

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96105365

001B3/56, 12006.01;

※申請日期：96.2.26

※IPC 分類：

23/00,

B01D53/04

一、發明名稱：(中文/英文)

從一高純度來源生產不含一氧化碳的氫及氦的方法

PRODUCTION OF CARBON MONOXIDE-FREE HYDROGEN AND
HELIUM FROM A HIGH-PURITY SOURCE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文)(簽章)馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1) 提蒙斯·克里斯多夫·戈登 / GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER

2) 湯馬士·史坦夫·福瑞斯 / FARRIS, THOMAS STEPHEN

國籍：(中文/英文) 1)-2)美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2006/02/28；11/365,780

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明係有關真空變壓吸附法，該方法可使用或一或二吸附床分別地從一高純度氫或氫氣流生產基本上不含一氧化碳的氫及氫氣流。

先前技術

預期「氫經濟體」將持續地成長而且氫最終可將石化燃料取而代之成為許多應用的主要能源。有許多氫的應用正在發展當中，包括氫電力燃料電池或內燃型車輛、固定動力應用、後備動力單元、電網管制、遠距位置的電力及消耗性電子產品、商用機械及休閒裝置的可攜式電力應用。氫經濟體的顯著膨脹必需在氫純化技術方面有顯著的改良。

由於彼等的短暫使用壽命，聚合物交換膜(PEM)燃料電池當無法提供傳統動力來源之商業上可實行的替代物。PEM燃料電池的短暫壽命部分成因在於典型氫氣流中發現的一氧化碳與PEMs中發現的貴重金屬之反應引起的膜毒化。在燃料電池操作的特定模型(例如，該燃料電池運轉到「盡頭」)中，類似氫及甲烷的非反應性痕量雜質的濃度會提高而且該燃料電池必需要周期性洗淨以移除雜質。因此，該氫氣流越純，該燃料電池就越可靠且有效率。因為管道氣等級氫通常含有每百萬1至10份(ppm)一氧化碳，所以PEM燃料電池終究會被管道氣等級氫氣流中的一氧化

碳所毒化。

美國專利案號 4,477,267 (「'267 專利」)說明氫純化壓力變動吸附(「PSA」)法，該方法使用鈣-沸石 X 細粒作為吸除劑。該'267 專利的 PSA 方法並未揭示運用吸附劑的真空回收，在低供料壓力下操作及 82%左右的活性氫回收。

美國專利申請案文件編號 US20050257685 揭示在多床 PSA 系統中使用連續供料補給氣體，較佳地三床氫 PSA 系統，彼利用具有較低吸附壓力的較短床，而產物加壓對吸附壓力的最適比例就 12-步驟循環的 20 磅/平方吋至 900 磅/平方吋而言分布於約 0.20 至約 0.35，而且就其他循環步驟而言 50 磅/平方吋至 900 磅/平方吋。

美國專利申請案文件編號 US20020110504 揭示從一富含氫的氣流移除一氧化碳的裝置。有一個形態中，該富含氫的氣流在氫燃料電池系統中產生，該系統復包括膜電極組，此氫就在那裏與氧起反應而產生電力。

美國專利案號 5,604,047 揭示藉著使一含一氧化碳之富含氫氣流與可優先地吸附該氣流中的一氧化碳之吸附劑接觸而降低該氣流的一氧化碳含量之方法，該吸附劑係選自由鉑、鈀、鈳、銻、銨、鎢的碳化物及氮化物、鉬、鈳、鉻、鈹及其混合物所組成的群組。

美國專利案號 5,955,214 揭示藉著使一含一氧化碳之富含氫氣流與可優先地氧化該氣流中的一氧化碳與一清除劑(scavenger)接觸並接著使該清除劑再生而降低該氣流的一氧化碳含量之方法，該清除劑係選自由錳與銅的混合氣

化物；錳與銅的混合氧化物聯合銀、鎳、鐵及錫的混合氧化物；錫與銅的混合氧化物； $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ 凝膠；及其混合物所組成的群組。

對於基本上可分別地從管道氣等級氫及氮產生不含一氧化碳的氫及氮之改良型且商業上可實行的氫及氮純化方法有持續的需求。此等氫純化方法將使管道氣等級變成 PEM 燃料電池可行的能量來源，而且依序地將增加此等燃料電池的用途。

發明內容

本發明提供真空變壓吸附法，該方法可使用或一或二吸附床分別地從一高純度(例如，管道氣等級)氫或氮氣流生產基本上不含一氧化碳的氫及氮氣流。

藉著使用具有高氮吸附熱、中等一氧化碳吸附熱及低氮吸附熱的物理吸附劑，並且藉著使用真空洗淨及高進料流壓力(例如，高達 1,000 巴左右的進料壓力)及比 30 分鐘左右更長的進料時間，管道氣等級氫可被純化而生產基本上不含一氧化碳的氫，或不含一氧化碳、氮及甲烷的氫。

另外，藉著使用具有高氮吸附熱、中等一氧化碳吸附熱及低氮吸附熱的物理吸附劑，並且藉著使用真空洗淨及高進料流壓力(例如，高達 1,000 巴左右的進料壓力)及比 30 分鐘左右更長的進料時間，管道氣等級氮可被純化而生產基本上不含一氧化碳的氮，或不含一氧化碳、氮及甲烷的氮。這些吸附系統也可移除存在於該進料氫或氮中的其

他痕量雜質，包括水、二氧化碳、氧及氫。

用於本發明的方法的吸附劑可藉著在次大氣壓力(例如，介於約 0.00001 巴至約 0.5 巴之間的壓力)下洗淨及抽氣而周期性地再生。

有一個具體例中，本發明提供一種用於產生基本上不含一氧化碳的氫氣流之方法，該方法包含：

(a) (i)通過二吸附器中之第一者供入一高純度氫或氫氣進料流約 30 分鐘或更長，該等吸附器經並聯或串聯地流體連結，並且各自填充由沸石組成的吸附劑，該沸石以過渡金屬以外的金屬作過陽離子交換而且含有低於約 0.5 重量%的過渡金屬，及(ii)端視高純度氫或氫氣被供入該第一吸附器，從該第一吸附器回收第一種基本上不含一氧化碳的氫氣流或氫氣流；

(b) 之後經由下列步驟洗淨該第一吸附器：(1)使該第一吸附器減壓至低於大氣壓力，及(2)(i)經由該第一吸附器再循環該第一種基本上不含一氧化碳的氫或氫氣流的一部分，及/或(ii)經由該第一吸附器供入一鈍性氣流；及

(c) 當該第一吸附器被洗淨時，通過二吸附器中之第二者供入該高純度氫或氫氣進料流另外的部分約 30 分鐘或更長，並且從該第二吸附器回收第二種基本上不含一氧化碳的氫或氫氣流。

較佳地，該高純度氫或氫氣進料流係於約 30 至約 1,000 巴之間的壓力下供入該第一吸附器。

在另一個具體例中，本發明提供一種用於產生基本上

不含一氧化碳的氫或氮氣流之方法，該方法包含：

- (a) (i)通過填充由沸石組成的吸附劑之吸附器供入一高純度氫或氮氣進料流約 30 分鐘或更長，該沸石以過渡金屬以外的金屬作過陽離子交換而且含有低於約 0.5 重量%的過渡金屬，及(ii)端視高純度氫或氮氣被供入該吸附器，從該吸附器回收一基本上不含一氧化碳的氫或氮氣流；及
- (b) 之後經由下列步驟洗淨該吸附器：(1)使該吸附器減壓至低於大氣壓力，及(2)(i)經由該吸附器再循環該基本上不含一氧化碳的氫或氮氣流的一部分，及/或(ii)經由該吸附器供入一鈍性氣流。

