

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 284**

51 Int. Cl.:

B01D 53/26 (2006.01)

B01D 53/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2012** E 12181363 (8)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** EP 2561918

54 Título: **Método y aparato para el suministro de gases secos**

30 Prioridad:

22.08.2011 US 201113214797

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.03.2017

73 Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 HAMILTON BOULEVARD
Allentown, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:

**WHITLEY, ROGER DEAN;
LISBET, PASCAL;
VASSILAROS, DANIEL LOUIS y
KERR, STUART ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 607 284 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y aparato para el suministro de gases secos

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a métodos y a un aparato para el suministro de gases que tienen un bajo contenido de agua y un elevado contenido de nitrógeno. La invención tiene relevancia particular en el suministro de gases procedentes de cilindros presurizados.

10 El documento EP1232782 se refiere a una unidad de purificación de gas, en la que el gas es introducido en una unidad de purificación en un recipiente situada en o cerca del extremo de descarga de gas de la unidad, con el fin de que un recipiente de gas licuado pueda ser llenado hasta un nivel por encima del segundo extremo del cuerpo de la unidad sin el problema de dispensación del gas licuado.

15 El documento US6379436 describe el tratamiento de sodalita con ácido para transformar la superficie para proporcionar un material altamente macroporoso que demuestra las capacidades de oscilación del agua que exceden a las de los desecantes de alto rendimiento, baja temperatura, bajo cargas latentes elevadas a una temperatura ambiente y humedad relativamente elevadas.

20 El documento US 5.409.526 describe un purificador integrado para un cilindro de suministro de gas. El purificador contiene un cuerpo de material absorbente en contacto con el contenido de gas presurizado del cilindro, estando el absorbente normalmente situado en una trayectoria de flujo para el gas que sale del cilindro. Existen varias circunstancias en las que un suministro de gas muy seco puede ser necesario, siendo una para utilizar en la industria de componentes electrónicos, por ejemplo en la fabricación de semiconductores. Mientras un purificador que extrae agua que contiene absorbente puede estar incluido en una línea de suministro para ser conectado a un cilindro de gas, los costes de funcionamiento se pueden reducir maximizando el tiempo de vida de tal purificador minimizando la cantidad de agua contenida en el gas al que está expuesto. En el documento US 5.409.526, el absorbente sugerido para utilizar en el purificador integrado fue zeolita Tipo 4A. El purificador integrado descrito en el documento US 5.409.526 ha demostrado ser muy exitoso.

30 Sin embargo, se ha descubierto que en ciertos casos el gas suministrado a partir de cilindros en los que el gas se supone que es esencialmente nitrógeno libre realmente contiene más nitrógeno del que debería, incluso aunque el suministro a granel a partir desde el cual el cilindro fue llenado era satisfactoriamente bajo en nitrógeno.

35 BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona ahora en un primer aspecto un método para extraer trazas de agua de un suministro de un gas inorgánico que tiene un contenido de nitrógeno de menos de 1ppm_v (partes por millón en volumen) y un contenido en agua de menos de 100 ppm_v, que comprende poner en contacto el gas con un absorbente que tiene una capacidad de absorber agua de dicho gas, teniendo dicho absorbente una capacidad de absorción de nitrógeno por debajo de 0,01 mgmol/g (miligramo mol por gramo) a 23 ° C y 101 kilopascales, y siendo zeolita 3A que tiene un nivel de intercambio de potasio de no menos del 15%, con el equilibrio de los cationes siendo sodio, y estando libre de componentes que absorben nitrógeno. La zeolita 3A puede estar contenida dentro de una partícula absorbente formada, en donde la partícula absorbente formada es, por lo demás, libre de componentes absorbentes de nitrógeno. Otros componentes pueden ser considerados para ser absorbentes de nitrógeno si tienen una capacidad de absorción de nitrógeno por debajo de 0,01 mgmol/g (miligramo mol por gramo) a 23° C y 101 kilopascales.

50 El absorbente debería estar libre de componentes que absorban nitrógeno, que incluirían por ejemplo otros tipos de zeolitas, para evitar mayor capacidad de nitrógeno, y deberían ser también libres de material que no sea zeolita, con capacidad de absorción de nitrógeno, tales como por ejemplo ciertos aglutinantes. Materiales que sean inertes en el sentido de falta de capacidad de absorción de nitrógeno pueden estar presente.

El nivel de intercambio de potasio de la zeolita es preferiblemente no menor del 20%.

