料氣體混合物引入該床的入口端而且將該未被吸附的氣體(大部分為 Ar)自該床的出口端排出。該供料步驟係持續到優先被吸附的組分(O<sub>2</sub>)的質傳帶達到該床的出口端而不會實質上貫穿該床。使該供料步驟(步驟 1)期間的流速保持於 32.77 Nm<sup>3</sup>/h，而且處於近乎供料壓力和溫度的含有 2.0 ppm O<sub>2</sub> 的流出氣體係於 15.55 Nm<sup>3</sup>/h 的速率下自該產物槽(槽 A)抽出當作物流 11 (圖 2)。於該供料步驟結束時，該床係連著在進行均壓再增壓

步驟(步驟 6)的第二床，而且有一部分無用的及脫附的氣體自該第一床的產物端被轉移至該第二床的產物端，從而使該第一床壓力於此步驟(步驟 2)最終時降至大約 4.36 bara。接著步驟 2，導入兩端均衡卸壓步驟(圖 2 中的步驟 3)以將更多共吸附及無用的氣體從該床兩端自該第一床轉移至該第二床而且因此，該第一床的壓力降到大約 3.12 bara。該兩端再加壓能藉由將塔的頂端及該第一床的中間或底端連至該第二床的底端而進行。該塔接著逆流卸壓(步驟 4)而且其後以 1.32 bara (其中周遭壓力為 1.013 bara)的主要產物氣體逆流洗淨(步驟 5)。接著該洗淨步驟，該塔隨後透過均壓(步驟 6 和 7)及增壓(步驟 8)步驟增壓以回到使前述循環的初始化而且重現的壓力水準。藉著所有該等步驟，整個循環在 550 秒內完成。自該供料氣體的淨不含 O<sub>2</sub> (大部分)的氫回收率係 49.97%而且生產力係 43.74 Nm<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup> 床(圖 3C)。這證實所提出的製程能用以於低溫下自供料氣體移除 O<sub>2</sub>。N<sub>2</sub> 的進一步移除能任意地藉由蒸餾或該 PSA 中的第二層吸附劑完成。

**【0086】** 比較例：藉由周遭溫度 PSA 配合 CMS 生產氫。

**【0087】** 以上討論的 2 床、8 步驟 PSA 製程搭配 4A 沸石及 NaCHA (1.6) 吸附劑係用於使用 CMS 的製程效能評估。不像前述實施例，該 CMS 為基礎的製程於周遭溫度下操作。除此之外，最高和最低壓力水準係分別保持於大約 7.22 bara 及 1.15 bara。因此藉著於 20°C 的供料溫度下的 CMS，自該供料氣體的淨不含 O<sub>2</sub> (大部分)的氫回收率係 31.20%而且生產力係 30.97 Nm<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup> 床(圖 3A)。(此製程係描述於准予 Graham, 等

人的美國專利第 7,501,009 號，在此以引用的方式將其全文併入本文。)

實施例結果：

【0088】圖 3A 至 3C 顯示實施例 1、2 及比較例各自運用上述循環步驟的 PSA 模擬結果。其顯示拿冷 4A 及冷 NaCHA (1.6)與周遭溫度 CMS 相比當作溫度函數的回收率及生產力效益。最適生產力發生於大約  $-100^{\circ}\text{C}$ ，其中於此溫度下的回收率比周遭溫度 CMS 氫 PSA 更好相當多。與 CMS 的 7.22 bara 供料壓力相比，冷沸石氫 PSA 的模擬效能也僅在 5 bara 供料壓力便能達成。此較低供料壓力能於低溫蒸餾設備中由靜態液體高差壓力(static liquid head pressure)輕易達成。該 7.22 bara 供料壓力需要另一壓縮器。這些效能效益造成下列商業利益：

- 1) 氫回收率從 CMS 的約 30%改善至沸石的約 50%。因此能減少回到該蒸餾塔的再循環。
- 2) 氫生產力獲得改善(例如，兩倍)，使床尺寸及成本降低，而且能以較大設備進行粗製氫純化。
- 3) 若運用再循環回到該蒸餾塔，便能消除可燃性碳粒子於富含  $\text{O}_2$  的環境中的安全議題。省去存於 CMS 氫 PSA 中的過濾器，造成降低的設備及投資支出。
- 4) 使供料壓力降至不需要壓縮器的水準。顯著降低投資、操作及保養成本。