較佳地，該高純度氫或氮氣進料流在以上說明的單一吸附床具體例中係於約 30 至約 1,000 巴之間的壓力下供入該吸附器。

用於本發明的方法的吸附劑具有高氮吸附熱、中等一氧化碳吸附熱及低氫及氮吸附熱。CaLSX 為可用於本發明的方法之特佳的吸附劑例子。

在一較佳的具體例中，本發明的方法使用由沸石組成的吸附劑：(1)該沸石以過渡金屬以外的金屬作過陽離子交換；(2)該沸石含有低於約 0.5 重量%的過渡金屬；及(3)該沸石具有小於約 5 千卡/莫耳的氫及氮吸附熱、介於約 8 至約 12 千卡/莫耳的一氧化碳吸附熱及大於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱。

在較佳的具體例中，本發明的方法的進料溫度介於約 -50°C 至約 50°C。

有一個具體例中，本發明的方法可使用介於約 30 至約 1,000 巴之間的進料壓力，並且可使用介於約 0.00001 巴至約 0.5 巴的再生壓力。

用於本發明的方法之吸附劑可藉由抽氣及洗淨而快速地再生(例如，在約 10 至 30 分鐘以內)，因為被移除的雜質吸附較弱。有一個實施例中，基本上不含一氧化碳的氫之再循環氣流藉著在次大氣壓力下的簡單抽氣而用於洗淨該系統。再者，因為需要的洗淨氣體用量比起被處理的氣體體積非常小，所以可獲得非常高的氫回收率(例如，高於約 99.5%)。有益地，本發明的方法不需要熱再生所需的裝置及能量，並且可長時間操作(例如，約 4 個小時)。

本發明的方法可用於產生基本上不含所有雜質的氫或氫氣流(亦即，含有低於 1 ppb 的全部雜質)。因為氫屬於最先通過吸附床的雜質，所以本發明的方法可用於產生氫減量的氫或氫氣流，該氣流基本上不含一氧化碳及甲烷。本發明的方法也可用於產生一氧化碳及甲烷減量的氫或氫氣流。

本發明的各種不同形態將在下列詳細說明中進一步揭示。

實施方式

下列定義都適用，除非另行指明。

「高純度氫氣流」為以乾基為主(亦即，排除水)含有約 99.9 體積%氫而且可含有至多約 1,000 ppm 的非氫雜質

的氮氣流。

「高純度氮氣流」為以乾基為主(亦即，排除水)含有約 99.9 體積%氮而且可含有至多約 1,000 ppm 的非氮雜質的氮氣流。

「基本上不含一氧化碳的氮氣流」或「基本上不含一氧化碳的氮氣流」為含有低於約 1 ppm 一氧化碳的氮或氮氣流。一基本上不含一氧化碳的氮或氮氣流，在含有低於約 1 ppm 一氧化碳的同時，可包括例如甲烷(例如，約 500 ppm 甲烷)及氮氣(例如，約 1,000 ppm 氮)。在特定的具體例中，本發明的方法可用於製造含有約 1 至 10 ppb 的全部雜質之基本上不含一氧化碳的氮或氮氣流。

表 1 舉例說明為何，在特定的具體例中，本發明的方法會產生包含 10 ppm 一氧化碳、500 ppm 甲烷及 1,000 ppm 氮的氮進料流。相對進料時間為指定床容積及進料流速為了達到列示的產物純度所需的線上時間。舉例來說，在 1.0 的相對進料時間下，可產生具有 100 ppb 全部雜質(氮)的氮氣流。若該進料時間增加 10 倍，可產生具有甲烷(500 ppm)及氮(1,000 ppm)進料濃度之不含一氧化碳(100 ppb)的氮氣流。

表 1

相對進料時間	產物純度
1	100 ppb 全部雜質(氮) (99.99999%氮)
3	1,000 ppm 氮(99.9%氮)
10	1,000 ppm 氮及 500 ppm 甲烷 (99.85%氮)

「非氮雜質」係任何離子或分子物種或氮以外的物種。

「非氮雜質」係任何離子或分子物種或氮以外的物種。

沸石含有晶格氧化矽及視需要地氧化鋁結合例如鹼或鹼土金屬離子等的可交換陽離子。各種不同的氧化物都可代替該氧化矽及氧化鋁沸石成分；例如，氧化鋇、氧化錫、氧化磷及其混合物都可代替該氧化矽部分。氧化硼、氧化鐵、氧化鎂、氧化鈣及其混合物都可代替該氧化鋁部分。可用於製成用於本發明的方法之吸附劑的沸石包括但不限於沸石 A、X、低矽 X 型沸石(LSX)、Y、絲光沸石(mordenite)、菱沸石(chabazite)、毛沸石(erionite)、矽鋁鉀沸石(offretite)及斜發沸石(clinoptilite)。用於本發明的方法的沸石可呈不含黏合劑的形態。

「以過渡金屬以外的金屬作過陽離子交換」的沸石為構成金屬經由普通熟悉此技藝者眾所周知的技術利用周期表第 III 至 XII 族金屬以外的陽離子金屬予以更替的沸石。較佳地，該沸石利用鹼土金屬(亦即，選自周期表第 II 族的

金屬)來進行陽離子交換。最佳地，該沸石利用鈣來進行陽離子交換。典型的陽離子交換技術涉及使沸石與含有想要代替的一或多種陽離子的鹽之溶液接觸。儘管各式各樣的鹽都可使用，但是特佳為氯化物及其他鹵化物、醋酸鹽、硝酸鹽及硫酸鹽。該沸石通常都在陽離子交換程序之前先鍛燒以移除存在於通道內及表面上的有機物質，那樣將得到更有效的陽離子交換。

用於本發明的方法的較佳吸附劑可由 LSX 沸石製成(無論是粉末或經形成的粒子)，該沸石原先具有充當電荷補償陽離子的鈉或鉀離子。該經形成的粒子可含有黏土或另一種黏合劑或彼等可不含黏合劑。較佳的 LSX 沸石應具有等於或小於約 1.2 的矽/鋁比。此材料接著被水合達到約 15 重量%或更多的水含量。在製備該沸石時，陽離子連續地進行交換。首先，鈉或鉀離子，此情況下可以，藉由鈣陽離子來代替。一般地，這都利用習知的方法，藉著使該沸石與鈣鹽，例如，氯化鈣、硝酸鈣或醋酸鈣，的水溶液接觸而發生作用。後繼地利用此技藝中習知的各種不同接觸方法，將所有的鈉或鉀離子替換成多於約 50%的程度，較佳地多於約 70%的可交換鈣陽離子。部分原先的陽離子還在。

能接受的沸石一般都符合低於 1 重量%殘餘水的規範。然而，在填入吸附容器之前，由於儲藏期間有水吸附的結果，沸石可能具有多於約 1 重量%的殘餘水量。在此情形之下，殘餘水可在該吸附步驟之前藉著利用約 250°C

至約 400°C 的溫度之鈍性氣流加熱該沸石而予以移除。

舉例來說，一旦達到陽離子交換的適當程度，就將該材料乾燥使水濃度降到約 10 重量%或更低。乾燥可在利用乾燥不含二氧化碳的空氣沖過的烘箱中完成。加熱可依緩慢斜升或分數個階段持續進行，達到約 250°C 的溫度，使該樣品保持在那裏約 2 至數個小時直到該水濃度為約 10 重量%或更低為止。該吸附劑接著在約 350°C 至約 400°C 下鍛燒使其水濃度降至約 1 重量%或更低。

「未經陽離子交換的沸石」意指構成金屬未曾利用周期表第 III 至 XII 族金屬以外的陽離子金屬進行交換的沸石。

「選擇性」通常定義為以特定的吸附劑為底一成分的吸附程度相較於另一成分的吸附程度。第一種成分對第二種成分的選擇性在此明確地定義為第一種成分的亨利定律常數對第二種成分的亨利定律常數之比例，其中該亨利定律常數係由 30°C 及 70°C 下個別的吸附等溫線來判定。