55 Hemos realizado medidas en gas de muy bajo contenido en nitrógeno suministrado en contacto con tal absorbente y no han mostrado exceso de concentraciones de nitrógeno relacionados con lo anterior para sistemas purificadores integrados a base de 4A. Sin vincularse a la siguiente teoría, sospechamos que cuando el absorbente de agua elegido, por ejemplo zeolita de tipo 4A, tiene una significativa capacidad de absorber nitrógeno, existe la posibilidad de que el absorbente accidentalmente tome nitrógeno por la exposición momentánea a la atmosfera, por ejemplo en el proceso de montaje de un sistema de cilindro purificador de gas integrado y se llene con el gas de bajo contenido de nitrógeno que va a ser suministrado. Este nitrógeno absorbido contamina después el gas suministrado durante el uso por parte del consumidor.

65 Este peligro se evita de acuerdo con la invención asegurando que el absorbente utilizado para la absorción de agua no tiene una significativa capacidad de absorber nitrógeno de la atmósfera.

Preferiblemente, el absorbente comprende UOP XH-11 y/o UOP EPG.

Preferiblemente, el suministro de gas inorgánico es en un recipiente presurizado y dicho absorbente está presente en dicho recipiente.

5 Preferiblemente, el absorbente está presente en un conducto conectado a una salida para gas desde dicho recipiente. Típicamente, el recipiente será un cilindro de gas.

10 El grado de intercambio de potasio y sodio se puede determinar mediante el uso de técnicas comunes para la determinación de metales en zeolitas, incluyendo Espectroscopia de Emisión de Plasma Acoplado (ICP), Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS), o Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (XRF). Se pueden encontrar detalles adicionales en Zamechek W. "Determination of the elemental composition of zeolitic materials", 2001, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* H. Robson Ed. Elsevier Science BV. www.iza-online.org/synthesis. A partir de tal análisis, se obtienen los miliequivalentes totales de sodio y potasio. En esta memoria, reportamos el porcentaje de intercambio de potasio como 100 veces los miliequivalentes de potasio dividido por la suma de los miliequivalentes de potasio y sodio.

15 La invención no está restringida al suministro de gas a partir de cilindros y el absorbente no necesita estar presente en un denominado purificador integrado. El mismo tipo de peligro de contaminación de nitrógeno puede surgir en la conexión de un purificador en línea en una tubería de suministro de gas a una fuente de suministro de gas.

20 En cualquier aspecto de la presente invención, el gas que va ser suministrado el mismo está libre efectivamente de nitrógeno, teniendo un contenido de nitrógeno no mayor que 1 ppm_v. Mas preferiblemente, el contenido de nitrógeno del gas a ser suministrado no es mayor que 500 ppb_v (partes por billón en volumen), por ejemplo no mayor de 250 ppb_v, tal como no mayor que 200 ppb_v. Cuando el gas es suministrado a partir de un cilindro u otro recipiente, estas concentraciones se aplican al gas de granel antes del llenado.

25 Preferiblemente, el contenedor de agua del gas que va ser suministrado ya es muy bajo antes de entrar en contacto con el absorbente, por ejemplo, el contenido del gas de llenado suministrado a un cilindro o el gas suministrado desde otro suministro a través del absorbente puede no ser mayor que 10 ppm_v/vol, más preferiblemente no más de 5 ppm_v/vol y más preferiblemente no mayor de 1 ppm_v/vol.

30 Mientras el documento US 5.409.526 describía el uso de zeolita de Tipo 4A para la absorción de agua, nosotros preferimos, de acuerdo con la presente invención, utilizar una zeolita de tipo 3A que tiene un suficiente nivel de intercambio de ion potasio. La zeolita de tipo 3A es típicamente formada a partir de zeolita de tipo 4A mediante intercambio al menos parcial de iones de sodio de zeolita de Tipo 4A con potasio. Como es conocido, (por ejemplo Beck et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 8 de Diciembre de 1956, N° 23, Vol. 78, páginas 5963 – 5972) tal intercambio reduce el tamaño de poro progresivamente a medida que crece el intercambio de potasio. Como mostramos en los ejemplos más adelante, las zeolitas de Tipo 3A comercialmente disponibles tienen grados variables de capacidad de nitrógeno, que nosotros atribuimos a los grados variantes de intercambio de potasio. Por ejemplo, UOP XL8 es comercializada para la absorción de agua, particularmente en el contexto de secado de gas entre cristales de vidrio de múltiples cristales.

35 Sin embargo, se ha encontrado que tal material es inadecuado para utilizar en la invención. Como se describe más adelante, hemos determinado que tiene una capacidad de nitrógeno que es demasiado grande para ser adecuada.