【0089】本發明已經對照數個示範具體實施例作描述。然

而，本發明的範疇應該由後面的申請專利範圍來確定。舉例來說，種種不同系統組件配置中的任何者皆能用以進行該等方法並且達成期望的結果，而且該系統及方法能單獨或當作較大系統或方法的部分實施。

### 【符號說明】

#### 【0090】

- 100 粗製氫來源
- 110 冷加壓粗製氫流
- 120 冷氫變壓吸附製程
- 130A PSA 床
- 130B PSA 床
- 140 富含氫的產物流
- 150 廢物流
- 500 粗製氫塔
- 501 粗製氫流
- 503 冷壓縮器
- 505 加壓粗製氫流
- 507 熱交換器
- 509 物流
- 511 最終氫加工單元
- 513 再循環流
- 605 物流
- 703 暖壓縮器

- 704 熱交換器
- 705 物流
- 707 冷卻器
- 709 加壓粗製氫流
- 801 粗製氫流
- 803 泵
- 805 物流
- 807 汽化器

## 申請專利範圍

1. 一種用於生產純化氫產物之方法，該方法包含：  
提供於  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$  的溫度下的加壓粗製氫蒸氣流；  
將該加壓粗製氫蒸氣流引進含有氧選擇性沸石吸附劑的變壓吸附設備而且於  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$  的溫度下操作該變壓吸附設備；  
自該變壓吸附設備抽走富含氫的產物；及  
使該氧選擇性沸石於大於優勢的周遭壓力的壓力下再生；其中該變壓吸附設備除非是壓力變化或吸附/脫附的函數關係否則在操作期間的操作溫度未被提高。
2. 如請求項 1 之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流來自空氣蒸餾製程而且由粗製氫塔的頂部或頂部附近生產，該加壓粗製氫蒸氣流具有包含氧、氮及 50 莫耳%至 99.5 莫耳%氫的組成。
3. 如請求項 1 之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流包含氧、約 70 莫耳%至約 97 莫耳%氫及約 0.5 莫耳%氮。
4. 如請求項 1 項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流於  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$  的溫度下被引進該變壓吸附設備，而且於  $-150^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$  的溫度下操作該變壓吸附設備。
5. 如請求項 1 項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流於

-130°C 至 -80°C 的溫度下被引進該變壓吸附設備而且於 -130°C 至 -80°C 的溫度下操作該變壓吸附設備。

6. 如請求項 1 項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流於 2 bara 至 20 bara 的供料壓力下被引進該變壓吸附設備。

7. 如請求項 1 項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流於 2 bara 至 8 bara 的供料壓力下被引進該變壓吸附設備。