該亨利定律常數係定義為在低被吸附物量下洗淨氣體吸附等溫線的初始斜率，其中該等溫線為線性。以過渡金屬以外的金屬作過陽離子交換的沸石之特徵為彼等具有就 30°C 的一氧化碳/氫或氮來說至少約 100 的亨利定律常數比(也稱作一氧化碳/氫或氮選擇性)，就 30°C 的氮/氫或氮來說至少約 10 的亨利定律常數比(也稱作氮/氫或氮選擇性)，及就 30°C 的甲烷/氫或氮來說至少約 30 的亨利定律常數比(也稱作甲烷/氫或氮選擇性)。

用於本發明的方法的吸附劑粒子可呈珠粒、押出物的外形，或可為由壓碎及篩選得到的不規則外形。將珠粒或不規則外形的吸附劑材料的平均粒子尺寸係定義為此技藝中習知的標準方法測得的粒子尺寸分布之權重平均。有一方法係經由化學工程參考書，第 5 版，由 R.H. Perry 及 C.H. Chilton 編著，第 21 段，篩選，中說明的一系列標準篩網將該等吸附劑粒子分級。押出物的平均粒子直徑可藉由化學工程參考書，第 5 版，由 R.H. Perry 及 C.H. Chilton 編著，第 5 段，固體床，中提供的方法來計算。吸附劑粒子尺寸可介於約 0.5 毫米至約 5 毫米。

習知的吸附劑及吸氣劑(特別是用於一氧化碳移除的吸附劑及吸氣劑)已經使用過渡金屬為底的吸附劑；過渡金屬為底的吸附劑由於氫的化學吸收而無法從大量氫氣流有效地移除雜質。若一材料化學吸收了氫，其吸附雜質的能力將會降低而且可能產生額外的雜質。舉例來說，若一材料化學吸收了氫，不欲的一氧化碳可能與氫起反應而產生甲烷及水。

用於本發明的方法的吸附劑之特徵為：

(1)低氫及氫吸附熱(亦即，小於約 5 千卡/莫耳)，那與降低的氫及氫化學吸收作用有關(例如，氫的化學吸收作用之特徵為高吸附熱(例如大於約 8 至約 12 千卡/莫耳))；(2)中等一氧化碳吸附熱(亦即，介於約 8 至約 12 千卡/莫耳之間)；及(3)高氫吸附熱(亦即，大於約 5 千卡/莫耳的氫吸附熱)。為了使用本發明的方法促成從高純度氫及氫氣移除氫與甲

烷雜質，較佳為就氮而言具有高亨利定律常數(例如，30°C 時 1 毫莫耳/公克/大氣壓或更大)的吸附劑。

「貴重金屬」包括金、銀、鈹、鉑及鈾。

「容量」(在「物理吸附劑的容量」方面)意指在特定的雜質分壓及溫度下以重量百分比或莫耳/公克計之氣體雜質的裝載量。

眾所周知的基本設施(例如，輸送管、閥門、壓縮機，等等)都可用於流體連結吸附劑，高純度氫或氮氣流，及視需要的非氫或氮氣洗淨流以純化該高純度氫或氮氣流並且根據本發明再生吸附劑。舉例來說，此技藝中習知的多向閥結構(例如用於 VSA 或 PSA 系統)可用於控制氣體流入及流出吸附器。吸附器可經建構並且以普通熟悉此技藝者眾所周知的任何不同方式填充吸附劑。本發明的方法可使用徑向及軸向的吸附器，或徑向與軸向吸附器的組合，彼等依並聯及/或串聯的方式流體連結並且彼等依照本文界定的方式填充一或多種吸附劑。

「控制機構」可關聯，例如，用於本發明的方法的吸附劑及高純度氫或氮氣流。該控制機構可執行各種不同的功能，包括調節高純度氫或氮氣流至一或二吸附器的流速。

「氫分配系統」包括適用於將基本上不含一氧化碳的氮氣流傳送到氫消費者(hydrogen consumer)的任何系統。氫分配系統可經由互連管道的網路及壓縮機，及必要的话，儲藏設備，將基本上不含一氧化碳的氮氣流傳送到各種不同類型的氫消費者(包括固定型，例如住宅及工業消費

者)及交通工具的消費者(例如，FCV's、飛機或船的操作員)。氫分配系統也可包括交通工具(例如，卡車或火車)的分配系統。舉例來說，氫分配系統可：(1)包括氫燃料站，包括但不限於車輛的氫燃料站，例如，如美國專利案號 6,810,925 中說明的；(2)提供一基本上不含一氧化碳的氫氣流，該氫氣流係，例如，根據美國專利案號 6,786,245 中說明的發明，以制約的輸送速率送到不同尺寸的接收槽；或(3)提供一基本上不含一氧化碳的氫氣流到：(a)工業氣體用途，(b)固定燃料電池，及(c)運輸用途(例如，機場或使用堆高機或其他完全或部分以氫產生動力的車輛的分配中心)。

在本發明之一具體例中，在介於約 -50°C 至約 50°C 之間的溫度下的高純度氫或氫氣流係使用填充由沸石組成的吸附劑粒子的吸附器在介於約 30 至約 1,000 巴之間的壓力下純化，該沸石以過渡金屬以外的金屬作過陽離子交換，並且含有低於約 0.5 重量%的過渡金屬。該吸附器也可填充一或多種較少的吸附劑，例如，碳、氧化鋁、矽膠或未經陽離子交換的沸石。

本發明的氫純化方法可在氫輸送站、氫儲藏站、氫儲藏容器內或在使用點(例如，在車上)實施。

在本發明的較佳具體例中，僅使用一個吸收床。因為該再生方法可迅速地完成，該吸附器可再生，例如，當氫不再送到車輛或燃料電池之時。然而，如以上說明的，二床系統也可使用，其中一床純化高純度氫或氫氣流，而另

一床則再生。

實施例

材料及方法

用於實施例 1 至 4 的實驗之 AgLiX 沸石為根據美國專利案號 6,432,170 製造的 20%銀/80%LiX 沸石。該材料係從美國，肯塔基州，路易斯維爾市，Zeochem 公司購得。

用於實施例 1、2 及 5 至 7 的實驗之 CaX 沸石為 CECA (法國，巴黎)沸石，商品名 G586 (86%鈣被交換)。

用於實施例 1 及 2 的 13X 沸石為 UOP 沸石 (德斯普蘭河，伊利諾州)，商品名 APG 等級。

用於實施例 1 及 2 的氧化鋁上鈀/鉑為 Heraeus (漢諾，德國)觸媒，商品名 K-0288。

用於實施例 1 及 2 的實驗之氯化亞銅/氧化鋁沸石係根據美國專利案號 1,175,137 製成。

用於實施例 1 及 2 的實驗之氯化亞銅/沸石沸石係根據美國專利案號 4,917,711 製成。

用於實施例 1 及 2 的實驗之鎳/氧化鋁係 Engelhard (艾森琳，紐約州)吸氣劑，商品名 Ni3298。

除了實施例 3 及 5b (彼等涉及氫載體氣流)以外，各實施例的實驗都涉及氫載體氣流。

實施例 1

結論

根據本實施例的實驗，結論為：(1)化學吸收氮氣及一氧化碳的材料不適用於作為本發明的方法的吸附劑；及(2)憑藉根據本發明的簡單抽氣之快速吸附劑再活化作用需要低的一氧化碳吸附熱。