40 Aunque la zeolita de Tipo 3A es comúnmente sugerida como desecante, generalmente el nivel de intercambio no está especificado y no se ha visto que sea significativo. De este modo, por ejemplo el documento WO 97/06104 describe el uso de zeolita de Tipo 3A para extraer el agua del amonio para utilizar en la industria de los semiconductores, pero no especifica nivel de intercambio. Como se muestra en Kaushik et al. "Microporous and Mesoporous Materials", vol. 51, pp. 139 – 144 (2002), el aumento del nivel de intercambio reduce la capacidad de absorbente 3A para el agua. Por consiguiente, no parece haber una razón para seleccionar normalmente un material de Tipo A de elevado intercambio de potasio para utilizar en el secado.

45 De manera similar, el documento US 2005/0178566 que enseña incluir el Tipo 2A de tamiz molecular como desecante en un extintor de incendios que contiene halocarbonos, no enseña la necesidad de ningún grado particular de intercambio.

50 El documento GB 2109359 describe la fabricación de zeolita de tipo 3A para utilizar como desecante para etileno para lo que es preferible tener en cuenta su capacidad de absorción de agua y su incapacidad para absorber el propio etileno. La absorción de nitrógeno no está descrita.

55 Preferiblemente, en cualquiera de los aspectos de la invención, el absorbente está contenido dentro de un recipiente de gas presurizado, preferiblemente en un conducto que comunica con una salida de gas procedente de dicho recipiente. El recipiente puede ser un cilindro de suministro de gas y la disposición del absorbente en el mismo pueden ser como se describe en el documento US 5.409.526.

60

5 En un aspecto más, la invención proporciona un aparato de suministro de gas que comprende una fuente de gas inorgánico para ser suministrado, teniendo el gas un contenido de nitrógeno de menos de 1 ppm_v, y un contenido de agua de menos de 100 ppm_v, un conducto de suministro de gas en comunicación con dicha fuente, un absorbente en contacto con dicho gas para absorber el agua procedente de dicho gas, en donde dicho absorbente tiene una capacidad de absorción de nitrógeno puro por debajo de 0,01 mgmol/g a 23 ° C y 101 kilopascales y es una zeolita 3A que tiene un nivel de intercambio de potasio por sodio de no menos del 15% y está libre de componentes absorbentes de nitrógeno.

10 De acuerdo con este aspecto de la invención, el aparato puede comprender un cilindro u otros recipientes para el gas presurizado que tengan una válvula, estando dicha válvula adaptada para cerrar dicho cilindro, y teniendo medios para llenar y extraer el fluido de dicho cilindro a través de dos aberturas internas conectadas a dichos medios para llenar y extraer el fluido, y una unidad conectada a una de dichas aberturas, conteniendo dicha unidad un dicho absorbente, con lo que las impurezas son retiradas de dicho fluido cuando es extraído de dicho cilindro a través de dicha unidad.

15 Opcionalmente, la segunda de dichas aberturas internas se abre al cilindro y el aparato comprende además un miembro de válvula de llenado para permitir y evitar que el fluido fluya desde dichos medios para llenar y extraer el fluido a la segunda de dichas aberturas internas y un miembro de válvula de descarga para permitir y evitar que el fluido fluya desde la primera de dichas aberturas internas a dichos medios para llenar y extraer el fluido.

20 El aparato puede comprender además un adaptador de llenado que, cuando está insertado en dichos medios para el llenado y la extracción del fluido, evita que el fluido fluya desde dichos medios para llenar y extraer el fluido a la primera de dichas dos aberturas internas.

25 El aparato puede comprender además un adaptador de descarga que, cuando está insertado en dichos medios para llenar y retirar el fluido, evita que el fluido fluya desde la segunda de dichas dos aberturas internas a dichos medios para llenar y retirar el fluido.

30 Las características preferidas del método de la invención se aplican igualmente al aparato de la invención.

En cualquiera de los aspectos de la invención, un catalizador puede estar dispuesto para mejorar el funcionamiento de la invención, por ejemplo para extraer oxígeno.

35 El gas que va ser suministrado puede ser hidrógeno, helio, oxígeno, argón u otros gases nobles o mezclas de cualquiera de estos gases.

Características adicionales de la invención se ilustran en las siguientes cláusulas numeradas:

40 1. Un método para extraer trazas de agua de un suministro de un gas inorgánico que tiene un contenido en nitrógeno de menos de 1 ppm_v y un contenido de agua de menos de 100 ppm_v, que comprende poner en contacto el gas con un absorbente que tiene una capacidad de absorber agua de dicho gas, teniendo dicho absorbente una capacidad de absorción de nitrógeno puro por debajo de 0,01 mgmol/g a 23 ° C y 101 kilopascales, y siendo una zeolita 3A que tiene un intercambio de potasio por sodio de no menor del 15% y estando libre de componentes de absorción de nitrógeno.