8. 如請求項 1 項之方法，其中該氧選擇性沸石吸附劑係選自 4A 型沸石及鈉交換型菱沸石。

9. 如請求項 1 項之方法，其中該氧選擇性沸石吸附劑係具有 1.3 至 1.8 的 Si/Al 比之鈉交換型菱沸石。

10. 如請求項 9 之方法，其中該鈉交換型菱沸石具有約 1.6 的 Si/Al 比。

11. 如請求項 1 項之方法，其中該變壓吸附設備也包含一或更多用於移除氮的以平衡為基礎的沸石。

12. 如請求項 11 之方法，其中該等用於移除氮的以平衡為基礎的沸石係選自鈉 X 型沸石、鈣 X 型沸石、鈣交換 A 型沸石(CaA 或 5A)或其組合。

13. 如請求項 1 項之方法，其中在該加壓粗製氫蒸氣流引進該變壓吸附設備以前，該加壓粗製氫蒸氣流的至少一部分被提高壓力而形成一欲被供給該變壓吸附設備的壓縮含氫流。
14. 如請求項 1 項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流的產生係通過自空氣蒸餾製程以低壓蒸氣型式抽走一粗製氫，將該低壓粗製氫蒸氣暖化並且將該暖化的低壓粗製氫蒸氣壓縮至 2 bara 至 8 bara 而形成該加壓粗製氫蒸氣。
15. 如請求項 14 之方法，其另外包含將該加壓粗製氫蒸氣冷卻至  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$ 。
16. 如請求項 1 項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流的產生係通過自空氣蒸餾製程以低壓蒸氣型式抽走粗製氫並且將該低壓粗製氫蒸氣直接壓縮至 2 bara 至 8 bara 以形成該加壓粗製氫蒸氣。
17. 如請求項 16 之方法，其另外包含，調整該加壓粗製氫蒸氣的溫度至  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$ 。
18. 如請求項 1 項之方法，其中該加壓粗製氫蒸氣流的產生係通過自空氣蒸餾製程以一低壓液體型式抽走粗製氫，將該低壓粗製氫液體的壓力提高至 2 bara 至 8 bara，並且將該加

壓粗製氫液體汽化形成該加壓粗製氫蒸氣流。

19. 如請求項 18 之方法，其另外包含調整該加壓粗製氫蒸氣流的溫度至  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$ 。

20. 如請求項 1 項之方法，其中將該氧選擇性沸石吸附劑再生係於高於優勢的周遭壓力約 0.1 bar 至約 0.5 bar 的壓力下進行。

21. 如請求項 1 項之方法，其中將該氧選擇性沸石吸附劑再生包含自該變壓吸附設備抽走富含氧的氣體及使其再循環回到低溫蒸餾塔。

22. 如請求項 1 項之方法，其另外包含將該富含氫的產物供入一蒸餾塔以移除氮。

23. 一種用於生產純化氫產物之方法，該方法包含：

提供來自第一低溫蒸餾塔的加壓粗製氫流；

使該加壓粗製氫流汽化；

於  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$  的溫度及 2 bara 至 8 bara 的供料壓力下將

該汽化粗製氫流引進含有氧選擇性沸石吸附劑的變壓吸附 (PSA) 設備；

於  $-186^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$  的溫度下操作該 PSA 設備；

自該 PSA 設備抽走富含氫的產物；而且

於大於優勢的周遭壓力的壓力下將該氧選擇性沸石再生；其中該變壓吸附設備除非是壓力變化或吸附/脫附的函數關係否則在操作期間的操作溫度未被提高。

24. 如請求項 23 之方法，其中該汽化粗製氫流於 $-150^{\circ}\text{C}$ 至 $-50^{\circ}\text{C}$ 的溫度下被引至該 PSA 設備，而且於 $-150^{\circ}\text{C}$ 至 $-50^{\circ}\text{C}$ 的溫度下操作該 PSA 設備。

25. 如請求項 23 之方法，其中該汽化粗製氫流於 $-130^{\circ}\text{C}$ 至 $-80^{\circ}\text{C}$ 的溫度下被引至該 PSA 設備，而且於 $-130^{\circ}\text{C}$ 至 $-80^{\circ}\text{C}$ 的溫度下操作該 PSA 設備。

26. 如請求項 23 項之方法，其中該氧選擇性沸石吸附劑係選自 4A 沸石、鈉交換型菱沸石或其組合。

27. 一種用於生產氫氣之系統，該系統包含：  
包含至少二吸附床的變壓吸附(PSA)設備，各吸附床含有適合於 $-150^{\circ}\text{C}$ 至 $-50^{\circ}\text{C}$ 的溫度下使用的氧選擇性沸石吸附劑。