一氧化碳及氮氣的吸附作用

以標準容積吸附單元中的各種不同吸附劑來測量一氧化碳及氮氣的吸附作用。在 30°C 及 70°C 下測量等溫線使吸附熱可藉由 Clausius-Clayperon 方程式算出。亨利定律常數(初始等溫線斜率，KH)也依此方式算出。在 0.001 大氣壓或更低的平衡壓力下測定亨利定律常數。所有吸附熱都在 0.1 毫莫耳/公克的氣體填充量下測定。

最初，在 150°C 下流動氮氣的情況下活化吸附劑。在各等溫線之間，除非另行指明否則該吸附劑都進行再活化。在 30°C 及 70°C 下測量一氧化碳吸附等溫線以便算出一氧化碳的吸附熱。接著也在 30°C 及 70°C 下測量氮氣等溫線以便算出氮氣的吸附熱。該吸附劑接著在 150°C 下再活化並且暴露於 30°C 的氮氣、10 大氣壓下 45 分鐘。此樣品接著在 10^{-1} 托耳下抽氣 2 小時。然後再度在 30°C 下測量一氧化碳吸附等溫線。

若氮氣的吸附影響到一氧化碳容量，必然會見到下次一氧化碳吸附測量的一氧化碳容量有下滑。底下表 2 提供此試驗針對各種不同吸附劑的結果。表 2 中列示的亨利定律常數係於 30°C 下測得。

表 2

吸附劑	(莫耳/公克 /大氣 壓)KH CO	(千卡/莫耳) q CO	(毫莫耳/ 公克/大氣 壓)KH H2	(千卡/ 莫耳) q H2	(毫莫耳/公克/大 氣壓)KH H2 後 CO	KCO(2)/ KCO(1)
AgLiX	375	43.1	11.1	13.7	1.5	0.04
CaX	32	9.2	0.025	2.8	31	0.97
13X	0.48	5.6	0.018	1.8	0.48	1.0
氧化鋁上 鈀/鉑	53	34.9	1.6	11.8	1.8	0.03
氯化亞銅/ 氧化鋁	6.4	7.2	0.0031	2.2	6.3	0.98
氯化亞銅/ 沸石	33	13.3	0.035	3.0	24	0.82
鎳/氧化鋁	1015	31.2	78	11.9	107	0.11

表 2 的結果顯示銀、非銀貴重金屬及鎳為底的材料全都具有高一氧化碳吸附熱及高初始容量。然而，等該材料暴露於高壓氫氣之後，該一氧化碳容量就大幅地降低了。該銀、鎳及非銀貴重金屬為底的材料經氫氣暴露之後僅顯示 0.4%、11% 及 3% 的原始一氧化碳容量(表中最後一欄)。此結果顯示那些具有最高一氧化碳容量及吸附熱的吸附劑在本應用中並不適宜。13X 及 CaX 材料都顯示彼等的一氧化碳容量沒有受到氫氣的存在所影響，但是 13X 材料具有低一氧化碳容量。該氯化亞銅/氧化鋁材料顯示不受一氧化

碳影響的一氧化碳容量，但是一氧化碳容量低。另一方面，該氯化亞銅/沸石吸附劑由於其高一氧化碳吸附熱所以在氫氣暴露之後喪失 18% 原始容量。

該鎳/氧化鋁樣品即使在氫氣存在下都顯示高一氧化碳容量。然而，在鎳/氧化鋁的材料例子中，氣流中有一部分的一氧化碳與氫氣起反應而形成甲烷及水 ($\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)。因此，該鎳/氧化鋁的材料由於形成甲烷的反應而移除該進料氣體中部分的一氧化碳。在產生高純度氫氣時不希望添加其他雜質到清潔的氫氣流中。由此，化學吸收氫氣及一氧化碳的材料並不理想。

一氧化碳的吸附熱

在本發明的較佳具體例中，預期痕量雜質移除容器可經由簡單抽氣到低絕對壓力(例如，介於約 0.00001 巴至約 0.5 巴之間的壓力)迅速且輕易地予以再生。該再生方法必須迅速地完成；去吸收不需要供應熱到該系統；而且氫氣回收率將會非常高(唯一的氫氣損失為間隙氣體，99%+回收率)。

表 2 所示的資料反映不同吸附劑在一氧化碳及氫氣吸附之後接著簡單抽氣的再生容量。表 2 中最後一欄提供在 150°C 再生後的一氧化碳容量與一氧化碳及氫氣吸附並在 10^{-1} 托耳下抽氣 2 小時之後的一氧化碳容量之比例。以表 2 中的那些比例當作第 1 圖中的一氧化碳吸附熱之函數作圖。誠如所見，在低一氧化碳吸附熱下，K1/K2 的比例基本上都指示帶有一氧化碳的吸附劑可藉由簡單抽氣(不用

熱或洗淨)完全地再生。然而，一旦該吸附熱超過 15 千卡/莫耳，抽氣之後的材料容量為比 150°C 下再生之後的容量更小約 25%。第 1 圖的結果顯示經由簡單抽氣的快速吸附劑再活化需要低一氧化碳吸附熱。

氮氣吸附熱的函數可繪成同類型的圖。由第 2 圖可見到，當氮氣吸附熱提高時，一氧化碳可逆性將降低。在 5 千卡/莫耳的吸附熱下，一氧化碳可逆性為約 75%。大於 5 千卡/莫耳的吸附熱應該要避免。

實施例 2

氮氣容量及氮氣/氮氣選擇性

在本實施的實驗中，以用於實施例 1 的實驗中之吸附劑來試驗氮氣吸附。

有時候，預期可產生不含任何雜質的氮氣。若藉由甲烷的氣流重組來形成用於產生氮氣的合成氣，那麼對該 PSA 純化設備而言該進料混合物中最脆弱的吸附成分就是氮氣。因此，需要氮氣移除材料。根量氮氣移除一般都使用反應性媒介來完成。舉例來說，眾所周知為鈦可在提高的溫度下與氮氣反應形成氮化鈦。其他的金屬也可與氮氣起反應，包括鋰、鎂及鋅。

以物理吸附劑用於痕量氮氣移除。即使該物理吸附劑的容量遠小於化學吸附劑，但是過程的可逆性(吸附劑可再生)、迅速再生的能力及沒有副化學反應都是理想的性質。

表 3 提供在實施例 1 的實驗中試驗的吸附劑在 30°C 下

氮氣吸附的亨利定律常數及氮氣吸附熱。

表 3

吸附劑	(莫耳/公克/大氣壓) $\text{KH N}_2@30^\circ\text{C}$	(千卡/莫耳) $q \text{ N}_2$	$\text{SN}_2/\text{H}_2@30^\circ\text{C}$
AgLiX	3.5	7.2	0.31
CaX	3.1	6.7	124
13X	0.20	4.3	12.5
氧化鋁上 鈹/鉑	0.073	2.1	0.0046
氯化亞銅/ 氧化鋁	0.011	2.2	3.5
氯化亞銅/ 沸石	0.12	3.9	3.4
鎳/氧化鋁	0.0051	2.0	0.000064

在所有的例子中，經由 30°C 下在 10^{-1} 托耳下抽氣 2 小時，氮氣等溫線全都可逆。這顯示在所有的例子中氮氣皆為物理吸附。該 AgLiX、氧化鋁上鈹/鉑及鎳/氧化鋁所都顯示氮氣對氮氣的選擇性，而且都無法用於此用途。該 13X、氯化亞銅/氧化鋁及氯化亞銅/沸石全都顯示氮氣容量太低而不感興趣。只有 CaX 材料顯示合理的氮氣容量及氮氣/氮氣選擇性。

