

Sposób oczyszczania amoniaku, mieszanin azotu i wodoru albo azotu, wodoru i amoniaku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania amoniaku, mieszanin azotu i wodoru oraz azotu, wodoru i amoniaku do wysokiej czystości.

Badania ostatnich dziesięcioleci doprowadziły do wielu odkryć w obszarze elektroniki, które dotyczą stosowania nowych materiałów. Szczególnie atrakcyjną grupą związków chemicznych przewidywanych do zastosowań w nowych technologiach elektronicznych są azotki glinu, galu i indu. W procesach otrzymywania wspomnianych azotków wymagane jest stosowanie amoniaku o szczególnie wysokiej czystości - poniżej 0,1 ppm zanieczyszczeń. Z drugiej strony pojawia się zapotrzebowanie na oczyszczanie strumienia gazu syntezowego (wodoru i azotu) w syntezie amoniaku, w której stosuje się katalizatory o większej efektywności niż klasyczny katalizator żelazowy. Katalizatory takie są dużo bardziej wrażliwe na zanieczyszczenia obecne w strumieniu gazów syntezowych.

Czystość amoniaku jest związana zarówno z czystością gazu syntezowego wykorzystywanego w produkcji amoniaku, jak i z metodami oczyszczania surowego amoniaku.

Metody służące do otrzymywania odpowiedniej czystości gazu syntezowego (mieszanina H_2 i N_2) są znane i opisane w wielu pozycjach literaturowych [W. Bobrownicki, S. Pawlikowski, „Technologia związków azotowych”, WNT, Warszawa 1974; Materiały informacyjne firmy Kellogg Brown & Root, <http://www.kbr.com>, dane z 15.05.2012] Końcowe oczyszczanie gazu świeżego z pary wodnej i tlenków węgla prowadzi się techniką adsorpcyjną na sitach molekularnych lub stosuje się przemywanie gazu strumieniem ciekłego amoniaku lub ciekłego azotu. Czystość tych strumieni gazów jest wystarczająca dla otrzymywania technicznego amoniaku w skali wielkoprzemysłowej, za to całkowicie niezadawalająca dla zastosowań powstałego NH_3 w elektronice. Dla tego rodzaju zastosowań niezbędne jest usunięcie z amoniaku zanieczyszczeń takich, jak: $H_2O_{(g)}$, CO_x , CH_4 , O_2 , Ar.

W celu oczyszczenia amoniaku do wysokiej czystości stosuje się dwie podstawowe metody. Starsza spośród nich polega na przepuszczaniu gazowego amoniaku zawierającego 80 ppm zanieczyszczeń, pod ciśnieniem atmosferycznym, przez ciekły amoniak z rozpuszczonym w nim metalicznym sodem. NH_3 po oczyszczeniu zawiera 0,6 ppm

zanieczyszczeń w postaci związków zawierających tlen [US4075306]. Drugą ze stosowanych metod otrzymywania amoniaku o wysokiej czystości jest frakcjonowana destylacja ciekłego amoniaku pod ciśnieniem 2- 30 MPa. Amoniak o czystości 99,99% oczyszczano do poziomu 10 ppm zanieczyszczeń [US7001490]. Destylacja ciekłego amoniaku może być poprzedzona wcześniejszymi etapami usuwania węglowodorów i wody na drodze adsorpcji. Proces adsorpcji prowadzi się wykorzystując znane złoża, np. granulowany węgiel aktywny do usuwania węglowodorów i siarczan wapnia do usuwania wody. Taki proces jest znany z opisu patentowego US7297181, zgodnie z którym otrzymano amoniak o czystości 99,9995%.

Użycie metalicznego sodu w metodzie pierwszej praktycznie eliminuje ją z obszaru zastosowań elektronicznych, gdyż jest to pierwiastek, którego obecność jest uważana za wyjątkowo niewskazaną w materiałach półprzewodnikowych. W dwóch kolejnych metodach wykorzystuje się proces destylacji, wymagający skomplikowanej aparatury i pochłaniający znaczącą ilość energii.

Celem wynalazku było zapewnienie metody pozwalającej na otrzymanie amoniaku wysokiej czystości, dogodnej technologicznie w dużej skali i pozwalającej na skuteczne oczyszczanie zarówno gazu syntezowego, jak i zanieczyszczonego amoniaku.

Sposób oczyszczania amoniaku, mieszanin azotu i wodoru albo azotu, wodoru i amoniaku według wynalazku jest procesem kilkietapowym, polegającym na tym, że:

- a) amoniak lub mieszaninę gazów pod ciśnieniem od 0,1 do 25 MPa przepuszcza przez kolumnę wypełnioną tlenkiem glinu o wysokiej powierzchni właściwej, w temperaturze pokojowej, dla związania pozostałości oleju;
- b) następnie amoniak lub mieszaninę gazów przepuszcza się przez kolumnę wypełnioną CaO, NaOH, KOH lub stopem NaOH/KOH, pojedynczo lub w mieszaninie, w temperaturze od 20 do 70°C i pod ciśnieniem od 0,1 do 25 MPa, w celu wstępnego związania pary wodnej;
- c) po czym przepuszcza się amoniak lub mieszaninę gazów przez kolumnę wypełnioną węglem aktywnym o powierzchni właściwej 100-3000 m²/g, z naniesionymi na jego powierzchnię: azotanami(V) lub azotanami(III) sodu, potasu, cezu, magnezu, wapnia, strontu, baru lub ceru, pojedynczo lub w mieszaninie, w celu usunięcia zdecydowanej większości tlenu zawartego w nieusuniętych wcześniej związkach (głównie H₂O i CO);

przy czym wymienione etapy są realizowane w procesie szeregowym, przy przepływie strumienia gazu w zakresie od 100 dm³/h do 1000 m³/h.