圖式

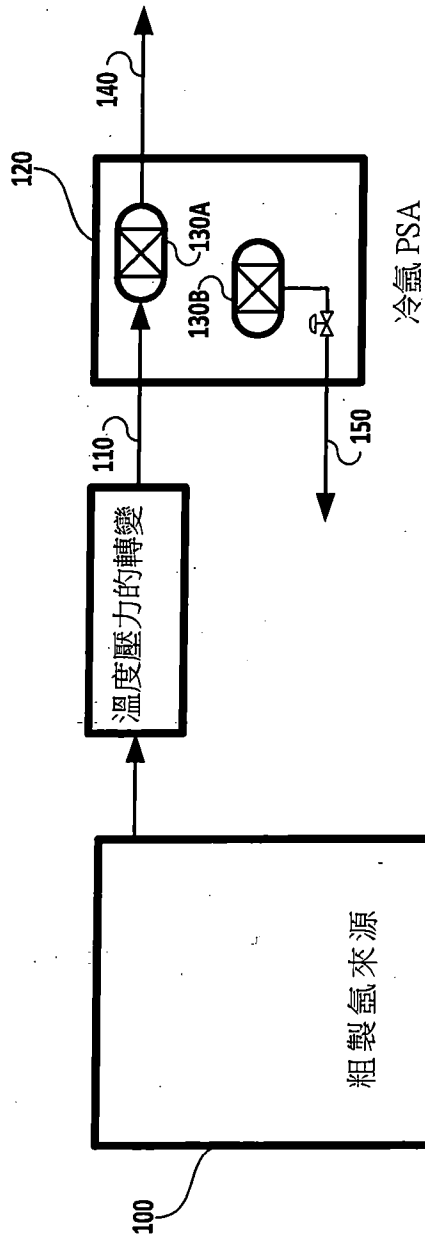


圖 1

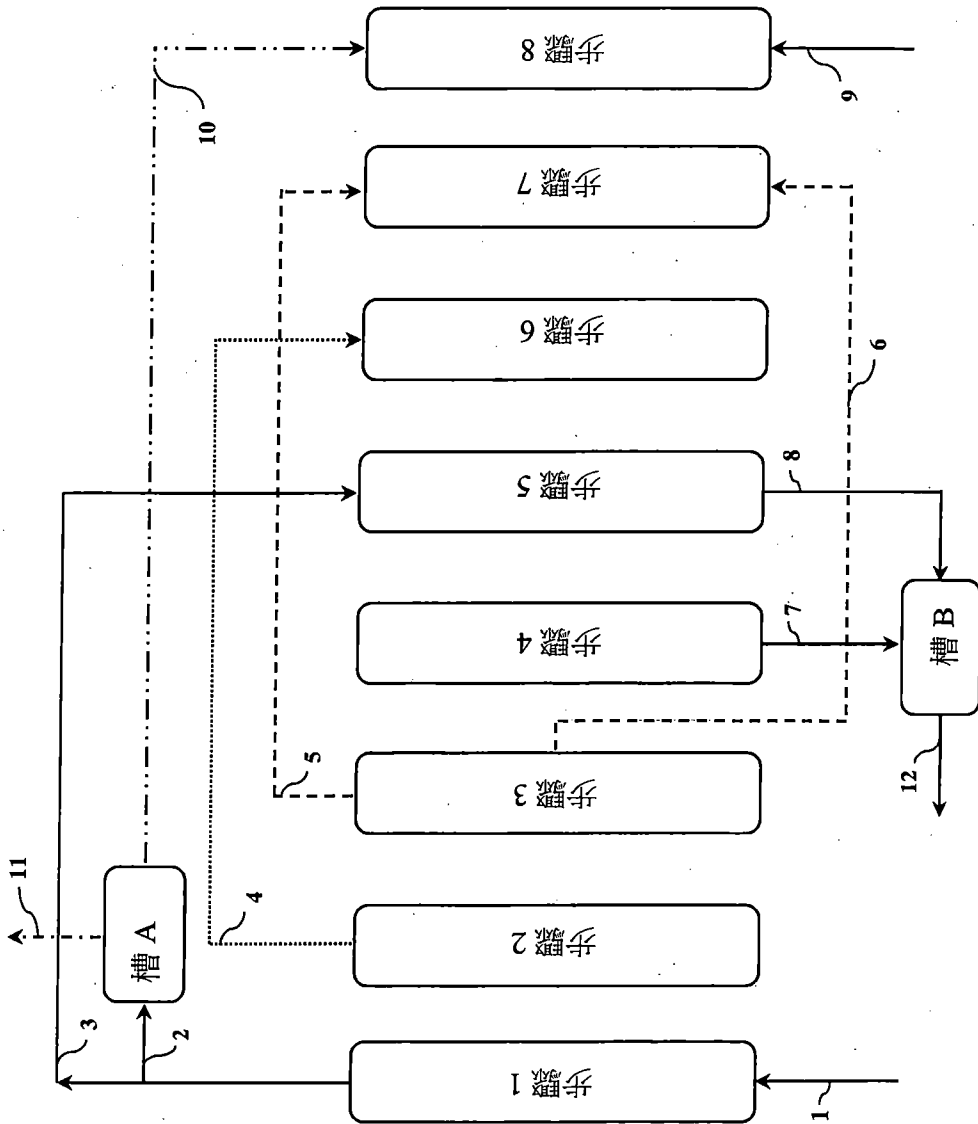