實施例 3

AgLiX 一氧化碳容量

在 25°C 及 150 磅/平方吋下以 AgLiX 測量一氧化碳失效曲線。該進料氣體的氬氣中含有 500 ppm 一氧化碳。吸附劑總重量為 33 公克而且流速為每分鐘 1.8 標準升。在失效測量之前，使該材料在 150°C 的氬氣中再生並且利用氬氣再加壓至 150 磅/平方吋。從該失效曲線的積分，算出該材料的一氧化碳容量為 0.53 毫莫耳/公克(1.5 重量%)。那是一有效容量，能在實驗中提供低的一氧化碳入口壓力。

實施例 4

低氬氣吸附熱

依實施例 3 說明的方式測量失效，除了該進料氣體為 500 ppm 一氧化碳在氬氣中。在此實驗之前，使 AgLiX 在氬氣中再加壓至 150 磅/平方吋。從該失效曲線的積分，算出該一氧化碳容量為 0.042 毫莫耳/公克(0.12 重量%)。此結果顯示該 AgLiX 的一氧化碳容量受到載體氣體實質地影響。因為氬氣被該材料化學吸收掉，所以在氬氣存在下一氧化碳容量顯著低於氬氣為載體氣體的情況。這指示用於本發明的吸附劑應該具有低氬氣吸附熱。

實施例 5

CaX 吸附劑的一氧化碳容量

在實施例 4 說明的條件下以 CaX (CECA G586)來測量

一氧化碳失效曲線。經由該失效曲線的積分算出該一氧化碳容量為 0.2 毫莫耳/公克(0.56 重量%)。儘管事實上一氧化碳吸附熱幾乎比 AgLiX 更高 5 倍，但此一氧化碳容量比氫氣載體氣體利用 AgLiX 獲得的結果更高 4 倍以上。

實施例 5a

CaLSX 吸附劑的一氧化碳容量

在實施例 4 說明的條件下以 CaLSX (CECA G5L86)來測量一氧化碳失效曲線。該 LSX 材料相較於 G586 的 1.2 具有 1.0 的矽/鋁比。經由該失效曲線的積分算出該一氧化碳容量為 0.25 毫莫耳/公克(0.70 重量%)。這顯示 CaX 的 LSX 形態吸除更多一氧化碳，因為彼具有比標準 X 沸石更低的矽/鋁比及更高的陽離子含量。

實施例 5b

在氫氣載體中 CaLSX 吸附劑的一氧化碳容量

在實施例 5a 說明的條件下以 CaLSX (CECA G5L86)來測量一氧化碳失效曲線，但是載體氣體由氫氣變成氮氣。經由該失效曲線的積分算出該一氧化碳容量為 0.29 毫莫耳/公克(0.81 重量%)。此結果顯示此純化高純度氮氣的方法也可用於純化高純度氫氣。

實施例 6

CaX 吸附劑的一氧化碳容量回收率

依循實施例 5 中說明的實驗，該 CaX 樣品在 0.1 托耳下抽氣 2 小時並且重新再跑失效曲線。在以上說明的條件下測得的失效容量為 0.21 毫莫耳/公克，基本上與實施例 5 相同。此結果顯示只簡單抽氣 2 小時的時間就足以回收該 CaX 吸附劑的一氧化碳容量。

實施例 7

雜質移除所需的床尺寸

表 1 中提供在氫氣吸附及抽氣之後的一氧化碳容量(最後一欄隔壁)。第 3 圖顯示相對一氧化碳容量相對於一氧化碳吸附熱的圖形，標準化變成 CaX 的一氧化碳容量=1。此圖中並不含鎳/氧化鋁的結果，因為得到的一氧化碳容量實際上為吸附及反應(形成水及甲烷)的混合。從第 3 圖，清楚見到較佳的材料從床尺寸的觀點來看具有約 8 至 15 千卡/莫耳的一氧化碳吸附熱。若熱低於 8 千卡/莫耳，該一氧化碳容量就太低而且高於 15 千卡/莫耳，該一氧化碳將變得難以脫附。

實施例 8

TSA 及 VSA 再生

在本發明的方法中，氫氣雜質(一氧化碳、甲烷、氮氣)以物理的方式吸附；吸附劑可利用小的產物氫氣損失(高氫氣回收率)迅速地再生。一般地，就痕量雜質移除而言，變溫吸附法(TSA)係較佳的處理循環。那主要是因為 TSA 系統一般都能產生比變壓吸附(VSA)或真空變壓吸附(VSA)

系統更高的純氣體回收率。底下表 4 就使用 CaX (G586)作為吸附劑從氫氣移除痕量一氧化碳來看，比較 TSA 及 VSA 方法。進料壓力為 800 磅/平方吋，一氧化碳雜質濃度為 10 ppm，進料溫度為 25℃ 而且床容積為 3 立方呎。

表 4

循環	加工的 氣體	再生 溫度	再生 壓力	再生 時間	再生 流量	加熱器 尺寸	氫氣回 收率
TSA	125,000 SCF	100℃	1.5 巴	16 小時	8000 SCF	0.6 千瓦	93.6%
VSA	125,000 SCF	25℃	0.001 巴	4 小時	120 SCF	0	99.9%

表 4 的結果顯示就 VSA 方法而言，再生時間較短，再生流量較小而且氫氣回收率較高。此外，該 VSA 系統加熱或冷卻該容器時不需要任何設備或隔絕。

實施例 9

TSA 及 VSA 再生

以根據實施例 8 設計的實驗來測定從氫氣流移除的氫氣量。進料壓力、溫度、床尺寸及 CaX 吸附劑都與實施例 8 說明的相同而且該氫氣雜質濃度為 500 ppm。底下表 5 比較 TSA 對 VSA 的處理效能。

表 5

循環	加工的 氣體	再生 溫度	再生 壓力	再生 時間	再生 流量	加熱器 尺寸	氫氣回 收率
TSA	12,000 SCF	100°C	1.5 巴	16 小時	8000 SCF	0.6 千瓦	33.3%
VSA	12,000 SCF	25°C	0.001 巴	4 小時	50 SCF	0	99.6%

就氮氣移除對一氧化碳移除相比，該容器處理遠更少的氣體，因為氮氣吸附更弱。該 VSA 系統的氮氣回收率維持在 99% 以上，而該 TSA 回收率只有 33%。這些結果顯示使用物理吸附劑及真空再生方法的優點。

儘管本文已例示並且參照特定具體例作說明，但是本發明並非試圖受限於所示的詳細內容。反之，可在申請專利範圍的等效例的範疇與範圍以內進行各種不同的修飾，而且不會悖離發明的精神。