W przypadku, gdy sposób według wynalazku stosuje się do oczyszczania amoniaku dodatkowo stosuje się wstępny etap usuwania metanu z nad ciekłego amoniaku, przez usuwanie gazu z nad cieczy w ilości 1-100 dm³/h.

W etapie a) i b) na kolumny podaje się amoniak korzystnie rozprężony do ciśnienia 0,1 do 0,8 MPa.

W etapie c) stosuje się wypełnienie kolumny, które aktywuje się przed użyciem strumieniem gazu obojętnego (np. azotu) lub wodoru lub mieszaniny tych gazów o ciśnieniu 0,1- 25 MPa, w temperaturze 250-700°C.

Podczas cyklu oczyszczania w etapie c) mieszaninę gazów przepuszcza się przez kolumnę korzystnie pod ciśnieniem od 0,1 do 25 MPa w temperaturze 170- 425°C, natomiast amoniak przepuszcza się przez kolumnę korzystnie pod ciśnieniem od 0,1 do 0,8 MPa w temperaturze 170-425°C.

W etapie a) jako wypełnienie kolumny stosuje się tlenek glinu o powierzchni właściwej nie mniejszej niż 50 m²/g.

Wypełnienie kolumny z etapu a) może być regenerowane przez jej wyłączenie z ciągu i przepuszczenie przezeń strumienia gazu obojętnego (np. azotu) lub wodoru lub mieszaniny tych gazów w temperaturze 200-700°C. Wypełnienie kolumny z etapu c) może być regenerowane przez jej wyłączenie z ciągu i przepuszczenie przezeń strumienia gazu obojętnego (np. azotu) lub wodoru lub mieszaniny tych gazów w temperaturze 250-700°C.

Rozwiązanie według wynalazku umożliwia otrzymanie amoniaku lub mieszanin azotu i wodoru lub azotu, wodoru i amoniaku o czystości 99,9999% przy wykorzystaniu aparatury technologicznej o prostej konstrukcji, a równocześnie przy stosowaniu łatwo dostępnych substancji chemicznych.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania. We wszystkich przykładach pomiary czystości amoniaku oceniano mierząc punkt rosy w gazie.

Zestawy kolumn do realizacji sposobu według wynalazku zostały przedstawione schematycznie w przykładach wykonania na rysunku 1 i 2.

Przykład 1

Użyty został układ przedstawiony na fig. 1. Oczyszczaniu poddawano ciekły amoniak techniczny o czystości 99,98% wagowych. Z nad ciekłego NH₃ w pośrednim zbiorniku (1) o pojemności 1000 dm³ odprowadzano gaz z szybkością 30 dm³/h. Ciekły amoniak z tego zbiornika był kierowany do rozprężania (2) i następnie pod ciśnieniem 0,5 MPa przepuszczany przez kolumnę (3) wypełnioną tlenkiem glinu o powierzchni właściwej 90 m²/g. Pod takim samym ciśnieniem strumień amoniaku kierowano na kolumnę (4)

wypełnioną CaO. Tak wstępnie osuszony amoniak przepływał przez kolumnę (5) ze złożem węgla o powierzchni właściwej 500 m²/g, nasyconego mieszaniną azotanów(V) magnezu i wapnia, wysuszonego i wygrzanego w temperaturze 300°C w strumieniu mieszaniny wodorowo-azotowej o stosunku molowym 3:1. W procesie uzyskano strumień amoniaku o szybkości 500 dm³/h, zawierający mniej niż 1 ppm zanieczyszczeń.


Przykład 2

Użyty został układ przedstawiony na fig. 2 rysunku. Oczyszczaniu poddawano mieszaninę azotu i wodoru (w stosunku molowym 1:3) zawierającą 150 ppm zanieczyszczeń. Strumień gazów pod ciśnieniem 7,5 MPa przepuszczano przez kolumnę (1) wypełnioną tlenkiem glinu o powierzchni właściwej 150 m²/g. Pod takim samym ciśnieniem strumień gazów kierowano na kolumnę (2) wypełnioną CaO. Tak wstępnie osuszone gazy przepływały przez kolumnę (3) w temperaturze 290°C ze złożem węgla o powierzchni właściwej 800 m²/g, nasyconego azotanem(V) wapnia, wysuszonego i wygrzanego w temperaturze 400°C w strumieniu azotu. W procesie uzyskano strumień gazów o szybkości 300 dm³/min, zawierający mniej niż 0,5 ppm zanieczyszczeń.

Przykład 3

Użyto układu przedstawionego na fig. 2 rysunku. Oczyszczaniu poddawano mieszaninę gazową azotu i wodoru (w stosunku molowym 1:3) zawierającą dodatkowo 5% objętościowych amoniaku. Poziom zanieczyszczeń w mieszaninie wynosił 100 ppm. Strumień gazów pod ciśnieniem 6 MPa przepuszczano przez kolumnę (1) wypełnioną tlenkiem glinu o powierzchni właściwej 100 m²/g. Pod takim samym ciśnieniem strumień gazów kierowano na kolumnę (2) wypełnioną CaO. Tak wstępnie osuszone gazy przepływały przez kolumnę (3) ze złożem węgla o powierzchni właściwej 1200 m²/g, nasyconego azotanem(V) wapnia, wysuszonego i wygrzanego w temperaturze 250°C w strumieniu wodoru i azotu o stosunku molowym 1:3. W procesie uzyskano strumień gazów o szybkości 200 dm³/min i składzie jak wprowadzono, zawierający mniej niż 0,5 ppm zanieczyszczeń.

RZECZNIK PATENTOWY


dr inż. Grażyna Podgórska