圖 2

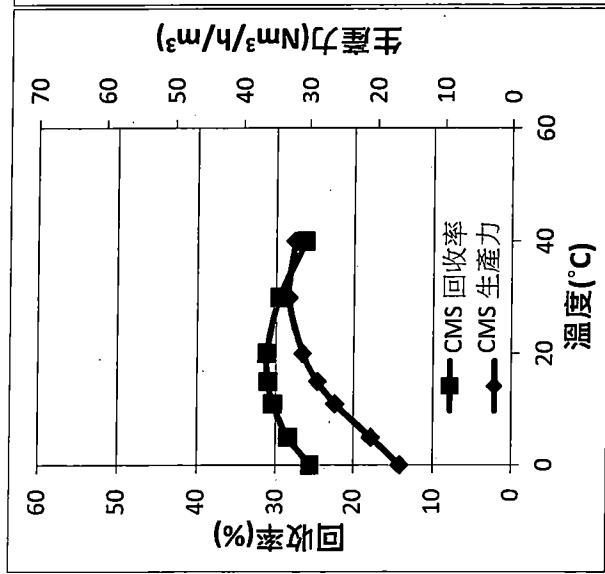


圖 3A

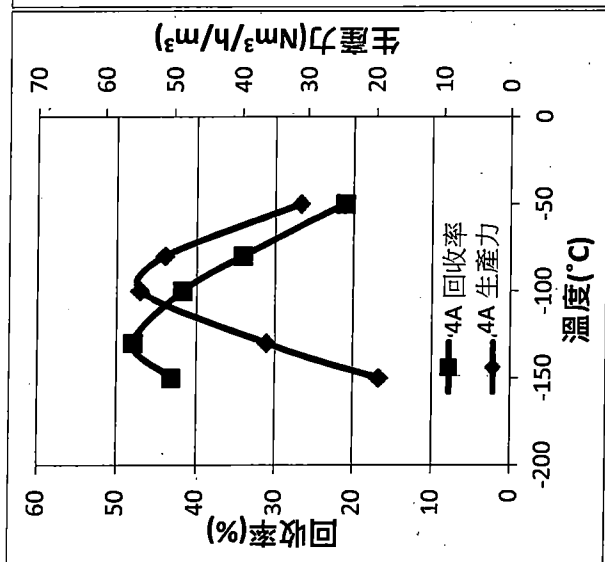