圖式簡單說明

第 1 圖為一氧化碳的吸附熱對一氧化碳亨利定律常數的關係圖，根據實施例 1 的實驗而決定。

第 2 圖為氫的吸附熱對一氧化碳可逆性的關係圖，根據實施例 1 的實驗而決定。

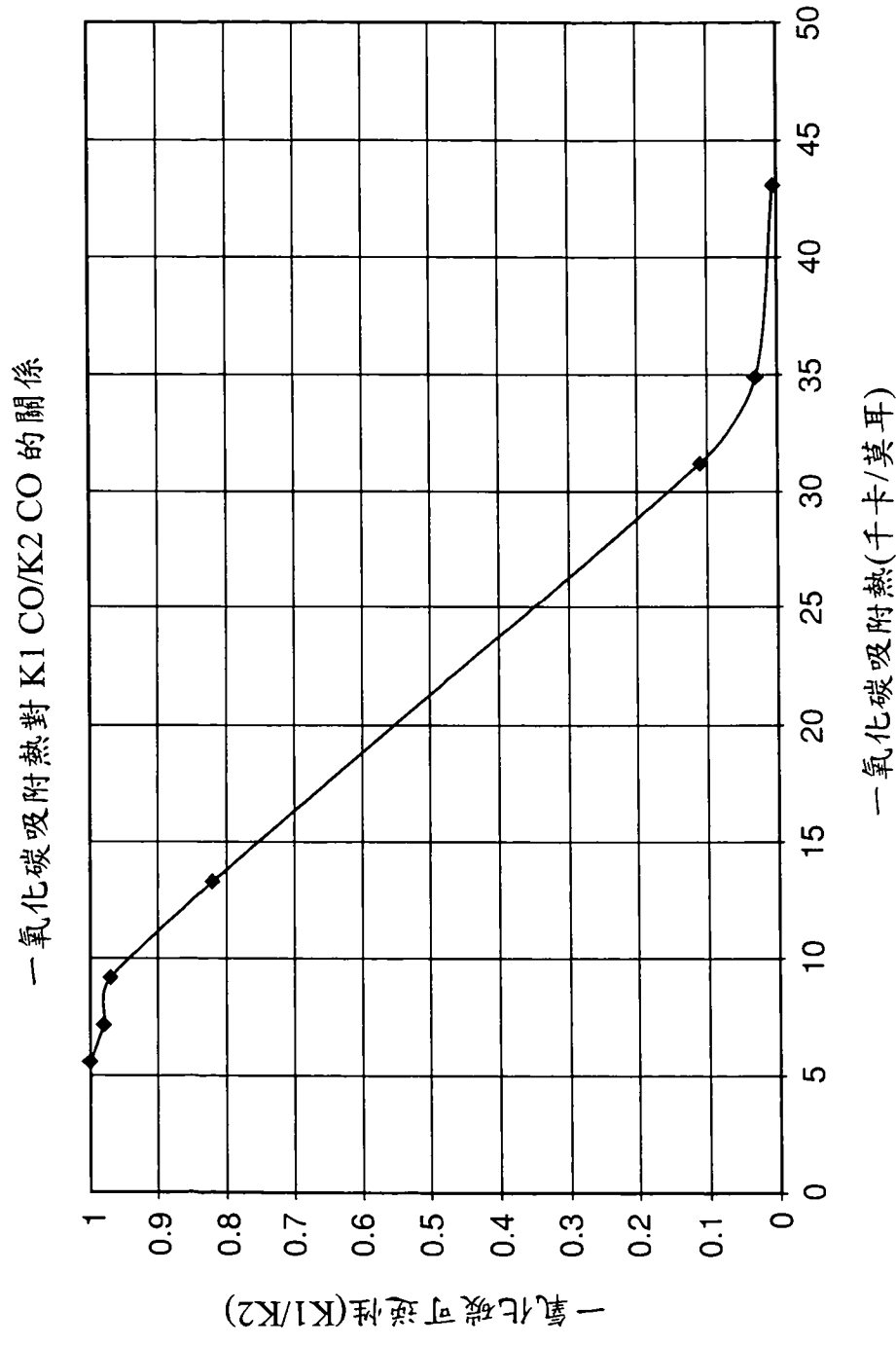
第 3 圖為用於痕量一氧化碳移除的相對床尺寸對一氧化碳的吸附熱的關係圖，根據實施例 7 的實驗而決定。

五、中文發明摘要：

本發明提供真空變壓吸附法，該方法可使用或一或二吸附床分別地從一高純度(例如，管道氣等級)氫或氦氣流生產基本上不含一氧化碳的氫及氦氣流。藉著使用具有高氮吸附熱、中等一氧化碳吸附熱及低氫及氦吸附熱的物理吸附劑，並且藉著使用真空洗淨及高進料流壓力(例如，高達 1,000 巴左右的壓力)，管道氣等級氫或氦可被純化而生產基本上不含一氧化碳的氫及氦，或不含一氧化碳、氮及甲烷的氫及氦。

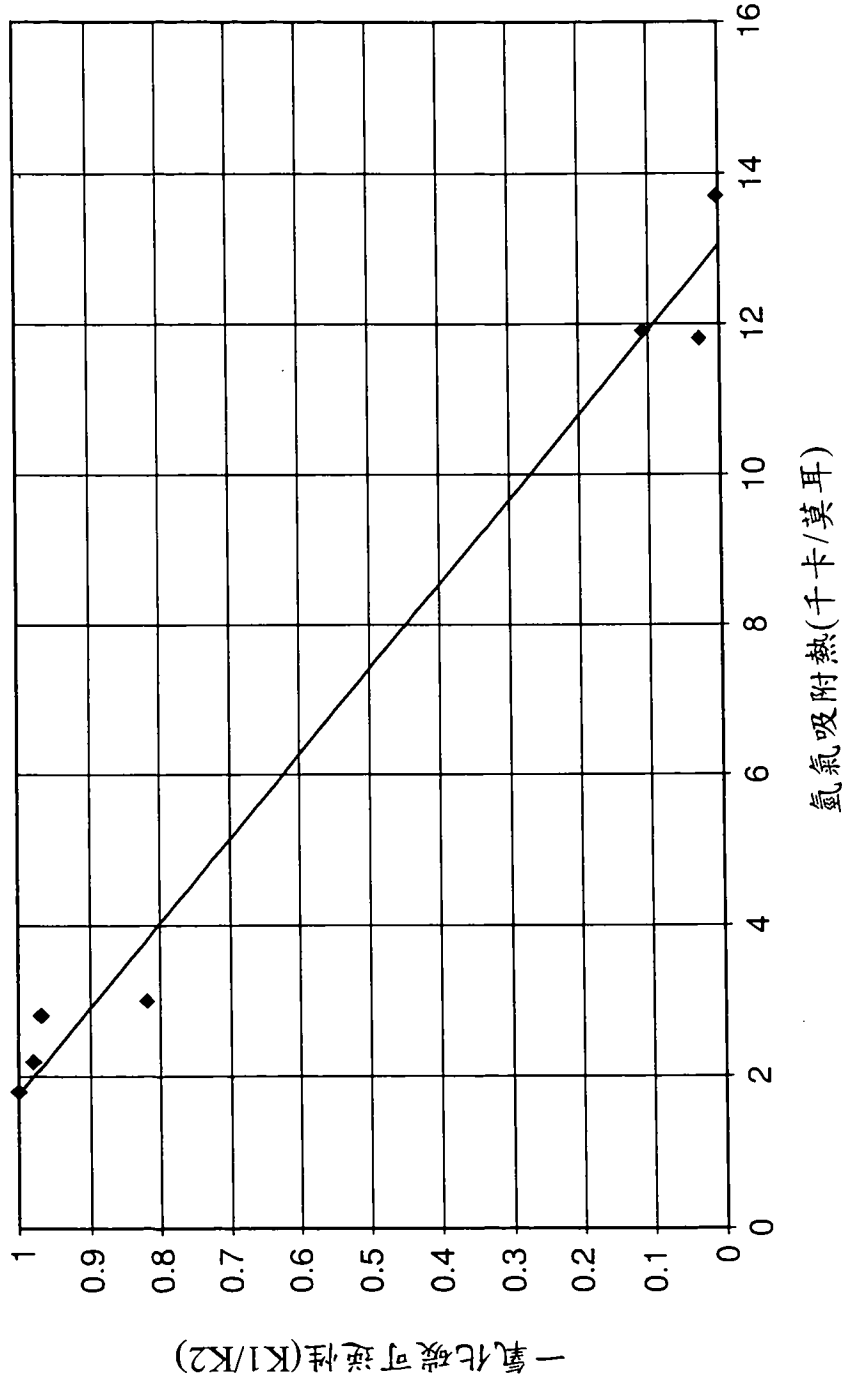
六、英文發明摘要：

The invention provides vacuum swing adsorption processes that produce an essentially carbon monoxide-free hydrogen or helium gas stream from, respectively, a high-purity (e.g., pipeline grade) hydrogen or helium gas stream using one or two adsorber beds. By using physical adsorbents with high heats of nitrogen adsorption, intermediate heats of carbon monoxide adsorption, and low heats of hydrogen and helium adsorption, and by using vacuum purging and high feed stream pressures (e.g., pressures of as high as around 1,000 bar), pipeline grade hydrogen or helium can be purified to produce essentially carbon monoxide-free hydrogen and helium, or carbon monoxide, nitrogen, and methane-free hydrogen and helium.



