



(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 I495501 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：100134136 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl. : **B01D53/04 (2006.01)** **B01D53/06 (2006.01)**  
**C07C9/04 (2006.01)** **C07B63/00 (2006.01)**

(30)優先權：2010/11/15 美國 61/413,845

(71)申請人：艾克頌美孚上游研究公司 (美國) EXXONMOBIL UPSTREAM RESEARCH  
COMPANY (US)  
美國

(72)發明人：桑達蘭 納拉辛罕 SUNDARAM, NARASIMHAN (US)；諾斯羅普 保羅  
NORTHROP, PAUL SCOTT (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 4261815	US 2003/0202918A1
US 2008/0282887A1	WO 2009/134543A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：6 共 53 頁

## (54)名稱

動力分餾器及用於氣體混合物之分餾的循環法

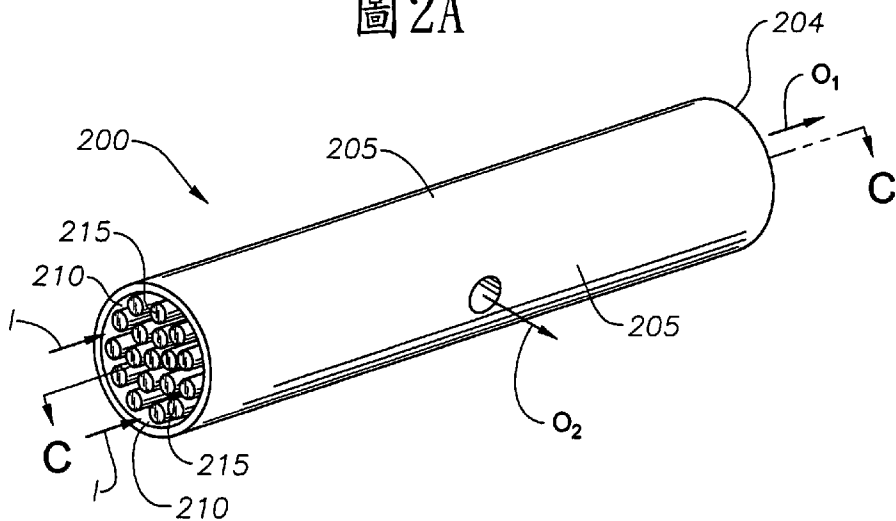
KINETIC FRACTIONATORS, AND CYCLING PROCESSES FOR FRACTIONATION OF GAS MIXTURES

## (57)摘要

一種從天然氣混合物分離甲烷之方法，其在一或多個容器中使用變壓式吸附。各容器具有相對於甲烷之對污染物的動力選擇性大於 5 之吸附劑材料。在該天然氣混合物內之污染物成為被動力吸附在該吸附劑材料內之氣體。將該容器置於壓力下以使污染物被吸附在該吸附劑材料的表面與微孔中。該方法包括從該容器中之第一氣體出口釋放包含至少 95 體積%之甲烷的產物流，及藉由降低該容器內的壓力而從該吸附劑材料脫附污染物氣體。該脫附步驟係在不對該容器施加熱的情況下完成，從而送出包含至少 95 體積%之污染物氣體的廢氣流。本發明亦提供兼具主要及次要流動通道的經改良分餾容器。

A process for separating methane from a natural gas mixture employs pressure swing adsorption in one or more vessels. Each vessel has an adsorbent material having a kinetic selectivity for contaminants over methane greater than 5. Contaminants within the natural gas mixture become gases kinetically adsorbed within the adsorbent material. The vessel is placed under pressure to cause contaminants to be adsorbed in the surfaces and micro-pores of the adsorbent material. The process includes releasing a product stream comprised at least 95% by volume methane from a first gas outlet in the vessel, and desorbing the contaminant gases from the adsorbent material by reducing the pressure within the vessel. The desorbing step is done without applying heat to the vessel, thereby delivering a waste gas stream comprised at least 95% by volume of the contaminant gases. An improved fractionation vessel having both major and minor flow channels is also provided.

圖2A



- 200 . . . 吸附劑床
- 205 . . . 吸附劑環
- 210 . . . 流動通道
- 215 . . . 吸附劑棒

公告本
-----

864856

## 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100134136

※申請日：100年09月22日

※IPC分類：

B01D 53/64 (2006.01)  
 53/66 (2006.01)  
 C07C 9/64 (2006.01)  
 C07B 63/60 (2006.01)

### 一、發明名稱：(中文/英文)

動力分餾器及用於氣體混合物之分餾的循環法

Kinetic fractionators, and cycling processes for fractionation of gas mixtures

### 二、中文發明摘要：

一種從天然氣混合物分離甲烷之方法，其在一或多個容器中使用變壓式吸附。各容器具有相對於甲烷之對污染物的動力選擇性大於 5 之吸附劑材料。在該天然氣混合物內之污染物成爲被動力吸附在該吸附劑材料內之氣體。將該容器置於壓力下以使污染物被吸附在該吸附劑材料的表面與微孔中。該方法包括從該容器中之第一氣體出口釋放包含至少 95 體積%之甲烷的產物流，及藉由降低該容器內的壓力而從該吸附劑材料脫附污染物氣體。該脫附步驟係在不對該容器施加熱的情況下完成，從而送出包含至少 95 體積%之污染物氣體的廢氣流。本發明亦提供兼具主要及次要流動通道的經改良分餾容器。

## 三、英文發明摘要：

A process for separating methane from a natural gas mixture employs pressure swing adsorption in one or more vessels. Each vessel has an adsorbent material having a kinetic selectivity for contaminants over methane greater than 5. Contaminants within the natural gas mixture become gases kinetically adsorbed within the adsorbent material. The vessel is placed under pressure to cause contaminants to be adsorbed in the surfaces and micro-pores of the adsorbent material. The process includes releasing a product stream comprised at least 95% by volume methane from a first gas outlet in the vessel, and desorbing the contaminant gases from the adsorbent material by reducing the pressure within the vessel. The desorbing step is done without applying heat to the vessel, thereby delivering a waste gas stream comprised at least 95% by volume of the contaminant gases. An improved fractionation vessel having both major and minor flow channels is also provided.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(2A)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

200：吸附劑床

205：吸附劑環

210：流動通道

215：吸附劑棒

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

## 六、發明說明：

### 相關申請案交互參考

本申請案主張 2010 年 11 月 15 日申請之名稱爲「Kinetic Fractionators, and Cycling Processes for Fractionation of Gas Mixtures ASSET CONTROL AND MANAGEMENT SYSTEM」的美國臨時申請案 61/413,845 之權益，該案全部內容係以引用的方式併入本文中。

本申請案係關於 2008 年 4 月 4 日申請之待審美國專利申請案第 12/080,783 號及美國專利公開案第 2008/0282887 號。該申請案之名稱爲「Removal of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S from Gas Mixtures Containing Same」，該案全文內容係以引用的方式併入本文中。該申請案繼而主張 2007 年 5 月 18 日申請之美國臨時專利申請案第 60/930,826 的權益。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關流體分離之領域。更明確地說，本發明有關自烴流體流分離二氧化碳與其他酸氣體。

### 【先前技術】

本章節意欲介紹本技術各種不同實施樣態，其可與本揭示之範例具體實例相關聯。一般認爲該討論有助於提供框架以促進本揭示特定實施樣態之更佳理解。因此，應瞭解的是應從該角度閱讀本章節，而不一定認可爲先前技術。

從儲油層生產烴通常附帶產生非烴氣體。此等氣體包括污染物，諸如二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、硫化氫(H<sub>2</sub>S)及硫醇。當此等污染物作為烴氣流一部分產生時，該氣流可被稱為「酸氣(sour gas)」。此外，該酸氣內的CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S及硫醇組分可被獨立或一起稱為「酸性氣體(acid gas)」。

需要在氣體處理設施處將酸性氣體組分分離出。此可藉由先從原料氣流去除大部分水來完成。水通常係藉由以化學方式將二醇混入原料氣流以使水從溶液中析出來去除。然後經由底部含水流捕獲該水及二醇。釋出分離之脫水氣流。

該脫水氣流為酸氣流，該等酸氣組分於脫水之後仍殘留。因此，應用其他氣體分離方法。在一些二氧化碳組分含量特別高的實例中，亦可經由用於急速冷卻之 Joule-Thompson 閥取得酸氣，然後送至低溫蒸餾塔或整體分餾單元以去除CO<sub>2</sub>。

在其他實例中，尤其是當H<sub>2</sub>S組分或重烴組分含量較高時，可將酸氣蒸氣流過吸附劑床。吸附劑床係依不同分子對於不同吸附作用可具有不同親和性之原理操作。此提供吸附劑在不同氣體之間做區別的機制。

已知不同類型之吸附劑床。典型吸附劑包括活性碳、矽膠、氧化鋁及沸石。在一些情況中，可使用聚合材料作為吸附劑材料。在任何實例中，相對於氣體混合物的較不容易被吸附之組分(習知為「輕質」氣體)，吸附劑床優先吸附更容易被吸附之組分(習知為「重質」氣體)。



為實行分離，吸附劑床使用高孔隙率微結構。氣體分子附著於沿著該等孔所提供之表面積。吸附於微孔材料之內部表面的氣體可由只有一個分子厚或至多數個分子厚之層組成；然而，每克數百平方米之表面積使得在氣體中吸附該吸附劑重量顯著部分。因此，吸附劑床可有益地用於組分分離。

除了對於不同氣體的親和性之外，沸石與某些類型之活性碳（稱為碳分子篩）可利用其分子篩特徵排除或減緩某些氣體分子擴散至其結構內。此提供根據分子之大小來選擇性吸附的機制。該實例中，吸附劑床限制較大分子被吸附的能力，因此使得該氣體選擇性充滿吸附劑材料的微孔結構，其中一或多種物種係來自多組分氣體混合物。

在一些實例中，氣流在通過吸附劑床之前未經脫水。某些吸附劑床優先與水分子連同其他污染物結合，且使甲烷及惰性氣體組分（諸如氫及氮）通過。然而，水之存在可使得後續脫附階段（習知為「再生」）更具挑戰性。為此，由於吸附劑床之微孔被分子污染物充滿，故該床必須停止使用並洩壓。當存在顯著的水時，可能需要加熱來去除水。

已知用於氣體分離之不同吸附技術。其中一種吸附技術為變壓式吸附（或「PSA」）。PSA法仰賴之論據為，在壓力之下，氣態污染物傾向於程度不一地被吸附在吸附劑材料的孔結構內，或在聚合材料的自由體積內。吸附容器中之壓力愈高，愈多氣體被吸附。在天然氣之情況中，天

然氣混合物可在壓力下通過吸附容器。聚合吸附劑或微孔吸附劑之孔被硫化氫及二氧化碳填充程度大於被甲烷填充程度。因此，大部分或甚至全部  $H_2S$  及  $CO_2$  會留在該吸附劑床，而從容器排出之氣體會變得富含甲烷。任何殘留水及任何重烴（諸如乙烷）亦會被保留下來。此外，任何苯、甲苯或其他揮發性有機化合物會被保留下來。

當吸附劑床到達其吸附污染物之容量盡頭時，可藉由降低壓力予以再生。此使得該容器釋放被吸附之組分。如此與甲烷流分別地釋放濃縮之污染物流。以此方式，可再生吸附床以供後續再使用。

在大部分 PSA 情況中，將加壓室內之壓力降低至環境壓力會使大部分硫化氫及其他污染物從吸附劑床釋出。在一些情況下，變壓式吸附系統可藉由使用真空室施加亞環境壓力至濃縮之污染物流而予以協助。在較低壓力之下，含硫組分二氧化碳及重烴會從構成吸附劑床之固態基質更完全地脫附。