圖 3B

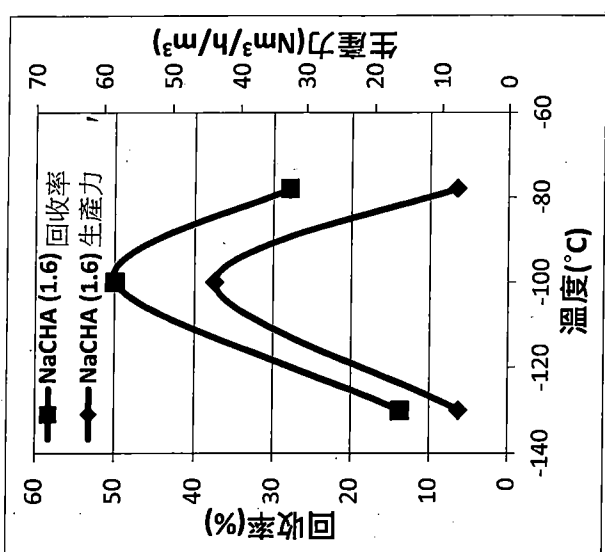


圖 3C

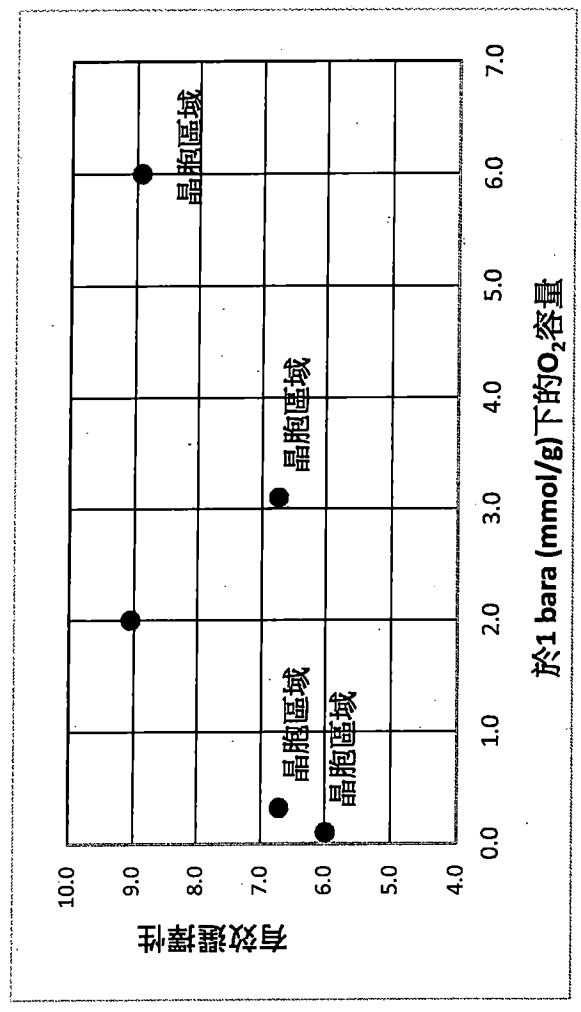