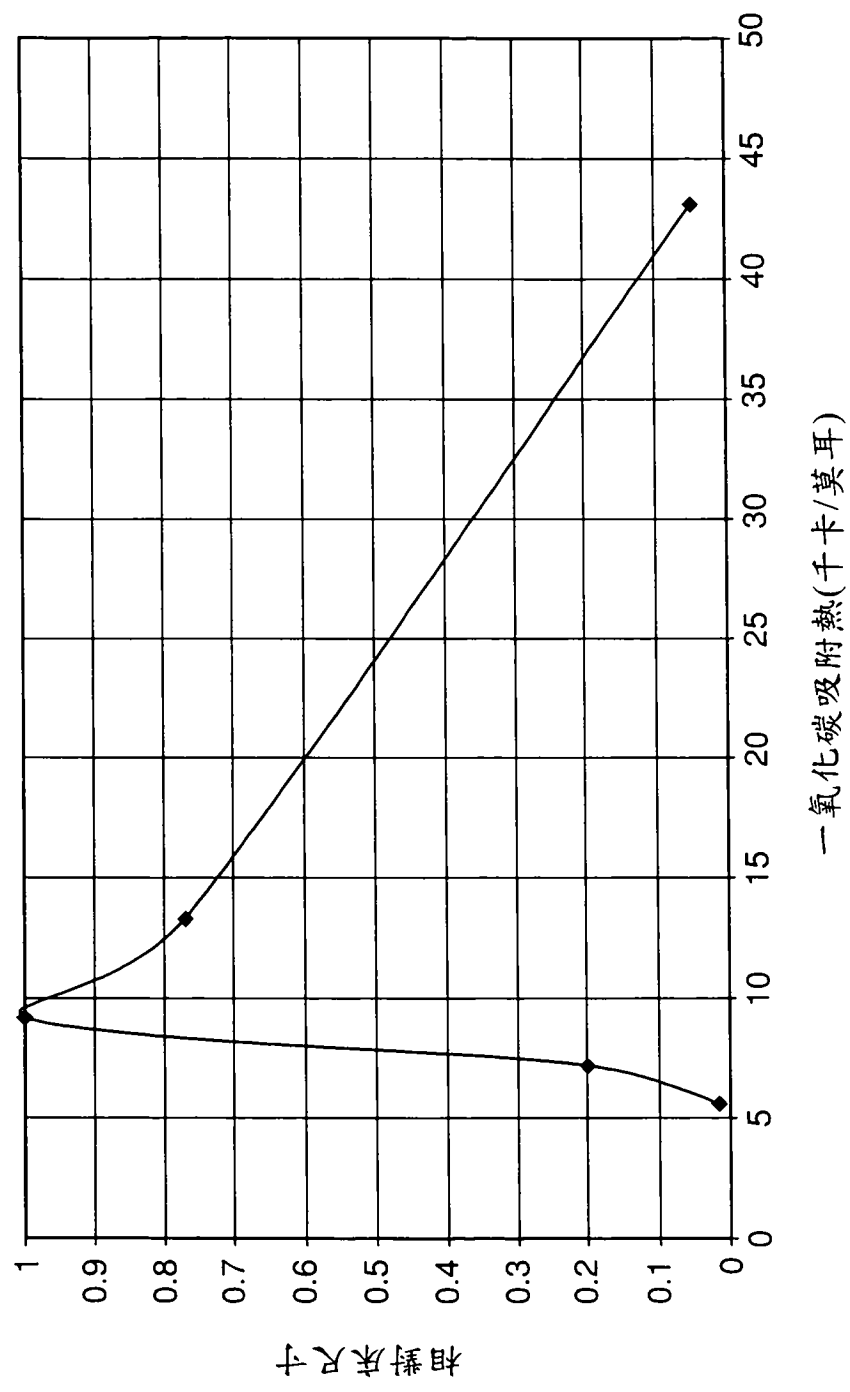
第 1 圖

氮氣吸附熱對一氧化碳可逆性的關係



第 2 圖

痕量一氧化碳移除的相對床尺寸對一氧化碳吸附熱的關係



第 3 圖

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍：

PP-16-013 頁數換頁

1. 一種用於產生基本上不含一氧化碳的氫氣流之方法，該方法包含：

(a) (i) 通過二吸附器中之第一者供入一約 99.9 體積 % 高純度氫氣進料流約 30 分鐘或更長，該等吸附器經並聯或串聯地流體連結，並且各自填充由沸石組成的吸附劑，該沸石以鹼土族金屬作過陽離子交換而且含有低於約 0.5 重量 % 的過渡金屬，及(ii)從該第一吸附器回收一氧化碳低於約 1 ppm 的第一種基本上不含一氧化碳的氫氣流；

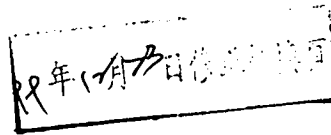
(b) 之後經由下列步驟洗淨該第一吸附器：(1)使該第一吸附器減壓至低於大氣壓力，及(2)(i)經由該第一吸附器再循環該第一種基本上不含一氧化碳的氫氣流的一部分，及/或(ii)經由該第一吸附器供入一鈍性氣流；及

(c) 當該第一吸附器被洗淨時，通過二吸附器中之第二者供入該高純度氫氣進料流另外的部分約 30 分鐘或更長，並且從該第二吸附器回收一氧化碳低於約 1 ppm 的第二種基本上不含一氧化碳的氫氣流。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：

(a) 該吸附劑具有小於約 5 千卡/莫耳的氫吸附熱、介於約 8 至約 12 千卡/莫耳的一氧化碳吸附熱及大於約 5 千卡/莫耳的氫吸附熱；及

(b) 該高純度氫氣進料流係於約 30 至約 1,000 巴之間的壓力下供入該第一及第二吸附器。



3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該沸石係選自由沸石 A、低矽 X 型沸石 (LSX)、沸石 X、沸石 Y、絲光沸石、菱沸石、毛沸石、矽鋁鉀沸石及斜發沸石所組成的群組。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該二吸附器之中至少一者也有填充下列之一或多者：碳、氧化鋁、矽膠或未經陽離子交換的沸石。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該二吸附器係填充具有介於約 0.5 毫米至約 5 毫米之間的粒子尺寸之吸附劑粒子。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該吸附劑粒子係選自由 CaLSX 及 CaX 所組成的群組。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：
 - (a) 該二吸附器係填充選自由 CaLSX 及 CaX 所組成的群組之吸附劑粒子；
 - (b) 該吸附劑粒子具有 (i) 介於約 0.5 毫米至約 5 毫米之間的粒子尺寸及 (ii) 小於約 5 千卡/莫耳的氫吸附熱、介於約 8 至約 12 千卡/莫耳的一氧化碳吸附熱及大於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱；
 - (c) 該第一吸附器係藉著使彼減壓至約 0.00001 巴至約 0.5

巴而洗淨；及

(d) 從該二吸附器回收一種一氧化碳低於約 1 ppm 的基本上不含一氧化碳的氫氣流。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法復包含將該第一種及第二種基本上不含一氧化碳的氫氣流供入一氫分配系統。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該氫分配系統包括供車輛用的氫燃料站。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一種及第二種基本上不含一氧化碳的氫氣流含有約 500 ppm 甲烷及約 1,000 ppm 氮。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一種及第二種基本上不含一氧化碳的氫氣流含有約 1 至 10 ppb 的全部非氫雜質。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一種及第二種基本上不含一氧化碳的氫氣流含有約 100 ppb 至約 1,000 ppm 的氮。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該第一種及第二