相關之氣體分離技術為變溫式吸附（或「TSA」）。TSA 法仰賴之論據亦為氣體傾向於程度不一地被吸附在微孔吸附劑材料的孔結構內，或在聚合材料的自由體積內。當容器中之吸附劑床的溫度升高時，被吸附之氣體分子釋出（或脫附）。藉由循環改變容器內之吸附劑床的溫度，TSA 法可用於分離混合物中之氣體。

可使用變溫式再生及變壓式再生之組合。在任一實例中，所釋放之富含甲烷氣體可經由隨後之冷凍單元取出，

視需要，摻有 CO<sub>2</sub> 組成物至管線或 LNG 規格。此使得任何剩餘 CO<sub>2</sub> 可液化並作為液態酸性氣體流去除。可隨意地施加額外冷卻能量以產生液化天然氣(或 LNG)。

吸附劑床系統可仰賴複數個平行之床。該等床可裝填例如活性碳或分子篩。第一床係用於吸附。此習知為作業床。第二床經受再生，諸如經由壓力降低而再生，同時該第一床係使用中。第三床已經再生且保持備用，以在該第一作業床實質上飽和時用於該吸附系統。如此，可並行使用最少三個床以更有效率地操作。

變壓式吸附系統可為快速循環變壓式吸附系統。在所謂「快速循環」方法中，循環時間可小至數秒。由於快速循環 PSA(RCPSA)單元相對於一般 PSA 裝置相當小型，故該快速循環單元尤其有利。此外，與慣用 PSA 相比，RCPSA 接觸器可使程序強化顯著提高(例如較高操作頻率及氣流速度)。

現有之 PSA 及 RCPSA 方法極度仰賴均衡分離或變溫式操作。該等操作形成較長循環時間及較大設備覆蓋面積。因此，需要使用變壓式吸附之方法以獲得高純度製造分離而不需要加熱吸附容器或變溫式操作。

#### 【發明內容】

本文提出用於從天然氣混合物分離甲烷之方法。該方法在一或多個容器中使用變壓式吸附。每個容器具有相對於甲烷之對污染物的動力選擇性大於 5 之值的吸附劑材料

。以此方式，在該天然氣混合物內之污染物成爲被動力吸附在該吸附劑材料內之氣體。該等污染物可爲  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、重烴、VOC，或其組合。

每個容器具有氣體入口及第一氣體出口。此外，每個容器具有至少兩個通過該吸附劑材料之主要流動通道。該等主要流動通道使該氣體入口與該第一氣體出口流體連通。

根據該方法，該方法亦包括將天然氣混合物導入一氣體分離單元。該方法另外包括將該至少一個容器置於壓力下以使該天然氣混合物中之污染物被吸附於該吸附劑材料。該等污染物於壓力下留在該吸附劑材料的表面及微孔中。

該方法接著包括釋放包含至少 95 體積%之甲烷的產物流。產物流係從該容器中之第一氣體出口釋放。該產物流可另外包含氫、氮或其組合。該方法亦包括藉由降低該容器內的壓力而從該吸附劑材料脫附污染物氣體。該脫附步驟係在不對該容器施加熱之情況下完成。從而送出包含至少 95 體積%之污染物氣體的廢氣流。

較佳地，釋放及脫附步驟在短於一分鐘之組合循環中發生。

來自脫附步驟之廢氣流可透過氣體入口送出。或者，可配置閥調元件以透過氣體出口送出廢氣流。在一實施樣態中，該至少一個吸附劑容器另外包含位於該氣體入口與該第一氣體出口中間的第二氣體出口。在該實例中，脫附

該等污染物氣體而從該第一氣體出口釋放第一部分之廢氣流，及從該第二氣體出口釋放第二部分之廢氣流。

另外或是或者，在一些實施中，脫附該等污染物氣體之步驟包含於第一時間期間釋放第一部分之廢氣流，及於第二時間期間釋放第二部分之廢氣流。該第一部分廢氣流可包含至少 98 體積 % 之  $\text{CO}_2$ ；該第二部分之廢氣流可包含氮、氫、甲烷、 $\text{H}_2\text{O}$  或其組合。如此，該等第一及第二廢氣流部分可具有不同組成。

本文亦提出用於從天然氣混合物分離甲烷之分餾容器。在一些具體實例中，該容器包括外殼。該等容器亦包括將天然氣混合物接收至該外殼內之氣體入口，及用於從該外殼釋放至少一部分該天然氣混合物的第一氣體出口。該氣體入口為能在至少 100 psig 之壓力下將該天然氣混合物接收至該外殼內之氣體入口。

該容器另外包括在該外殼內之吸附劑材料。該吸附劑材料相對於甲烷之對污染物的動力選擇性大於 5。以此方式，該等污染物在氣相下被動力吸附於該吸附劑材料內。

該容器亦包括至少兩個通過該吸附劑材料之主要流動通道。該等主要流動通道使該氣體入口與該第一氣體出口流體連通。該容器另外包括至少一個通過該吸附劑材料的次要流動通道。該次要通道與該等主要通道流體連通。

在一實施樣態中，該分餾容器亦具有第二氣體出口。該第二氣體出口位於該氣體入口與該第一氣體出口中間。該第二氣體出口在該容器脫附時釋放一部分之廢氣流。

在一些實施中，該等至少兩個主要流動通道各係由複數個棒且沿著這些棒的主軸形成。此外，該等複數個棒係實質上等距間隔，而提供該等流動通道實質上均勻之體積。

在一實施樣態中，該等至少兩個次要流動通道係藉由沿著該等個別棒的複數個梯級狀表面而形成。在另一實施樣態中，該等至少兩個次要流動通道係藉由與該等至少兩個主要流動通道相交且使該氣體入口與該第二氣體出口流體連通之流動通道所形成。

#### 【實施方式】

##### 定義

如本文所使用，術語「**烴**」係指主要包括元素氫及碳(若非只包括此等元素)的有機化合物。烴通常分成兩類：脂族或直鏈烴，及包括環狀萜之環狀或閉環烴。含烴材料之實例包括可用作燃料或升級為燃料的天然氣、油、煤及瀝青的任一種形式。

如本文所使用，術語「**烴流體**」係指為氣體或液體之烴或烴類的混合物。例如，烴流體可包括在形成條件、在處理條件或在環境條件下(15°C及 1 大氣壓力)為氣體或液體之烴或烴類的混合物。烴流體可包括例如油、天然氣、煤床甲烷、頁岩油、熱解油、熱解氣體、煤之熱解產物及呈氣態或液態之其他烴。

如本文所使用，術語「**流體**」係指氣體、液體及氣體

與液體的組合，以及氣體與固體的組合、液體與固體的組合，及氣體、液體與固體的組合。

如本文所使用，術語「可冷凝烴」意指在約 15°C 且一絕對大氣壓力下可冷凝之烴。可冷凝烴可包括例如具有大於 4 之碳數的烴類混合物。

如本文所使用，術語「地下」係指出現在地球表面之下的地質層。

如本文所使用，術語「變壓式吸附」應包括使用在一個清除循環中壓力改變的方法其中之一或多者(例如 PSA、PPSA、RCPSA 及 RCPPSA)。

如本文所使用，術語「井眼」係指藉由鑽孔或將導管插入地下而製成在地下之孔。井眼可具有實質上呈圓形之橫斷面，或其他橫斷面形狀。如本文所使用，術語「井」係指岩層中之開口，可與術語「井眼」互換使用。

#### 所選定特定具體實例之描述

本發明於本文中係針對特定具體實例描述。然而，下列詳細說明係具體針對特定具體實例或特定用途之程度，因此只意圖做為說明而不被視為限制本發明範圍。

本發明係針對用於從烴氣流去除不想要的氣體組分之新穎變壓式吸附方法。此等組分包括例如 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>O、重烴、VOC、硫醇或其組合。該等組分代表天然氣混合物中之污染物。

參考本發明圖式可更加理解本發明方法。首先，圖 1

係變壓式吸附容器 100 的透視圖。容器 100 為接觸器容器 (或「接觸器」)，其提供以用於接收天然氣混合物及將該混合物分離成至少兩種實質上純組分之目的。該等污染物之一為  $\text{CH}_4$  (或甲烷)。

各地區得自地下儲存層之天然氣流 (原天然氣) 的組成各異。可構成原天然氣流之組分的非限制性實例包括水、冷凝物 (較高分子量有機物)、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Hg}$  及硫醇。水及冷凝物通常係在將該天然氣導入容器 100 之前予以去除，並將該等冷凝物送至煉油廠。

容器 100 界定一長形含壓力體。容器 100 包括外殼 105。較佳地，該外殼 105 係從鐵或鋼製造。在圖 1 之配置中，所圖示之容器 100 呈實質上水平取向。然而，容器 100 或者可以垂直取向操作。在任一種實例中，容器 100 可包括各種不同支撐腳或墊 115。

容器 100 能在高壓下操作以適應天然氣之處理所經歷的入口壓力。例如，此等入口壓力可超過 200 psig，更常可大於約 1,000 psig，或甚至 3,000 psig。為監測內部壓力，容器 100 包括量錶或其他壓力監測裝置。代表性量錶係示於圖 1 之 150。當然，瞭解現代壓力監測裝置主要係以與閥、計時器及操作控制軟體互動之數位系統操作。

容器 100 具有示於 102 之第一端及示於 104 之第二端。氣體入口 110 係提供在第一端 102，而第一氣體出口 130 係提供在第二端 104。隨意地，第二氣體出口 120 係



提供在該第一端 102 及該第二端 104 之間，或在該氣體入口 110 及該第一氣體出口 130 之間。

操作中，容器 100 係用作動力分餾器(或吸附劑接觸器)。將天然氣混合物(或進料流)透過氣體入口 110 引入容器 100。箭頭「I」表示流體流進入容器 100 的方向。該天然氣係在容器 100 內與吸附劑床(圖 1 中未圖示)接觸。吸附劑床使用動力吸附以捕獲污染物。同時，該吸附劑床係透過第一氣體出口 130 釋放天然氣產物流。在本配置中，產物流包含至少 95 體積%之甲烷。來自容器 100 之天然氣產物流的流動表示於箭頭 O<sub>1</sub>。

應瞭解容器 100 為較大氣體分離單元(未圖示)的一部分。該氣體分離單元將包括如進行吸附劑床之再生及分離氣體組分之捕獲所需要的閥調元件、容器及量錶。再生係使用變壓式吸附進行。更明確地說，再生係使用快速循環 PSA 進行。

圖 6A 顯示可用於本發明方法中用於快速循環 PSA 之變壓式吸附容器 600A 的一部分。此處，提供旋轉閥調元件以用於快速循環天然氣混合物。其中顯示天然氣混合物於箭頭 I 處進入容器 600A。

該閥調元件首先包括旋轉歧管 610。該歧管緊鄰容器 600A 之第一端 602 旋轉。該閥調元件亦包括入口流動通道 620。此處，該入口流動通道 620 相對於歧管 610 旋轉。

圖 6B 顯示可用於本發明方法中用於快速循環 PSA 之

第二變壓式吸附容器 600B 的一部分。此處，非旋轉閥調元件與非旋轉閥調元件一起提供以用於快速循環天然氣混合物。

該閥調元件再次包括旋轉歧管 610。該歧管緊鄰容器 600B 之第一端 602 旋轉。該閥調元件亦包括入口流動通道 620。此處，該入口流動通道 620 相對於歧管 610 往復動作。