圖 4

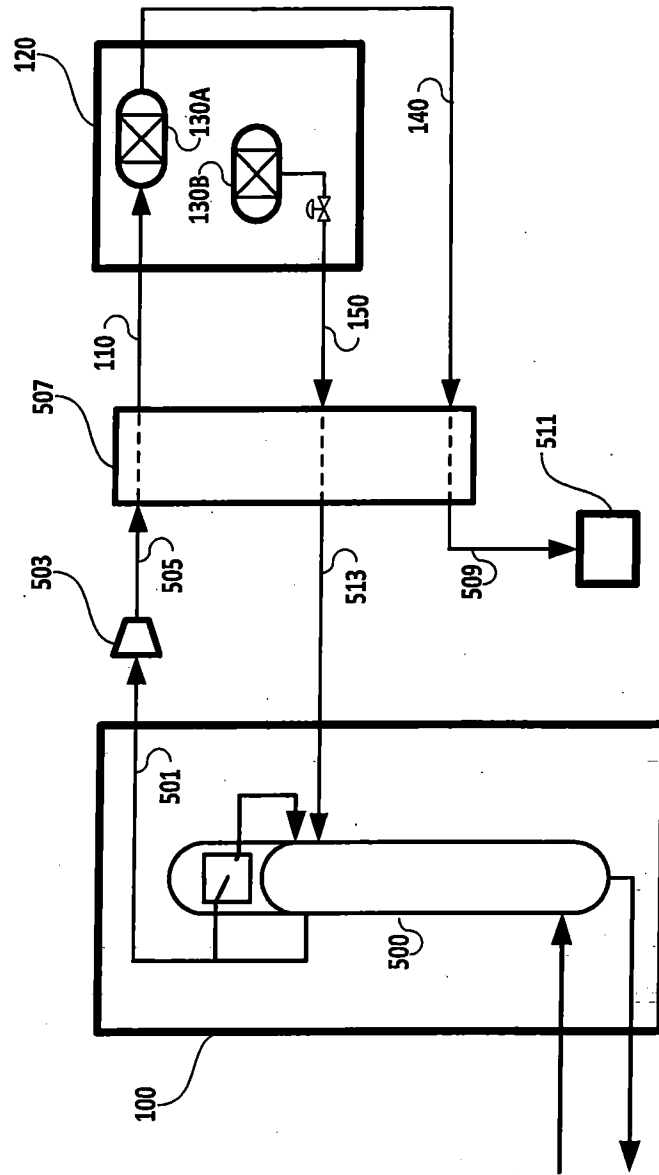


圖 5

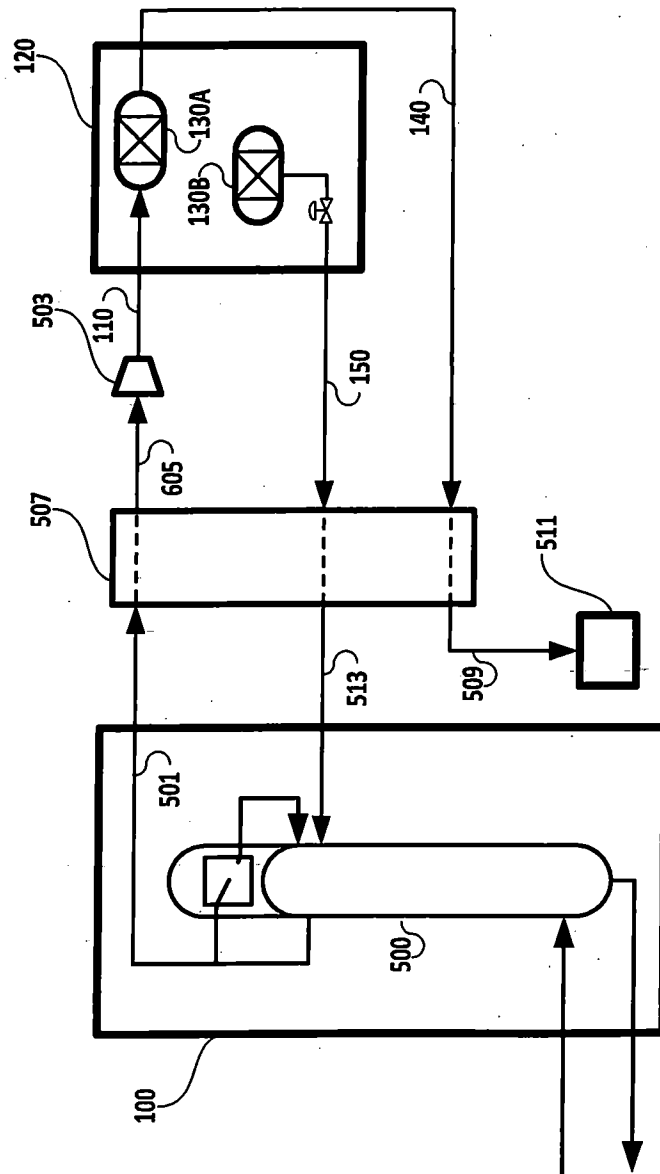