種基本上不含一氧化碳的氫氣流含有約 500 ppm 或更少的甲烷。

14. 一種用於產生基本上不含一氧化碳的氫氣流之方法，該方法包含：

(a) (i) 通過填充由沸石組成的吸附劑之吸附器供入一約 99.9 體積 % 高純度氫氣進料流約 30 分鐘或更長，該沸石以鹼土族金屬作過陽離子交換而且含有低於約 0.5 重量 % 的過渡金屬，及 (ii) 從該吸附器回收一種一氧化碳低於約 1 ppm 的基本上不含一氧化碳的氫氣流；及

(b) 之後經由下列步驟洗淨該吸附器：(1) 使該吸附器減壓至低於大氣壓力，及 (2) (i) 經由該吸附器再循環該基本上不含一氧化碳的氫氣流的一部分，及 / 或 (ii) 經由該吸附器供入一鈍性氣流。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中：

(a) 該吸附劑具有小於約 5 千卡 / 莫耳的氫吸附熱、介於約 8 至約 12 千卡 / 莫耳的一氧化碳吸附熱及大於約 5 千卡 / 莫耳的氫吸附熱；及

(b) 該高純度氫氣進料流係於約 30 至約 1,000 巴之間的壓力下供入該吸附器。

16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該沸石係選自由沸石 A、低矽 X 型沸石 (LSX)、沸石 X、沸石 Y、絲光沸

石、菱沸石、毛沸石、矽鋁鉀沸石及斜發沸石所組成的群組。

17. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該吸附器也有填充下列之一或多者：碳、氧化鋁、矽膠或未經陽離子交換的沸石。

18. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該吸附器係填充具有介於約 0.5 毫米至約 5 毫米之間的粒子尺寸之吸附劑粒子。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該吸附劑粒子係選自由 CaLSX 及 CaX 所組成的群組。

20. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中：

(a) 該吸附器係填充選自由 CaLSX 及 CaX 所組成的群組之吸附劑粒子；

(b) 該吸附劑粒子具有 (i) 介於約 0.5 毫米至約 5 毫米之間的粒子尺寸及 (ii) 小於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱、介於約 8 至約 12 千卡/莫耳的一氧化碳吸附熱及大於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱；

(c) 該吸附器係藉著使彼減壓至約 0.00001 巴至約 0.5 巴而洗淨；及

(d) 從該吸附器回收一種一氧化碳低於約 1 ppm 的基本上

不含一氧化碳的氫氣流。

88年1月13日修正替換頁

21.如申請專利範圍第 14 項之方法，該方法復包含將該基本上不含一氧化碳的氫氣流供入一氫分配系統。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該氫分配系統包括供車輛用的氫燃料站。

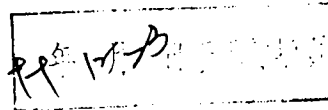
23.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該基本上不含一氧化碳的氫氣流含有約 500 ppm 甲烷及約 1,000 ppm 氫。

24.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該基本上不含一氧化碳的氫氣流含有約 1 至 10 ppb 的全部非氫雜質。

25.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該基本上不含一氧化碳的氫氣流含有約 100 ppb 至約 1,000 ppm 的氫。

26.如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法復包含在將該高純度氫氣流供入該第一或第二吸附器之前先將該第一及第二吸附器中的吸附劑加熱至介於約 250°C 至約 400°C 之間的溫度。

27.如申請專利範圍第 14 項之方法，該方法復包含在將該高純度氫氣流供入該吸附器之前先將該吸附劑加熱至介



於約 250°C 至約 400°C 之間的溫度。

28. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該沸石係呈不含黏合劑的形態。

29. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該沸石係呈不含黏合劑的形態。

30. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該吸附器係在介於約 0.00001 巴至約 0.5 巴之間的壓力下洗淨。

31. 一種用於產生基本上不含一氧化碳的氮氣流之方法，該方法包含：

(a) (i) 通過二吸附器中之第一者供入一約 99.9 體積%高純度氮氣進料流約 30 分鐘或更長，該等吸附器經並聯或串聯地流體連結，並且各自填充由沸石組成的吸附劑，該沸石以鹼土族金屬作過陽離子交換而且含有低於約 0.5 重量%的過渡金屬，及(ii)從該第一吸附器回收一氧化碳低於約 1 ppm 的第一種基本上不含一氧化碳的氮氣流；

(b) 之後經由下列步驟洗淨該第一吸附器：(1)使該第一吸附器減壓至低於大氣壓力，及(2)(i)經由該第一吸附器再循環該第一種基本上不含一氧化碳的氮氣流的一部分，及/或(ii)經由該第一吸附器供入一鈍性氣流；及

(c) 當該第一吸附器被洗淨時，通過二吸附器中之第二者

供入該高純度氮氣進料流另外的部分約 30 分鐘或更長，並且從該第二吸附器回收一氧化碳低於約 1 ppm 的第二種基本上不含一氧化碳的氮氣流。

32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中：

(a) 該吸附劑具有小於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱、介於約 8 至約 12 千卡/莫耳的一氧化碳吸附熱及大於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱；及

(b) 該高純度氮氣進料流係於約 30 至約 1,000 巴之間的壓力下供入該第一及第二吸附器。

33. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中：

(a) 該二吸附器係填充選自由 CaLSX 及 CaX 所組成的群組之吸附劑粒子；

(b) 該吸附劑粒子具有 (i) 介於約 0.5 毫米至約 5 毫米之間的粒子尺寸及 (ii) 小於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱、介於約 8 至約 12 千卡/莫耳的一氧化碳吸附熱及大於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱；

(c) 該第一吸附器係藉著使彼減壓至約 0.00001 巴至約 0.5 巴而洗淨；及

(d) 從該二吸附器回收一種一氧化碳低於約 1 ppm 的基本上不含一氧化碳的氮氣流。

34. 一種用於產生基本上不含一氧化碳的氮氣流之方法，該

方法包含：

- (a) (i)通過填充由沸石組成的吸附劑之吸附器供入一約 99.9 體積 % 高純度氮氣進料流約 30 分鐘或更長，該沸石以鹼土族金屬作過陽離子交換而且含有低於約 0.5 重量 % 的過渡金屬，及(ii)從該吸附器回收一種一氧化碳低於約 1 ppm 的基本上不含一氧化碳的氮氣流；及
- (b) 之後經由下列步驟洗淨該吸附器：(1)使該吸附器減壓至低於大氣壓力，及(2)(i)經由該吸附器再循環該基本上不含一氧化碳的氮氣流的一部分，及/或(ii)經由該吸附器供入一鈍性氣流。

35.如申請專利範圍第 34 項之方法，其中：

- (a) 該吸附劑具有小於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱、介於約 8 至約 12 千卡/莫耳的一氧化碳吸附熱及大於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱；及
- (b) 該高純度氮氣進料流係於約 30 至約 1,000 巴之間的壓力下供入該吸附器。

36.如申請專利範圍第 34 項之方法，其中：

- (a) 該吸附器係填充選自由 CaLSX 及 CaX 所組成的群組之吸附劑粒子；
- (b) 該吸附劑粒子具有(i)介於約 0.5 毫米至約 5 毫米之間的粒子尺寸及(ii)小於約 5 千卡/莫耳的氮吸附熱、介於約 8 至約 12 千卡/莫耳的一氧化碳吸附熱及大於約 5 千卡/莫耳

pp 17 B

(2010 年 12 月修正)

的氮吸附熱；

(c) 該吸附器係藉著使彼減壓至約 0.00001 巴至約 0.5 巴而洗淨；及

(d) 從該吸附器回收一種一氧化碳低於約 1 ppm 的基本上不含一氧化碳的氮氣流。