圖示圖 6A 及 6B 中顯示的閥調界面。應瞭解可使用旋轉及非旋轉管及歧管的各種不同組合。另外，該閥調元件可延伸以應用至多閥歧管以進行完整循環。

容器 100 及容器 600A、600B 使用吸附劑床捕獲微孔吸附劑材料之表面及沿其中之孔空間的污染物。圖 2A 為根據一些實施之吸附劑床 200 的透視圖。此處，解說性吸附劑床 200 具有環形吸附劑環 205。吸附劑環 205 的尺寸經調整以配合圖 1 之容器 100 的外殼 105 之內徑。

在吸附劑環 205 內有複數個吸附劑棒 215。該等吸附劑棒 215 實質上沿著吸附劑床 200 之長度延伸。此意指該等棒 215 基本上從容器 100 的第一端 102 延伸至第二端 104。流動通道 210 係提供在該等吸附劑棒 215 之間。

吸附劑環 205 及吸附劑棒 215 係從優先吸附不想要的氣體之材料製造。不想要的氣體可為  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、硫醇、呈氣相之重烴，或其組合。

吸附劑材料較佳係選自 Si:Al 比為約 1:1 至約 1000:1，或較佳為約 10:1 至約 500:1，或更佳為約 50:1

至約 300 : 1 之 8 環沸石。本文所使用之術語「Si : Al 比」意指沸石結構之氧化矽對氧化鋁的莫耳比。用於捕獲酸氣的更佳 8 環沸石包括 DDR、 $\sigma$ -1 及 ZSM-58。具有適當孔徑之用於去除重烴的沸石材料包括 MFI、八面沸石、MCM-41 及  $\beta$  沸石。較佳係用於去除重烴之沸石的 Si : Al 比為約 20 : 1 至約 1,000 : 1，較佳為約 200 : 1 至約 1,000 : 1 以防止該吸附劑過度污濁。

當脫水進料流含有硫化氫時，調配該吸附劑與錫矽酸鹽可能較有利。更明確地說，可以錫矽酸鹽製造 8 環沸石。該類 8 環材料的動力選擇性使得  $H_2S$  迅速傳送至沸石晶體內，同時阻礙甲烷輸送。此加強從  $H_2S$  與甲烷之混合物選擇性分離  $H_2S$ 。

沸石可以任何適用形式存在吸附劑環 205 及吸附劑棒 215 中。例如，沸石材料可呈經填充以形成吸附劑材料的珠粒形式。本技術中已知用於變動吸附方法的吸附劑珠（或聚集體），且其可為任何適用形狀，包括球形或不規則形。吸附劑聚集體可藉由將微孔狀沸石晶體與黏合劑材料黏附在一起而形成。該等微孔係因沸石之晶體結構而存在，在本情況中，較佳為 8 環沸石。該黏合劑材料通常為不具吸附性質但用於黏合沸石晶體的緻密材料。為了有效發揮作用，黏合劑粒子的大小必須小於個別沸石晶體的大小。

在變壓式吸附方法期間，進料流「I」將被注入接觸器 100，且將通過吸附劑材料。較佳地，該吸附劑材料為

8 環沸石材料。該等 8 環沸石使得  $\text{CO}_2$  (或其他酸氣組分) 可以  $\text{CO}_2$  與甲烷之單一組分擴散係數的比 (即  $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$ ) 大於 5，較佳係大於約 10，更佳係大於約 50，甚至更佳係大於 100 的方式透過 8 環窗進出內部孔結構。當該進料流含有  $\text{H}_2\text{S}$  時，該等 8 環沸石使得  $\text{H}_2\text{S}$  可以  $\text{H}_2\text{S}$  與甲烷之單一組分擴散係數的比 (即  $D_{\text{H}_2\text{S}}/D_{\text{CH}_4}$ ) 大於 5，較佳係大於約 20，更佳係大於約 50，甚至更佳係大於 100 的方式透過 8 環窗進出內部孔結構。

單一組分擴散係數係針對吸附等溫線的亨利定律狀態之純氣體量測的輸送擴散係數。在亨利定律中於沸石中的分子負載低，且該狀態中 Fickian 擴散係數及 Stephan-Maxwell 擴散係數幾乎相等。下文茲更完整描述支持擴散係數之分析的數學。

在吸附劑床 200 的一些實施中，可將磁性材料結合至吸附劑棒 215。例如，每個棒 215 均具有內鏜孔，且磁性材料可沿該內鏜孔置放。然後該等棒 215 可於填充期間經受磁場或電磁場。磁場使該等棒 215 彼此排斥，從而確使該等棒 215 之間的均勻間距。棒 215 之均勻填充對於動力及快速循環吸附方法而言尤其重要，因此氣體組分不會相對於其他流動通道被優先驅動通過一個流動通道 210。

在一實施樣態中，在每個吸附劑負載循環期間施加磁場或電磁場。此有助於棒 215 的分離。施加磁場可另外提供沸石材料之均勻取向。隨意地，可在該等循環本身期間施加磁場。

再次參考圖 2A，在環形吸附劑環 205 內與該等吸附劑棒 215 之間的是複數個流動通道。於 210 處可看到該等流動通道。流動通道 210 界定沿該吸附劑床 200 之主軸流動的主要流動通道。

流動通道 210 形成被稱為「平行通道接觸器」之類型的結構化吸附劑接觸器。平行通道接觸器為包含結構化(經設計)吸附劑之吸附劑接觸器的子設備，其中實質上平行之流動通道係結合至該吸附劑結構。該等流動通道 210 可藉由許多方法形成，其中一些係描述於前文所引用併入之美國專利公開案第 2008/0282887 號，其標題為「Removal of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S from Gas Mixtures Containing Same」。

形成環形環 205 及棒 215 的吸附劑材料具有對於二或更多種氣體組分之「動力選擇性」。如本文所使用，術語「動力選擇性」係定義為對於兩種物種的單一組分擴散係數  $D$ (以  $m^2/sec$  計)的比。該單一組分擴散係數亦習知為 Stefan-Maxwell 傳送擴散係數，其係針對給定吸附劑對於給定純氣體組分而測量。因此，例如特定吸附劑對於組分 A 相對於組分 B 的動力選擇性會等於  $D_A/D_B$ 。

材料之單一組分擴散係數可藉由吸附材料技術中已知之測試予以測定。測量動力擴散係數的較佳方式係使用 Reyes 等人於「Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids」(J. Phys. Chem. B. 101, 第 614-622 頁(1997)，該文係以引用之方式併入本文中)中所述之頻率回應技術。在容器 100 的動

力控制分離中，較佳係所選用的吸附劑對於第一組分（例如  $\text{CO}_2$ ）相對於第二組分（例如甲烷）的動力選擇性（即  $D_A/D_B$ ）大於 5。

本文所使用的術語「選擇性」係根據在特定系統操作條件及進料流組成之下，於該方法循環的吸附步驟期間該進料流中組分之莫耳濃度及被特定吸附劑所吸附之組分的總數的雙重比較。就含有組分 A、組分 B 及隨意的其他組分之進料而言，具有對於組分 A 之「選擇性」高於對於組分 B 之選擇性的吸附劑在該變動吸附方法循環的吸附步驟結束時具有下列之比：

$U_A = (\text{吸附劑中之 A 的總莫耳數}) / (\text{進料中 A 的莫耳濃度})$  大於下列之比：

$$U_B = (\text{吸附劑中之 B 的總莫耳數}) / (\text{進料中 B 的莫耳濃度})$$

其中： $U_A$  為「組分 A 之吸附量」，及

$U_B$  為「組分 B 之吸附量」。

因此，就相對於組分 B 之對組分 A 的選擇性大於 1 之吸附劑：

$$\text{選擇性} = U_A / U_B \quad (\text{其中 } U_A > U_B)。$$

在天然氣進料流中的不同組分之比較當中，吸附劑中所附著的總莫耳數對進料流中之莫耳濃度之比最小的組分為該變動吸附方法中最輕質組分。該輕質組分被視為不會被吸附方法中之吸附劑優先吸附的物種（或分子組分）。此意謂著在吸附步驟期間流出之流中的最輕組分之莫耳濃度大於進料流中最輕組分的莫耳濃度。在本揭示中，吸附劑

接觸器 100 相對於第二組分(例如甲烷)之對第一組分(例如  $\text{CO}_2$ )的選擇性至少為 5，更佳係相對於第二組分之對第一組分的選擇性至少為 10，最佳係相對於第二組分之對第一組分的選擇性至少為 25。

應注意的是可能同時去除二或更多種污染物；然而為方便起見，本文中將待藉由選擇性吸附去除的一或多種組分稱為單一污染物或重質組分。

亦藉由相對流率來表示輕質組分的回收之特徵。因此，甲烷之回收率可界定為產物流中之甲烷(顯示於第一出口 130 中之  $\text{O}_1$ )的時間平均莫耳流率除以進料流中之甲烷(表示為氣體入口 110)的時間平均莫耳流率。類似地，二氧化碳及其他重質組分之回收率係定義為污染物流中之重質組分(顯示於第二氣體出口 120 中之  $\text{O}_2$ )的時間平均莫耳流率除以進料流中該重質組分(表示為氣體入口 110)的時間平均莫耳流率。

為加強氣體分離方法之效率，本文中提出在容器 100 中提供次要流動通道。該等次要流動通道增加沿著棒 215 的吸附劑材料之曝露表面積。

圖 2B 提供圖 2A 之吸附劑床 200 的分解圖。穿過隨意的第二氣體出口 120 切開該吸附劑床 200。再次看到延伸通過吸附劑床 200 之主要流動通道 210。此外，橫向流動通道係見 220。該橫向流動通道 220 用作次要流動通道。看到該流動通道 220 部分延伸至吸附劑床 200 內。然而，該橫向流動通道 220 可隨意的延伸該環形吸附劑環 205 之

圓周的大部分。

在圖 2B 之配置中，顯示只有單一次要流動通道 220。然而，吸附劑床 200 可具有複數個次要流動通道 220。彼等可隨意地與在第二氣體出口 120 上會聚流一起分流。

圖 2C 為圖 2A 之吸附劑床 200 的縱向斷面圖。該圖係沿著圖 2A 的線 C-C 切開。縱向吸附劑棒 215 係見圖 2C。此外，在棒 215 之間可看到主要流動通道 210。

見到沿著吸附劑棒 215 之一系列梯級狀表面 225。梯級狀表面 225 亦用作次要流動通道。表面 225 可為螺旋或盤旋表面來代替梯級狀表面 225。在任何配置中，除橫向通道 220 之外或代替橫向通道 220，可使用梯級狀表面 225 以增加表面積或改善動力選擇性，而不需要大型且昂貴的熱交換單元。

主要流動通道 210 及次要流動通道 220、225 在接觸器 200 中提供氣體流過之路徑。通常，該等流動通道 210、220、225 提供相對低之流體阻力並結合相對較大之表面積。流動通道長度應足以提供所需之質量傳送區，其至少為流體速度及表面積對通道體積之比的函數。

流動通道 210、220、225 較佳係經配置以最小化容器 100 中之壓降。如此，最小化或避免迂曲流徑。若穿過床 200 發生太大的壓降，則不容易獲致較高循環效率，諸如約大於 100 cpm。此外，較佳係該等棒 215 實質上分隔以產生通道均勻度。

在一實施樣態中，流動通道 210 大致隔開以使得存在



少許或無交叉流。在該實例中，直到在第二端 104 排出時餾分再重組為止，進入接觸器 100 之第一端 102 的通道 210 之流體流餾分不與進入該第一端 102 之其他通道 210 的任何其他流體餾分顯著連通。在該配置中，主要流動通道 210 的體積實質上等於確使所有通道 210 完全被利用，及確使實質上含有相等之由該接觸器容器 100 之內部體積所界定的質量傳送區。