圖 6

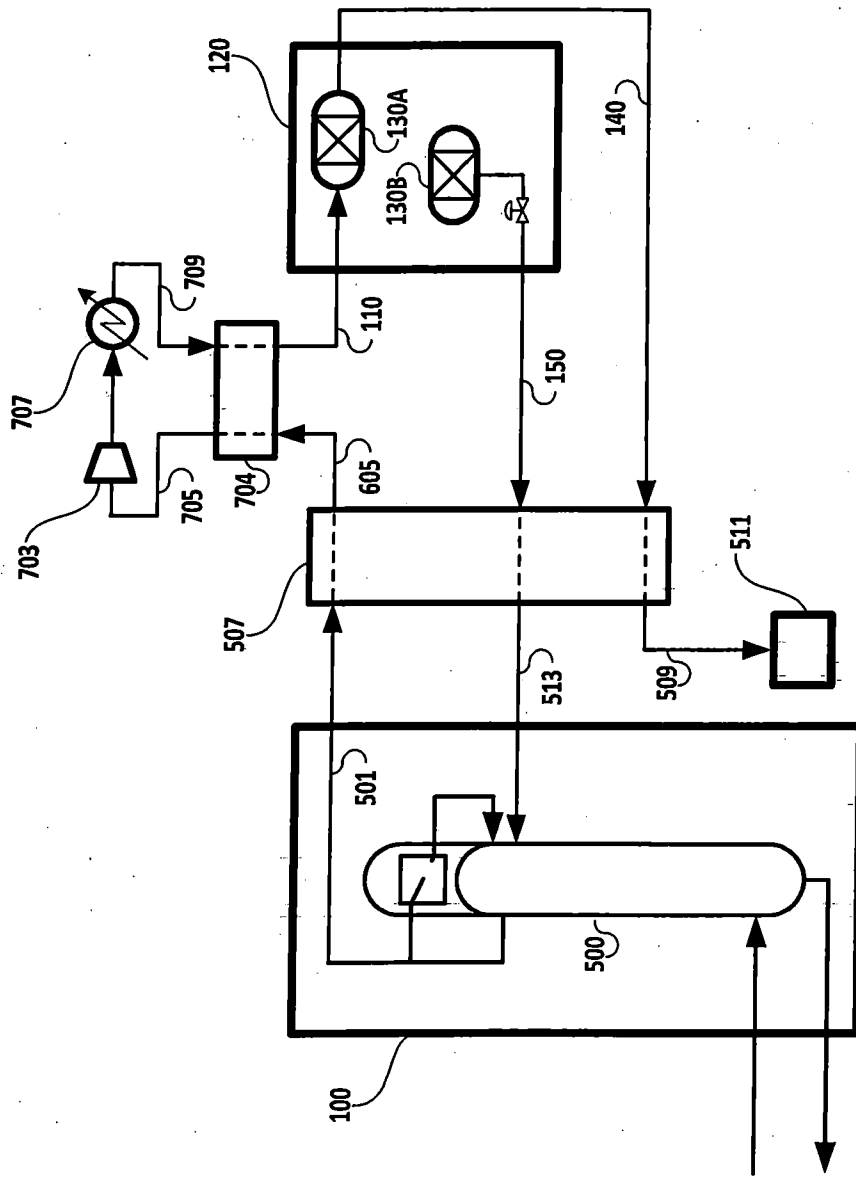


圖 7

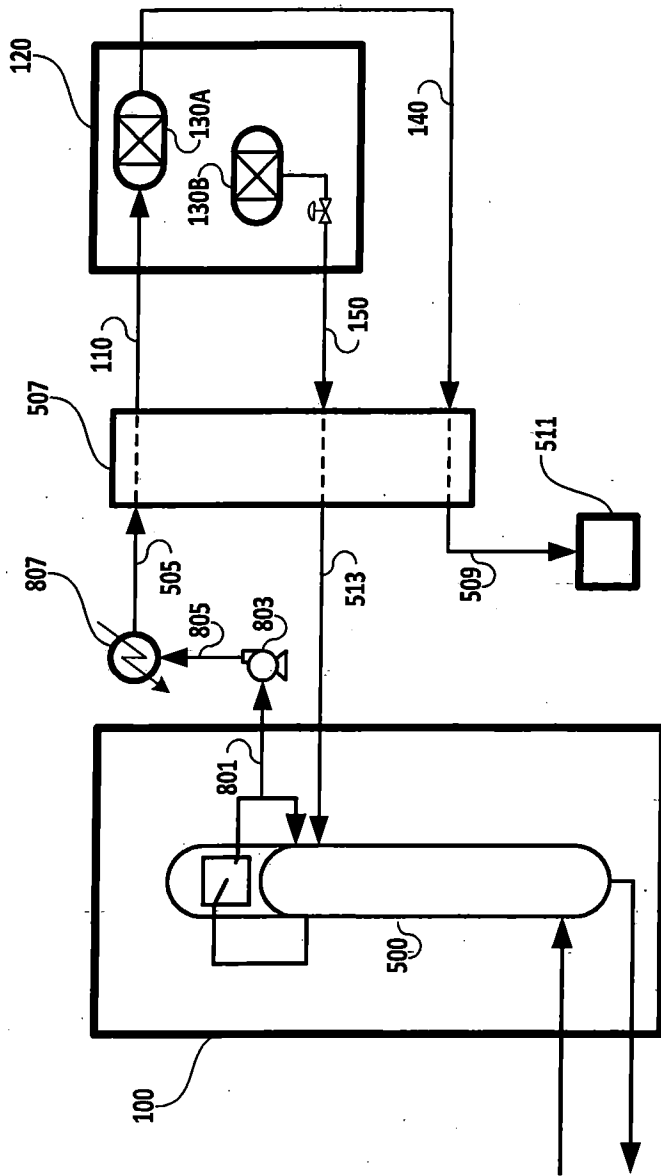


圖 8