該等流動通道 210 之尺寸可從沿著接觸器容器 100 之壓降的考量來計算。較佳係流動通道 210 具有約 5 至約 1,000 微米，較佳為約 50 至約 250 微米的通道間隙。如本文所使用，流動通道 210 之「通道間隙」係定義為與該流徑正交觀看時橫切過該通道 210 之最小尺寸的線之長度。例如，流動通道 210 的橫斷面為圓形，則該通道間隙為該圓形的內徑。然而，若該通道間隙的橫斷面為矩形，則該流動間隙為與該矩形的兩個最長側垂直並與之連接的線之距離(即，該矩形之最短側的長度)。

應瞭解，主要流動通道 210 可具有任何橫斷面構造或幾何輪廓。圖 2A 及 2B 中，主要流動通道 210 為星形。不論形狀為何，較佳係該吸附劑材料接觸器 100 內之吸附劑材料的體積對該流動通道體積的比為約 0.5 : 1 至約 100 : 1，更佳為約 1 : 1 至約 50 : 1。

在一些變壓式應用中，尤其是 RCPSA 應用，流動通道係於吸附劑片層壓在一起時形成。該等片內的流動通道將含有間隔件或網作為間隔件。然而，該等間隔件佔據非

常需要之空間。因此，在本接觸器 100 及相關聯方法中不想要層壓片。

可機械加工複數個穿過該吸附劑棒的小型橫向次要流動通道來代替層壓片。圖 3 提供經修改配置之圖 1 變壓式吸附容器之吸附劑床 300 的透視圖。吸附劑床 300 具有外表面 305。該外表面 305 的尺寸係經調整以配合圖 1 之容器 100 的外殼 105 之內徑。

主要流動通道 310 係提供在單塊吸附劑材料 315 內。沿著該吸附劑床 300 之主軸形成主要流動通道 310。然而，為進一步增加沿著吸附劑棒的表面積，形成穿過該單塊材料 315 的小型橫向通道 320。該等通道係用作次要流動通道 320。

該等次要流動通道 320 可為非常小之管狀通道，其直徑例如小於約 25 微米。該等次要流動通道 320 不大到使吸附劑棒 315 完全分開。以此方式，避免需要使用支撐間隔件。

主要流動通道 320 促進主要流動通道 310 之間的壓力平衡。若存在過高之通道不一致性，則生產力與氣體純度二者均會受損。關於這方面，若一流動通道大於相鄰流動通道或比其他流動通道接收更多氣流，則可能發生過早產物穿通。此繼而造成產物氣體之純度降至不可接受之純度水準。此外，在大於約每分鐘約 50 次循環 (cpm) 之循環頻率下操作之裝置比在每分鐘循環次數較少下操作之裝置需要更大之流動通道均勻性及較低壓降。

現在回到圖 1 及 2，圖 1 中之容器 100 顯示為圓柱形，而其中之吸附劑棒 215 顯示為管狀構件。然而，可使用適用於變動吸附處理設備的其他形狀。容器配置之非限制性實例包括各種已成形之單塊，其具有從該單塊的一端延伸至另一端的實質上平行通道；複數個管狀構件；以間隔件介於每個片之間的吸附劑片之堆疊層；多層螺輓或中空纖維束，以及實質上平行之實心纖維束。

圖 4 係在替代性配置中之變壓式吸附容器 400 的橫斷面圖。在該配置中，容器 400 為半圓形。該容器 400 再次界定一長形含壓力體。該容器 400 包括外殼 401。較佳地，該外殼 401 係從鐵或鋼製造。

容器 400 具有示於 402 之第一端及示於 404 之第二端。氣體入口 410 係提供在第一端 402，而第一氣體出口 430 係提供在第二端 404。隨意地，第二氣體出口 420 係提供在該第一端 402 及該第二端 404 之間，或在該氣體入口 410 及該第一氣體出口 430 之間。

沿著容器 400 之主軸提供複數個吸附劑棒 415。以其他方式陳述，該等棒 415(或纖維)順應容器 400 之曲線形狀。較佳地，亦在容器 400 內且沿著其內表面提供吸附劑環 405。介於吸附劑棒 415 之間的是主要流動通道 450。脫水原氣流流經用於氣體分離之主要流動通道 450。

在圖 4 中，顯示五個吸附劑棒 415；然而應瞭解容器 400 將含有數十個或甚至數百個或甚至數千個小棒 415。介於該等棒 415 之間的主要流動通道 450 的直徑較佳為 50

至 100 微米。

將認可藉由圖 4 之配置，用於與閥調介面(諸如旋轉或非旋轉閥調介面)互動之分離的平行歧管埠可配置在多重吸附劑固持器的兩端，如此使得循環能在使用產生怠體積之空連接管的情況下送出至該吸附劑材料。亦瞭解流動通道 450 及棒 415 的位置可顛倒，如圖 3 所示。

在圖 4 之容器 400 中，亦提供次要流動通道。其可根據圖 2B 之橫向通道 220，圖 2C 之梯級狀(或螺旋狀)表面 225，或二者。在該等配置其中之一當中，可將吸附劑材料塗覆於容器 220/400 及棒 215/415。或者，棒 215/415 可從吸附劑材料與適當黏合劑直接形成。從吸附劑加上黏合劑直接形成的幾何形狀之實例為將沸石/聚合物複合物擠成單塊。從吸附劑直接形成的幾何形狀之其他實例為由沸石/聚合物複合物製成之擠出或紡絲之中空纖維。

在較佳變壓式吸附方法中，氣態混合物係通過第一容器中之第一吸附床上。富含輕質組分之產物流從耗盡之床出現，而污染物(或重質組分)留在該床內。在預定時間或者當觀察到污染物或重質組分穿通時，將該氣態混合物切換至第二容器之第二吸附床以使該純化繼續。當第二床用於吸附操作時，藉由降低壓力而從第一吸附床去除所吸附之污染物(或重質組分)。在一些具體實例中，該降低壓力係藉由氣體逆流以協助脫附該重質組分來完成。當容器中之壓力降低時，先前吸附在該床內的重質組分逐漸被脫附至富含重質組分之產物流。當脫附完成時，可以惰性氣流

(諸如氮)或處理氣體之經純化流清除吸附劑床。

在第一床已再生以使其能再次用於吸附操作時，該氣態混物流係從該第二床轉換至該第一床，並再生該第二床。總循環時間係在第一循環中氣態混合物初次導至該第一床至該氣態混合物在中間接續循環(即在該第一床之單一再生之後)中初次導至該第一床的時間之時間長度。當該床之吸附循環時間比該脫附及該床之清除循環的循環時間短時，除了第二容器之外的使用第三、第四、第五等容器可用以增加循環時間。

為說明容器容器 100 之用途，實例係根據動力快速循環變壓式吸附(RCPSA)法之模型呈現。該模型被稱為連續逆向流穩態(CCS)。在該等實例中，將含氫、甲烷及二氧化碳之進料流導入虛擬容器。然後釋放兩種分離之產物流，其中一者表示在吸附劑負載後之產物流(1)，另一者表示在清除或沖掉之後的產物流(2)。

該 CCS 模型使得可計算當方法已達到其週期性穩態時離開 RCPSA 單元之分離產物流的組成。該 CCS 表示法仰賴觀察週期性狀態，該 RCPSA 產生恆定產物組成(即，純度)。在任一個別循環中，吸附劑床上的負載(即，所吸附之材料)在產物流的兩個固定極端之間振蕩。該 CCS 模擬計算週期性狀態軸向分布及產物組成作為聯立微分方程之解。該模型已於技術文獻諸如於 M. Suzuki, AIChE Symposium Ser. 81 (242) p. 67, (1985); 及 Farooq and Ruthven, AIChE J., 36 (2) p. 310, (1990)中加以探討。

使用該途徑，說明組分氣體分離之實例：

### 實施例 1

使用非變溫式 PSA(即，無熱階)之動力分離首先示於表 1。該分離提供用於從含有 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及 H<sub>2</sub> 之進料流回收高純度 CO<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub>。

在該分離中，進料流含有以體積計為 25%之 CO<sub>2</sub>、72%之 CH<sub>4</sub>，其餘 3.0%為 H<sub>2</sub>。該等組分係藉由在吸附劑材料(諸如 Takeda 3A 碳分子篩)上之動力分離予以分離。在吸附期間，二氧化碳被吸附於該分子篩，而甲烷及氫係作為第一產物釋出。

如表 1 可看出，該第一產物(以產物流(1)表示)含有 95.08%之 CH<sub>4</sub>。此代表高純度流。該第二產物(以產物流(2)表示)係於清除循環期間回收。產物流(2)含有 99.76 體積%之 CO<sub>2</sub>。此亦代表高純度流。

莫耳%	進料流	產物流(1)	產物流(2)
H <sub>2</sub>	3.0	3.96	0.00
CH <sub>4</sub>	72.0	95.08	0.24
CO <sub>2</sub>	25.0	0.95	99.76

表 1

具有高純度產物之動力 RCPSA 分離的實例

表 1 中所示之純度及回收率可媲美 Urano 等人宣稱所達成且在 1991 年於 EP 0 426 937 中公開之純度及回收率

。該歐洲專利係由 Saibo Gas Co., Ltd.與 Mitsubishi Petrochemical Engineering Co., Ltd.一起獲得。Urano 等人主張下列分離：

莫耳%	進料流	產物流(1)	產物流(2)
H <sub>2</sub>	2.7	3.61	0.00
CH <sub>4</sub>	72.1	96.05	1.03
CO <sub>2</sub>	25.2	0.34	98.97

表 2

EP 0 426 937

然而，Urano 等人仰賴熱階。反之，本發明使用快速循環動力，其能於再生期間不使用變溫的情況下提供實質上相同之分離。因此，不需要 Urano 等人所需之熱交換器及相關聯設備。本方法能藉由較少設備而利用更高質量傳送及動力循環。

#### 實施例 2

本文亦提出氣體組分分離之第二實例。在該另外實例中，再次提出使用非變溫式 PSA(即，無熱階)之動力分離，結果係示於表 3。該分離提供用於從含有 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及 H<sub>2</sub> 之進料流回收高純度 CO<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub>。

在該分離中，進料流含有以體積計為 50.0%之 CO<sub>2</sub>、48.5%之 CH<sub>4</sub>，其餘 1.5%為 H<sub>2</sub>。此處應注意的是，與實施例 1 相比，實施例 2 中之進料流含有兩倍相對數量之 CO<sub>2</sub>

。該等組分再次係藉由在吸附劑材料(諸如 Takeda 3A 碳分子篩)上之動力分離予以分離。在吸附期間，二氧化碳被吸附於該分子篩，而甲烷及氫係作為第一產物釋出。

該第一產物(以產物流(1)表示)含有 96.04%之  $\text{CH}_4$ 。此代表高純度流。該第二產物(以產物流(2)表示)係於清除循環期間回收。如表 2 所示，產物流(2)含有 99.95 體積%之  $\text{CO}_2$ 。此代表非常高純度流。

再次，表 3 中之純度與表 2 中所示之 Urano 等人所獲得的純度相近。然而，所揭示之方法使用快速循環動力，其能在不使用 Urano 等人所需之熱階及相關聯設備的情況下提供相同分離。

莫耳%	進料流	產物流(1)	產物流(2)
$\text{H}_2$	1.5	2.97	0.00
$\text{CH}_4$	48.5	96.04	0.05
$\text{CO}_2$	50.0	0.99	99.95

表 3

具有多重高純度產物之動力 RCPSA 分餾的實例

亦可使用分離模型預測組分分離及用於設計 PSA 接觸器。該模型仰賴吸附等溫線。為此，就設計良好的動力控制之變動吸附方法而言，吸附材料微孔中之重質組分的量可從在與接觸器中之局部氣相濃度處於均衡狀態的重質組分之吸附等溫線大約計算出。類似地，就設計良好的均衡控制之變動吸附方法而言，該等微孔中之重質組分的量可



從在與接觸器中之局部氣相濃度處於均衡狀態的重質及輕質組分之競爭性吸附等溫線大約計算出。由於設計良好的變動吸附方法中，該接觸器在氣相及該接觸器之微孔中的被吸附相之間提供良好質量傳送特徵之故，該等近似方法是可行的。

該等微孔或接觸器之自由體積內的最大可獲得重質組分負載被稱為  $q_s$  ( $q_s$  之單位為毫莫耳/ $m^3$  微孔或聚合材料)。在低壓下，重質組分之吸附等溫線通常遵從亨利定律。因此，被吸附在該微孔或聚合材料內之重質組分的量可表示為：

$$q_{\text{重質}} = K_{\text{重質}} P_{\text{重質}} q_s \text{ (以毫莫耳}/m^3 \text{計)}$$

其中  $K_{\text{重質}}$  為亨利常數，及

$P_{\text{重質}}$  為該重質組分之分壓。

亨利常數 ( $K_{\text{重質}}$ ) 取決於溫度，且通常根據下列方程式變化：

$$K_{\text{重質}} = K_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}} \text{ (以 pascals}^{-1} \text{計)}$$

其中  $K_0$  為前指數因數，及

$\Delta H$  為熱吸收率 (以焦耳/莫耳計)。

為改善動力控制之變動吸附方法的選擇性及回收率，應選擇入口溫度及壓力以使在吸附步驟結束時，接近該進料流導至該接觸器之點的微孔內之重質組分的負載應大於  $0.15 q_s$ ，較佳係大於  $0.3 q_s$ ，更佳係大於  $0.6 q_s$ 。該需求對入口壓力設定下界限及對入口溫度設定最大界限。隨著

吸附劑之微孔內的重質組分負載增加，選擇性被吸附在該接觸器的材料之量增加，且可在脫附步驟中選擇性釋出之材料的量增加。由於吸附等溫線之斜率傾向於隨著提高之壓力而降低，故明顯超過該範圍之負載增加降低輕質組分的回收率。

為最大化輕質組分的回收率，亦較佳係接近進料流導至該接觸器之點，該重質組分的吸附等溫線之斜率夠大，以使：

$$\frac{\partial q_{\text{重質}}}{\partial P_{\text{重質}}} > \alpha K_{\text{重質}} q_s$$

其中  $\alpha=1/50$ ，或更佳為  $\alpha=1/25$ ，或甚至更佳為  $\alpha=1/8$ 。

該不等式對入口壓力設定最大界限及對入口溫度設定最小界限。如此，該等需求界定使輕質組分之回收率最佳化的進料流壓力及溫度的處理窗(即，最大值及最小值)。由於部分天然氣通常係在 1,500 至 7,000 psi 之壓力下生產，故該處理窗在天然氣分離中相當重要。該等進料壓力通常過高而不在作為變動吸附分離中之輕質組分的甲烷之最佳回收處理窗內。

應注意的是此處為有效擴散係數比(或選擇性)可以考慮固有擴散係數及該均衡等溫線之斜率二者的方式來表達。該均衡等溫線之斜率為：

$$\frac{\Delta q}{\Delta c}$$

其中： $\Delta q$  為組分之負載的變化；及

$\Delta c$  為該組分之濃度變化。

該斜率與低組分濃度下之亨利常數相同。

該有效擴散係數比(或在物種 1 為「重質」(例如  $\text{CO}_2$ ) 且物種 2 為「輕質」(例如  $\text{CH}_4$ )之情況下物種 1 相對於物種 2 優先被吸附劑吸附的選擇性)可以導出下列結果：

$$\frac{D1}{D2} \times \left( \frac{\text{斜率2}}{\text{斜率1}} \right)^2$$

其中： $D1$  為重質物種之擴散係數；

$D2$  為輕質物種之擴散係數；

$\frac{D1}{D2}$  為測量重要之動力吸附劑的吸收率差異的固

有擴散係數比。該值可為約 100 至 500，且可能遠遠較高。

斜率 2 為該輕質物種之濃度變化。

斜率 1 為該重質物種之濃度變化。

重要的動力吸附劑之斜率  $\left( \frac{\text{斜率2}}{\text{斜率1}} \right)$  的保守值(使用典型亨利區)為約 0.3。因此，選擇性為約  $100 \times 0.3 \times 0.3 = 9$ 。應注意，若輕質物種變得較不容易被吸附(即，斜率 2 降低)，其  $D2$  值亦降低以反映出降低之吸收率。

藉由以渦輪膨脹機預處理天然氣可能達到大部分重質組分(諸如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$ )分離的最佳輕質組分回收處理

窗。該渦輪膨脹機從氣體膨脹回收能源。從氣體膨脹回收之能源接著可用於發電或幫助再壓縮分離之酸性氣體組分(諸如  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$ )，以使得可將該等組分棄置於地下岩層中。適於棄置或封存  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$  之地下岩層包括具有防止注入之酸性氣體組分大量流失之頂封、油儲存層、氣體儲存層、耗乏之油儲存層及耗乏之氣體儲存層的含水層。

通常，分離之  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$  必須再壓縮至大於 2,000 psi 之壓力，經常至大於 5,000 psi 之壓力以供酸性氣體注入。如此，有助於能再使用從渦輪膨脹機回收之能源用於再壓縮。渦輪膨脹機之成本低於燃氣渦輪製造相同量之能源的成本。就此而言，使用渦輪膨脹機捕獲來自用於處理天然氣以達最佳甲烷回收處理窗的氣體膨脹之能源在經濟上較有利。該能源可使用聯軸發電器或使用聯軸壓縮器回收。

根據上述技術及經改良之接觸容器 100、600A 及 600B，此處提出從天然氣混合物分離甲烷的方法 500。圖 5 提供說明從天然氣混合物分離甲烷之方法 500 的步驟之流程圖。該等方法 500 在一或多個容器中使用變壓式吸附，於清除循環期間不加熱該容器。

如方法 500 所使用，術語變壓式吸附包括傳傳統變壓式吸附(PSA)以及所謂分壓變動或置換清除吸附(PPSA)技術。該變動吸附方法可隨意地以快速循環進行，該情況下，該等方法係稱為快速循環變壓式吸附(RCPSA)，及快速循環分壓變動或置換清除吸附(RCPPSA)技術。

該等方法 500 首先包括將天然氣混合物導入氣體分離單元。此係提供於方框 510。該氣體分離單元包括至少一個變壓式吸附容器。該容器利用相對於甲烷之對污染物的動力選擇性大於 5 之吸附劑材料。該等污染物可為  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、重烴、VOC，或其組合。

各容器具有氣體入口及第一氣體出口。此外，各容器具有至少兩個通過該吸附劑材料之主要流動通道。該等主要流動通道使該氣體入口與該第一氣體出口流體連通。

該等容器獨特之處在於其亦包括至少兩個穿過該吸附劑材料的次要流動通道。該等次要流動通道與該等主要通道流體連通。該等次要流動通道增加吸附劑材料之表面積，從而增加吸附率。

在一些實施中，每個該等至少兩個主要流動通道各係從及/或沿著複數個棒的主軸形成。該等棒係實質上等距間隔，而提供該等流動通道實質上均勻之流動體積。在該具體實例中，該等至少兩個次要流動通道可藉由沿著該等個別棒的複數個梯級狀表面，或藉由盤旋表面而形成。或者，該等至少兩個次要流動通道係藉由與該等至少兩個主要流動通道相交且使該氣體入口與第二氣體出口流體連通之流動通道所形成。較佳地，該等至少兩個次要流動通道實質上橫切過該等至少兩個主要流動通道。

該方法 500 亦包括將該至少一個容器置於壓力下以使該天然氣混合物中之污染物被吸附於該吸附劑材料。此係見方框 520。根據方法 500，天然氣混合物內的污染物在

氣相下被動力吸附於該吸附劑材料內。該等污染物於壓力下留在該吸附劑材料的表面及微孔中。

該等方法 500 另外包括從該容器之第一氣體出口釋放由至少 95 體積%之甲烷所組成的產物流。此係示於方框 530。雖然該產物流主要包含甲烷，其亦可含有氫、氮或其組合。

該等方法 500 亦包括從該吸附劑材料吸附或清除該等污染物氣體。此係藉由降低該容器內之壓力來進行。該脫附步驟係提供於方框 540。方框 540 之脫附步驟係在不對該容器施加熱之情況下進行。從方框 540 之脫附步驟，送出包含至少 95 體積%之污染物氣體的廢氣流。

較佳地，吸附 520 及脫附 540 步驟在短於一分鐘之組合循環中發生。以此方式，方法 500 提供快速循環變壓式吸附方法。RCPSA 接觸器亦利用旋轉閥調系統以將該氣體流導過旋轉吸附器模組，惟亦可使用非旋轉閥調元件。該吸附器模組包括繞圓形路徑呈角度間隔之閥調元件。該旋轉吸附器模組亦通常包括多個固持在該模組任一端上的兩個密封板之間的多條管。該等密封板係與由分離之歧管所構成的定子接觸，其中該入口氣體被導至 RCPSA 管，且經處理之純化產物氣體被導離該模組。藉由密封板與歧管的適當配置，許多個別隔室或管可貫穿該循環。更明確地說，每個管或隔室以適當方向及壓力陸續通過氣體流徑到達該完整 RCPSA 循環的遞增壓力/流向步驟之一。該等管或隔室可移動或固定以產生閥調。

較佳情況係方法 500 係使用 RCPSA 進行。在 RCPSA 中，當該旋轉模組完成操作循環時，每個該等管係陸續循環通過吸附 520 及脫附 540 步驟。該循環方法使得 RCPSA 技術可更有效率地使用吸附劑材料。RCPSA 技術所需之吸附劑材料的數量可遠少於獲致相同分離數量及品質之傳統 PSA 技術所需的數量。因此，RCPSA 的覆蓋面積、設資及 RCPSA 所需之活性吸附劑數量通常顯著低於處理等量氣體的傳統 PSA。

回到步驟 540，就從吸附劑材料脫附二氧化碳(或其他污染物氣體)而言，廢氣流可透過氣體入口送出。或者，可配置閥調元件以透過第一氣體出口送出廢氣流。在一實施樣態中，該至少一個吸附劑容器另外包含位於該氣體入口與該第一氣體出口中間的第二氣體出口。在該實例中，根據方框 540 脫附該等污染物氣體可從該第一氣體出口釋放第一部分之廢氣流，及從該第二氣體出口釋放第二部分之廢氣流。

在方法 500 的一些實施中，脫附該等污染物氣體之步驟 540 包含於第一時間期間釋放第一部分之廢氣流，及於第二時間期間釋放第二部分之廢氣流。廢氣流之第一部分可包含至少 98 體積 % 之  $\text{CO}_2$ 。該第二部分之廢氣流可主要包含氮、氫、甲烷、 $\text{H}_2\text{O}$  或其組合。應注意的是，可顛倒或操縱排氣之特定順序。

在一些實施中，方法 500 另外包括選擇離子流體作為吸附劑。此係示於方框 550。該離子流體係用以加強該吸

附劑材料的吸附性質。該等方法 500 接著包括在將天然氣混合物導入氣體入口之前將選用之離子流體置放於沿著主要及/或次要流動通道的吸附劑材料表面。此係提供於方框 560。該離子液體可被視為經陽離子交換之沸石的液相版本。

在另一實施樣態中，方法 500 另外包括對該容器內的吸附劑材料施加磁場。此係示於方框 570。該磁場對於沿著該等吸附劑棒置放的鐵磁材料提供能量，基本上導致該等棒彼此排斥。此繼而產生用於進料流的均勻流動通道。

藉由使用形成長形主要流動軸的吸附劑材料，本方法能在即使於高壓下進料天然氣，諸如入口壓力大於約 50 psig，較佳係入口壓力大於約 150 psig，更佳係入口壓力大於約 500 psig，甚至更佳係入口壓力大於約 1,000 psig 下，獲得大於約 80 體積%，更佳係大於約 85 體積%，甚至更佳係大於約 90 體積%，最佳係大於約 95 體積%之甲烷回收率。確實，即使在該氣流係在約 3,000 psig 之極高壓力下時，仍可使用本方法。

雖然很明顯看出本文所述之本發明係經良好計算以獲致上述益處及優點，但將認可在不脫離本發明精神的情況下，本發明容許修改、變化及改變。

#### 【圖式簡單說明】

為能更佳地理解本發明，在此附上圖式、圖表、圖形及/或流程圖。然而，應注意的是，該等圖式僅係說明本



發明之經選擇具體實例，而由於本發明可以有其他等效具體實例及應用，故該等圖式不應視為範圍之限制。

圖 1 係可用於本發明方法之變壓式吸附容器的透視圖。該容器亦代表本發明之動力分餾器。

圖 2A 為圖 1 之變壓式吸附容器的吸附劑床及流動通道的透視圖。在吸附棒之間沿著該吸附劑床之主軸看到主要流動通道。

圖 2B 提供圖 2A 之吸附劑床的展開圖。圖 2B 提供隨意的第二氣體出口之展示圖。其中顯示橫向流動通道延伸至該容器，以用作次要流動通道。

圖 2C 為圖 2A 之吸附劑床的縱向斷面圖。該圖係沿著圖 2A 的線 C-C 截取。在此，沿著該等吸附棒看到一系列梯級狀表面，其係用作次要流動通道。

圖 3 為圖 1 之變壓式吸附容器的吸附劑床及流動通道的透視圖。在吸附棒之間沿著該吸附劑床之主軸看到主要流動通道。在該吸附劑床的展開部分中看到橫向流動通道，其係用作次要流動通道。

圖 4 為圖 1 之變壓式吸附容器的吸附劑床及流動通道的斷面圖。同樣的，在吸附棒之間沿著該吸附劑床之主軸看到主要流動通道。在此，該主軸為曲線。

圖 5 為說明從天然氣混合物分離甲烷之方法的步驟之流程圖。

圖 6A 係可用於本發明方法之變壓式吸附容器的一部分。在此，提供旋轉閥調元件以便快速循環天然氣混合物

。圖 6B 顯示可用於本發明方法之變壓式吸附容器的一部分。在此，除了旋轉閥調元件之外提供非旋轉閥調元件以便快速循環天然氣混合物。

**【主要元件符號說明】**

100/400/600A/600B：容器

102/402/602：第一端

104/404：第二端

105：外殼

110/401/410：氣體入口

115：支撐腳或墊

120/420：第二氣體出口

130/430：第一氣體出口

150：量錶

O<sub>1</sub>/O<sub>2</sub>/I：箭頭

200/300：吸附劑床

205/405：吸附劑環

210：流動通道

215/415：吸附劑棒

220：橫向流動通道

225：梯級狀表面

305：外表面

310/450：主要流動通道

315 : 單塊材料

320 : 次要流動通道

610 : 旋轉歧管

620 : 入口流動通道

## 七、申請專利範圍：

1. 一種從天然氣混合物分離甲烷之方法，該方法包括

：

將天然氣混合物導入一氣體分離單元，該氣體分離單元具有至少一個由下列所組成之容器：

用於接收該天然氣混合物的氣體入口，

第一氣體出口，

相對於甲烷之對污染物的動力選擇性大於 5 之吸附劑材料，以使得該等污染物成為被動力吸附在該吸附劑材料內之氣體，

至少兩個通過該吸附劑材料之主要流動通道，其使該氣體入口與該第一氣體出口流體連通，及

至少一個通過該吸附劑材料的次要流動通道，該等次要流動通道與該等主要流動通道流體連通；

將該至少一個容器置於壓力下以使污染物被吸附於該吸附劑材料；

從該第一氣體出口釋放包含至少 95 體積%之甲烷的產物流；及

在不對該容器施加熱的情況下，藉由降低該至少一個容器內之壓力而從該吸附劑材料脫附該等污染物氣體，從而送出包含至少 95 體積%之該等污染物氣體的廢氣流。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該污染物包含  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、重烴、VOC 類、硫醇或其組合。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該至少一個容

器係經配置為透過該氣體入口送出該廢氣流。

4.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該至少一個容器係經配置為透過該氣體出口送出該廢氣流。

5.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中：

該至少一個吸附劑容器另外包含位於該氣體入口與該第一氣體出口中間的第二氣體出口；及

脫附該等污染物氣體而從該第一氣體出口釋放第一部分之廢氣流，及從該第二氣體出口釋放第二部分之廢氣流。

6.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中：

該容器另外包含複數個棒；

該等至少兩個主要流動通道各係在該複數個棒之間且沿著這些棒的主軸形成；及

該等複數個棒係實質上等距間隔，而提供該等主要流動通道實質上均勻之體積。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中：

該至少一個次要流動通道係藉由沿著該等個別棒的複數個梯級狀表面而形成。

8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中：

每個該等複數個棒均於其內包含鏜孔；

每個該等複數個棒均包含沿著該鏜孔置放的鐵磁性材料；及

該方法另外包括將磁場施加於該等複數個棒以產生該等複數個棒之均勻間距。

9.如申請專利範圍第 6 項之方法，其另外包括：

選擇離子流體作為吸附劑以加強該吸附劑材料的吸附性質；及

在將天然氣混合物導入該氣體入口之前，將所選擇之離子流體置於該等梯級狀表面。

10.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中：

該至少一個吸附劑容器另外包含位於該氣體入口與該第一氣體出口中間的第二氣體出口；及

該至少一個次要流動通道係藉由與該等至少兩個主要流動通道相交且使該氣體入口與第二氣體出口流體連通之流動通道所形成。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該至少一個次要流動通道橫切過該等至少兩個主要流動通道。

12.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中脫附該等污染物氣體而於第一時間期間釋放第一部分之廢氣流，及於第二時間期間釋放第二部分之廢氣流。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該第一部分之廢氣流包含至少 98 體積%之  $\text{CO}_2$ 。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該第二部分之廢氣流包含氮、氫、甲烷、 $\text{H}_2\text{O}$  或其組合。

15.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該釋放及脫附步驟在短於 1 分鐘的組合循環中發生。

16.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該吸附劑材料另外包含沿著該至少一個容器之內徑的環形圈。

17.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該吸附劑材料包含具有形成該等至少兩個主要流動通道之縱向貫穿開口的單塊體。

18.如申請專利範圍第 2 項之方法，其另外包括：

在將該天然氣混合物導入該氣體分離單元之前將該天然氣混合物脫水。

19.一種用於從天然氣混合物分離甲烷之分餾容器，該容器包含：

外殼：

用於在至少 100 psig 之壓力下將該天然氣混合物接收至該外殼內之氣體入口；

用於從該外殼釋放至少一部分該天然氣混合物的第一氣體出口；

在該外殼內之吸附劑材料，該吸附劑材料相對於甲烷之對污染物的動力選擇性大於 5，以使得該等污染物在氣相下被動力吸附於該吸附劑材料內，

至少兩個通過該吸附劑材料之主要流動通道，該等至少兩個主要流動通道使該氣體入口與該第一氣體出口流體連通；及

至少一個通過該吸附劑材料的次要流動通道，該至少一個次要通道與該等主要通道流體連通。

20.如申請專利範圍第 19 項之分餾容器，其另外包含：

用於在短於 1 分鐘之組合循環中將該天然氣混合物循

環通過連續的釋放及脫附階段的歧管，該歧管包含閥調介面。

21.如申請專利範圍第 20 項之分餾容器，其中該等閥調介面包含旋轉閥、非旋轉閥或其組合。

22.如申請專利範圍第 20 項之分餾容器，其中該等閥調介面係與其他分餾容器協作而形成變壓式吸附系統，該變壓式吸附系統包含：

至少一個提供吸附之作業床，

至少一個經受壓力降低之再生床，及

至少一個備用之經再生床，其係在該等至少一個作業床實質上飽和時用於該吸附系統。

23.如申請專利範圍第 19 項之分餾容器，其另外包含：

位於該氣體入口與該第一氣體出口中間之第二氣體出口，其係在該容器脫附時用於釋放一部分之廢氣流。

24.如申請專利範圍第 23 項之分餾容器，其中該第二氣體出口與該等主要流動通道成實質正交。

25.如申請專利範圍第 19 項之分餾容器，其中：

該至少一個次要流動通道係藉由與該等至少兩個主要流動通道相交且使該氣體入口與該第二氣體出口流體連通之流動通道所形成。

26.如申請專利範圍第 19 項之分餾容器，其中：

該等至少兩個主要流動通道各係由複數個棒且沿著這些棒的主軸形成；及



該等複數個棒係實質上等距間隔，而提供該等流動通道實質上均勻之體積。

27.如申請專利範圍第 26 項之分餾容器，其中該至少兩個次要流動通道係藉由沿著該等個別棒的複數個梯級狀表面、藉由沿著該等個別棒之螺旋狀表面或其組合所形成。

28.如申請專利範圍第 26 項之分餾容器，其中：

每個該等複數個棒均於其內包含鏜孔；及

每個該等複數個棒均包含沿著該鏜孔置放的磁性材料。

29.如申請專利範圍第 28 項之分餾容器，其中該至少一個次要流動通道橫切過該至少兩個主要流動通道。

30.如申請專利範圍第 19 項之分餾容器，其中該吸附劑材料包含至少部分塗布離子流體以加強該吸附劑材料之吸附性質的外表面。

31.如申請專利範圍第 19 項之分餾容器，其中該吸附劑材料包含沿著該容器之內徑的環形圈。

32.如申請專利範圍第 19 項之分餾容器，其中該吸附劑材料包含具有形成該等至少兩個主要流動通道之縱向貫穿開口的單塊體。

圖 1

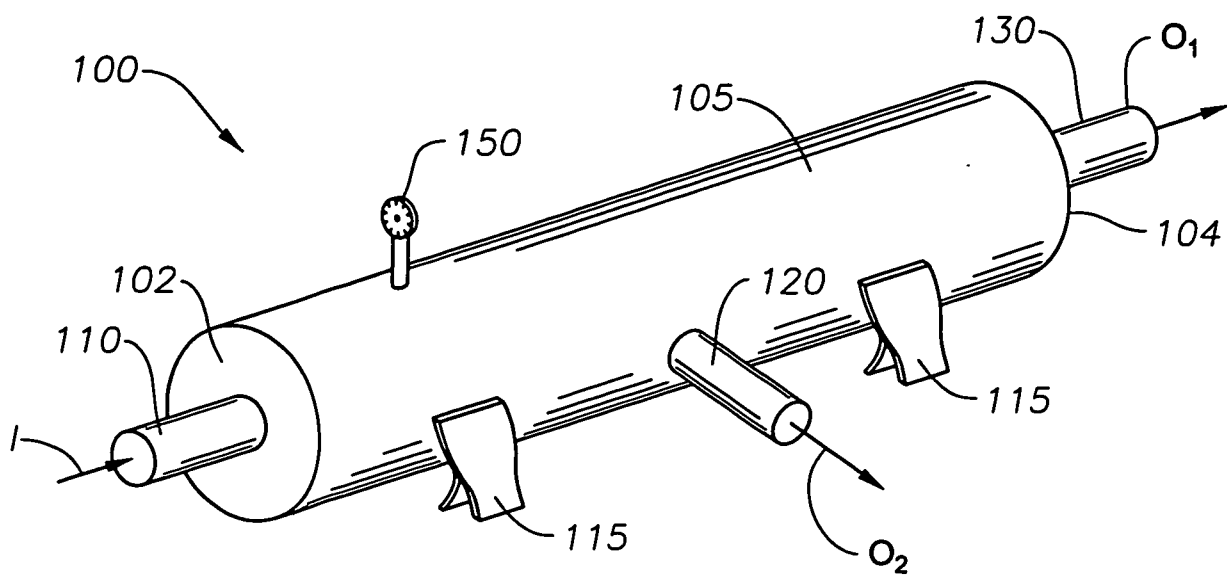


圖 2A

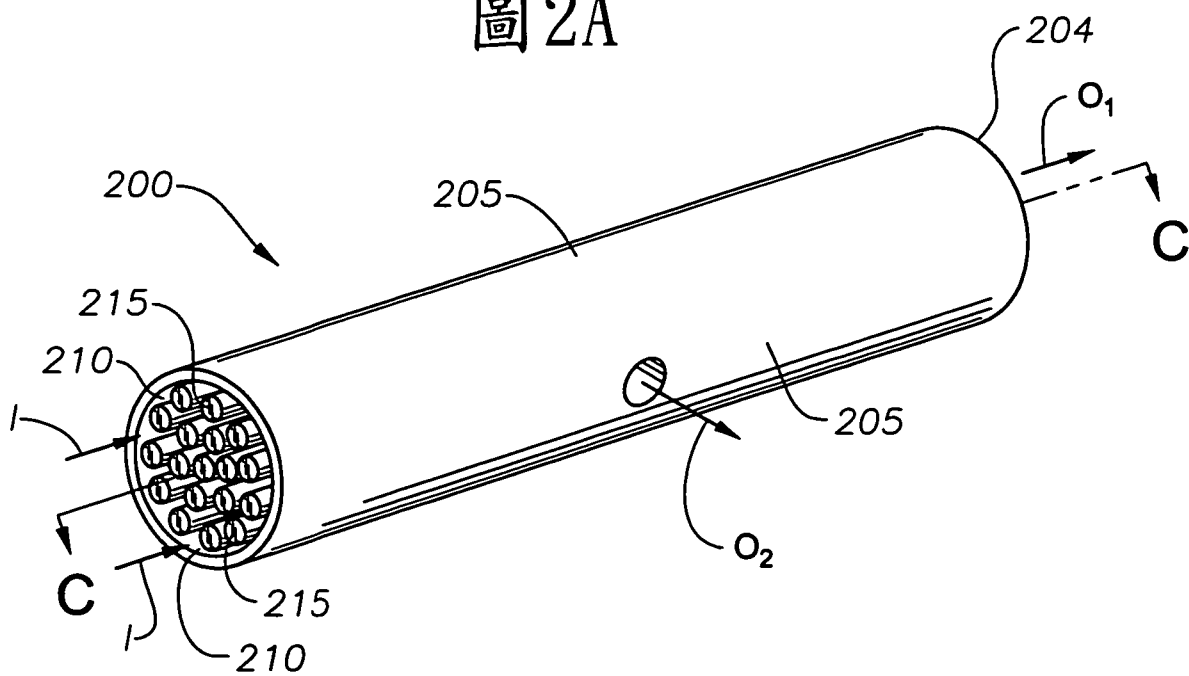


圖 2B

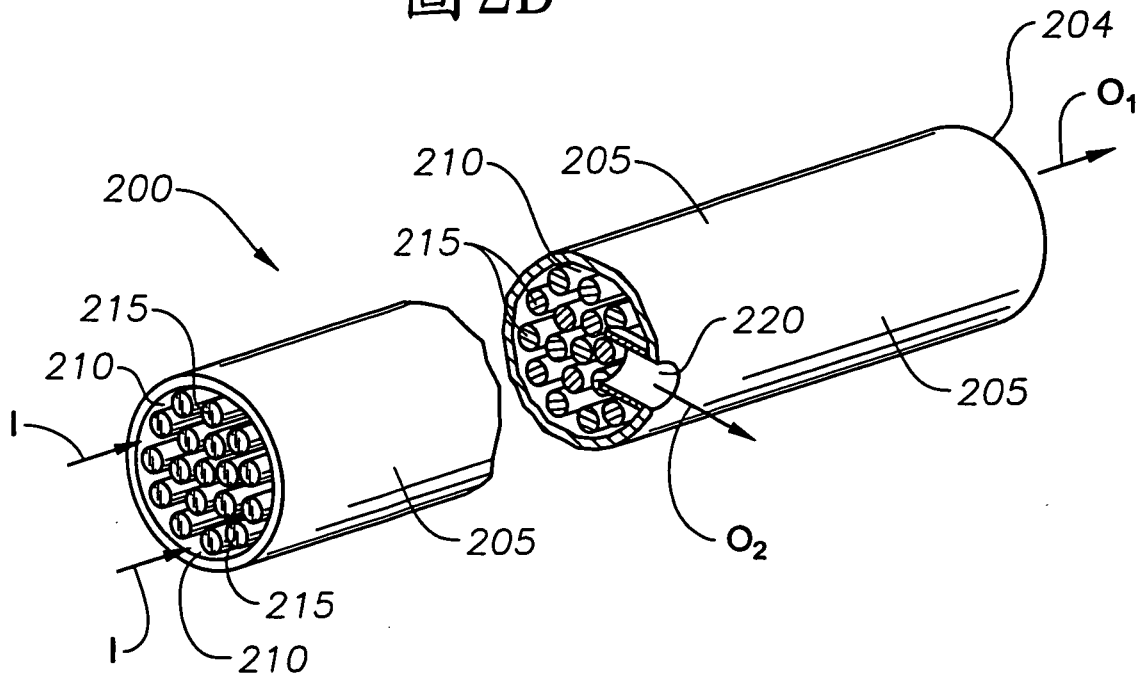


圖 2C

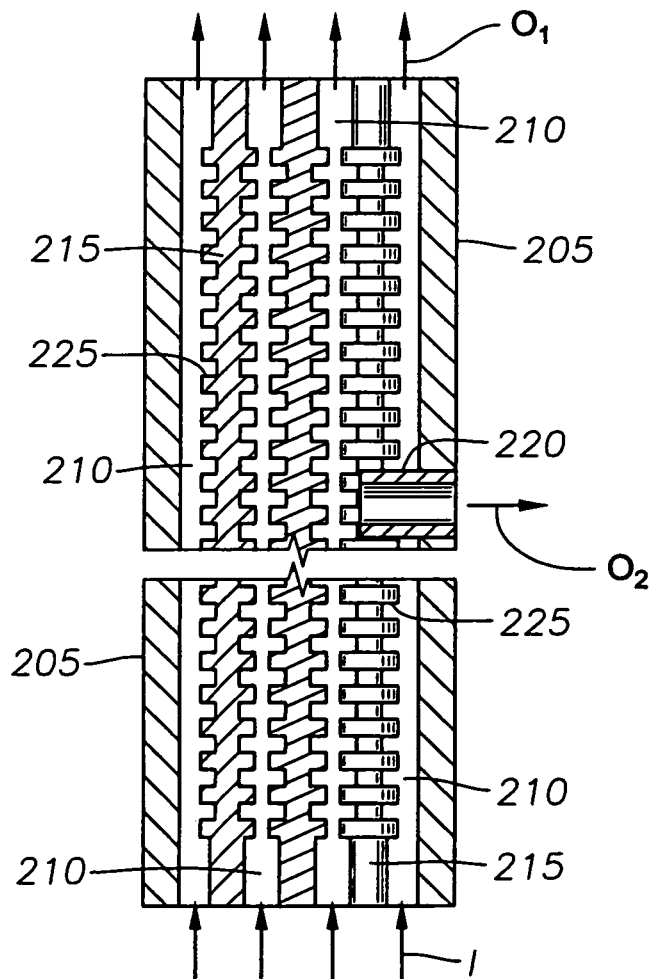


圖3

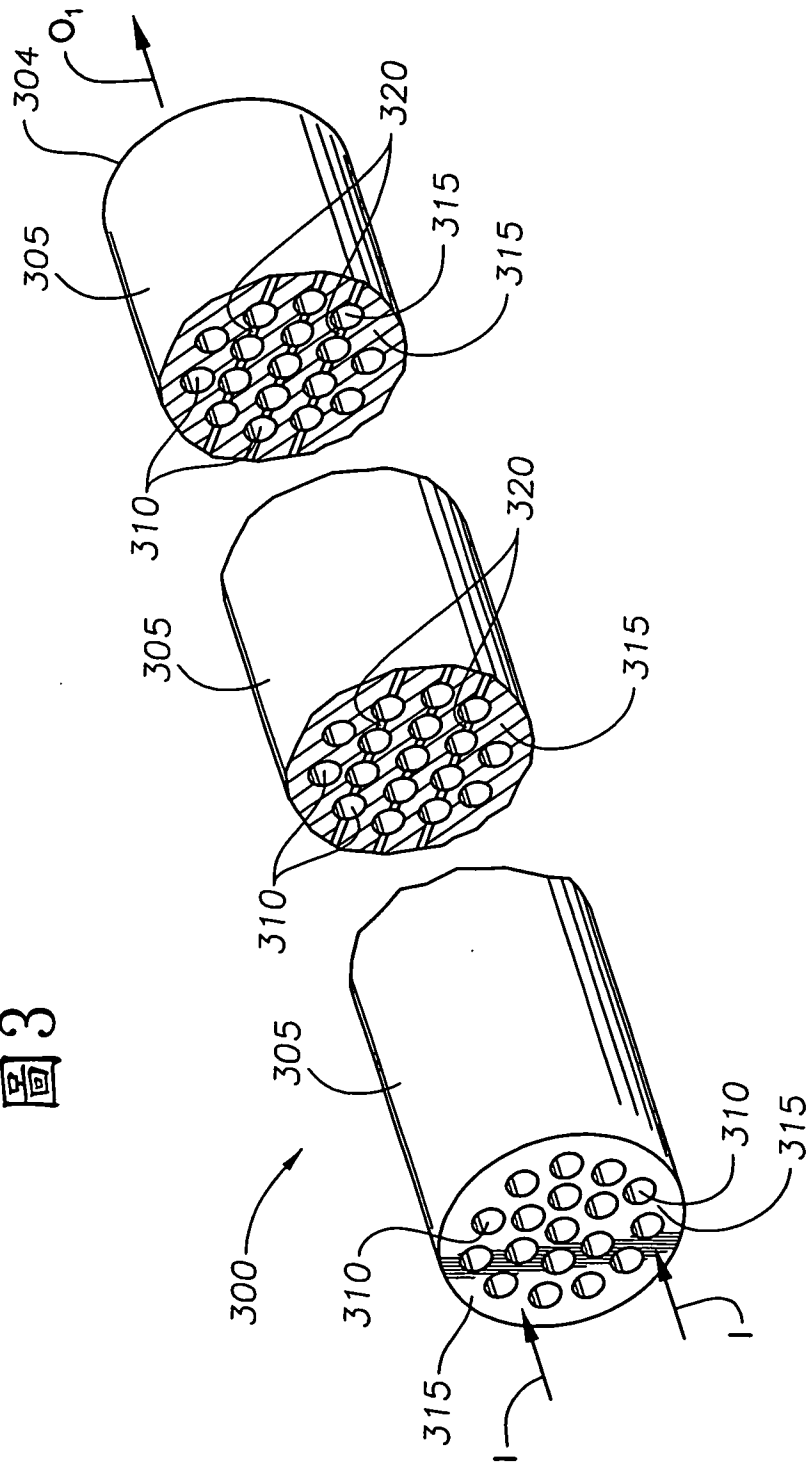


圖4

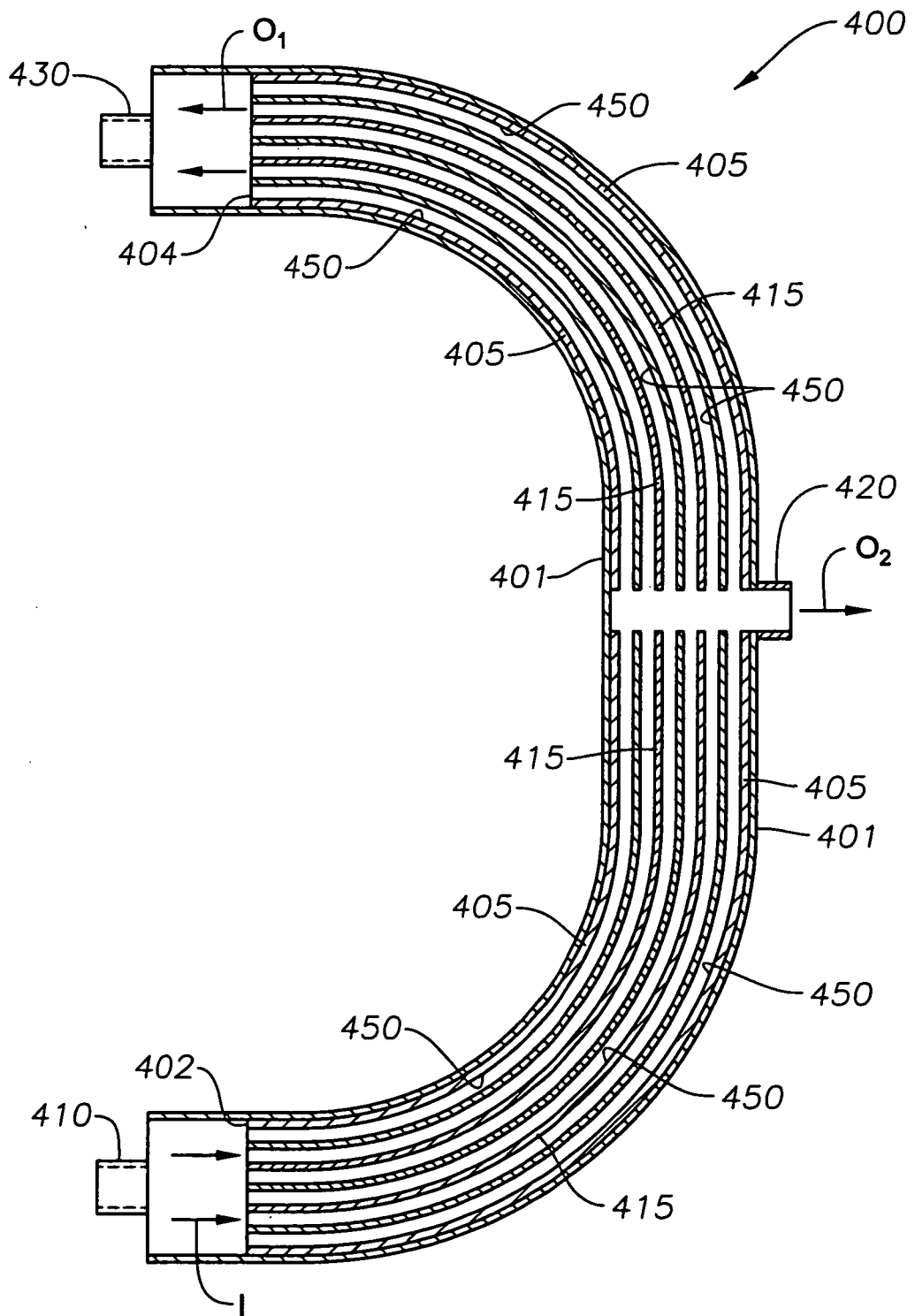


圖5

500

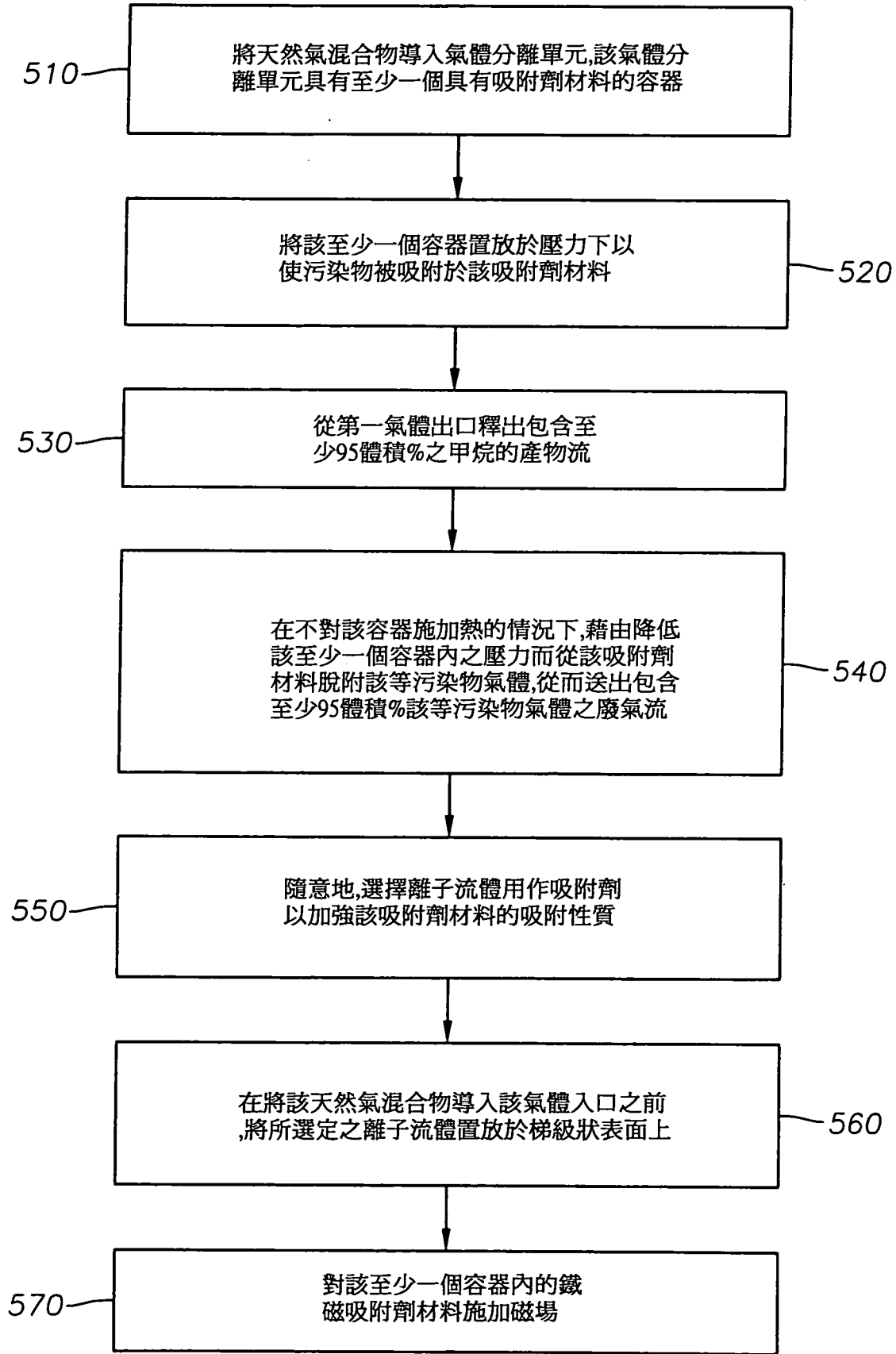


圖 6A

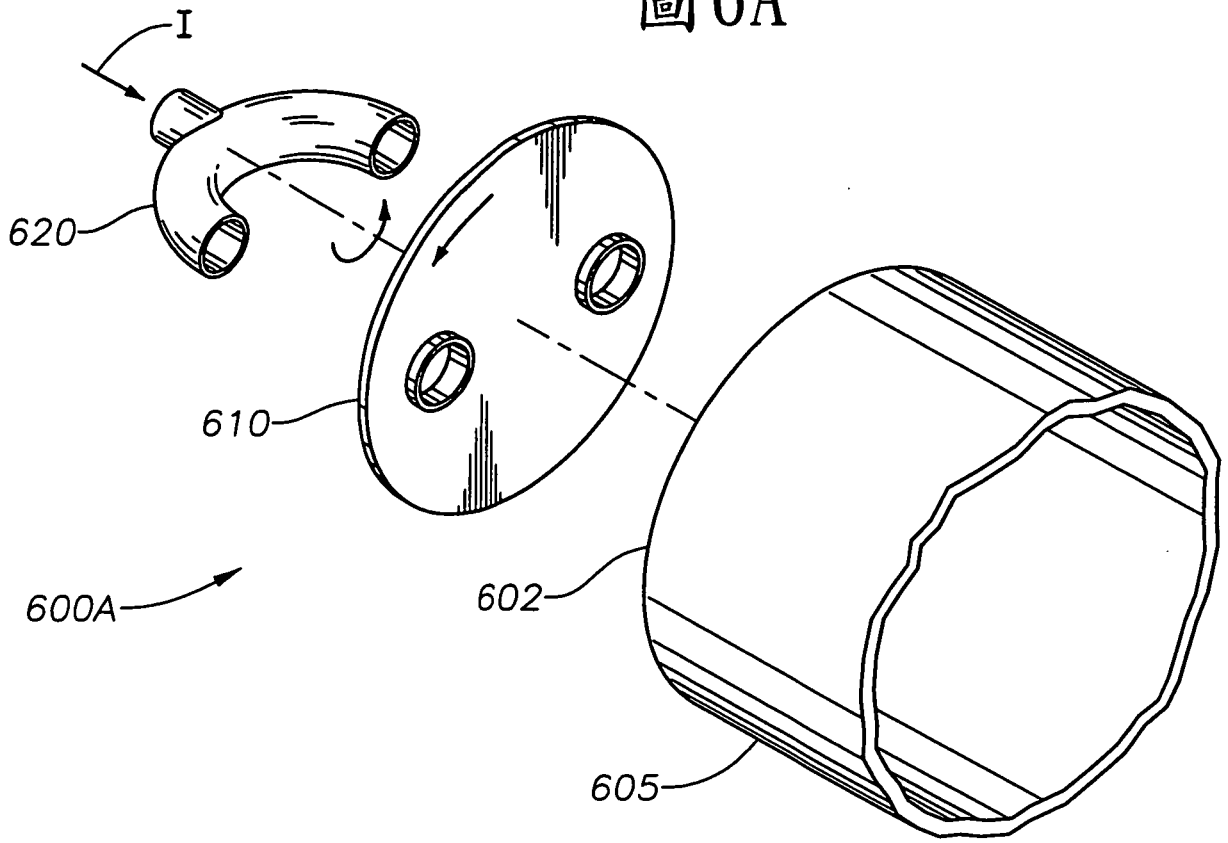


圖 6B