45 2. Un método como en la cláusula 1, en el que el suministro de gas inorgánico es un recipiente presurizado y dicho absorbente está presente en dicho recipiente.

3. Un método como en la cláusula 2, en el que el absorbente está presente en un conducto conectado a una salida para gas desde dicho recipiente.

50 4. Un método como en la cláusula 1, en el que dicho gas es hidrógeno, helio, oxígeno, argón u otros gases nobles o mezclas de cualquiera de estos gases.

5. Un método como en la cláusula 1, en el que el contenido de nitrógeno del gas inorgánico antes de entrar en contacto con el absorbente es no mayor que 500 ppb_v.

6. Un método como en la cláusula 5, en el que dicho contenido en nitrógeno es no mayor que 250 ppb_v.

55 7. Un método como en la cláusula 1, en el que el contenido de agua de dicho gas antes de entrar en contacto con el absorbente es no mayor que 10 ppm_v.

8. Un método como en la cláusula 7, en el que el contenido de agua de dicho gas antes de entrar en contacto con el absorbente es no mayor de 5 ppm_v.

60 9. Aparato de suministro de gas que comprende una fuente de gas inorgánico que va ser suministrado, teniendo dicho gas un contenido en nitrógeno de menos del 1 ppm_v y un contenido en agua de menor de 100 ppm_v, un conducto de suministro de gas en comunicación con dicha fuente, y un absorbente en contacto con dicho gas para absorber el agua de dicho gas, siendo dicho absorbente una zeolita 3A que tiene un intercambio de potasio por sodio de no menos del 15% y que está libre de componentes absorbentes de nitrógeno, y que tiene una capacidad de absorción de nitrógeno puro por debajo de 0,01 mgmol/g a 23° C y 101 kilopascales.

65 10. El aparato de suministro de gas como en la cláusula 9, en el que la zeolita 3A está contenida dentro de

una partícula absorbente formada, en donde la partícula absorbente formada está, por lo demás, libre de componentes absorbentes de nitrógeno.

11. El aparato como en la cláusula 9, en el que la fuente de gas inorgánico es un recipiente presurizado y dicho absorbente está presente en el recipiente.

12. El aparato como en la cláusula 11, en el que el absorbente está presente en dicho conducto de suministro de gas y dicho conducto de suministro de gas está conectado a una salida para gas de dicho recipiente.

13. El aparato como en la cláusula 9, en el que dicho gas es hidrógeno, helio, oxígeno, argón u otros gases nobles o mezclas de cualquiera de estos gases.

14. El aparato como en la cláusula 9, en el que el contenido de nitrógeno del gas inorgánico antes de entrar en contacto con el absorbente no es mayor que 500 ppb_v.

15. El aparato como en la cláusula 14, en el que dicho contenido de nitrógeno no es mayor que 250 ppb_v.

16. El aparato como en la cláusula 9, en el que el contenido de agua de dicho gas antes de entrar en contacto con el absorbente no es mayor que 10 ppm_v.

17. El aparato como en la cláusula 16, en el que el contenido de agua de dicho gas antes de entrar en contacto con el absorbente es no mayor que 5 ppm_v.

BREVE DESCRIPCIÓN DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

La invención se ilustra adicionalmente con referencia a dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 muestra un aparato de la invención en una sección transversal simplificada;

la Figura 2 muestra en sección transversal un adaptador de llenado para utilizar en combinación con el aparato de la Figura 1; y

la Figura 3 muestra en sección transversal un adaptador de descarga para utilizar en combinación con el aparato de la Figura 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La Figura 1 muestra un aparato de acuerdo con la invención. La construcción del aparato es como se ha descrito en el documento US 5.409.526, excepto en lo referente al absorbente. Se muestra un cilindro 200 que tiene una válvula de cilindro que está generalmente identificada con el número de referencia 201. La válvula de cilindro 201 comprende un cuerpo 202 que tiene una primera abertura interna 203, una segunda abertura interna 204 y una abertura externa 205.

Un miembro de válvula de llenado 206 está montado mediante rosca en un orificio 207 en el cuerpo 202 y, en la posición mostrada, evita el flujo de gas entre la abertura externa 205 y el primera abertura interna 203 a través de un pasaje formado por el orificio 208 y el orificio 209.

Un miembro de válvula de descarga 210 está montado mediante rosca en un orificio 211 en el cuerpo 202, y en la posición mostrada, evita el flujo de gas entre la abertura externa 205 y la segunda abertura interna 204 a través del orificio 212 y el orificio 213.

Una unidad está unida a la segunda abertura interna 204 y todo el conjunto está fijado en un cilindro al que la válvula 201 está unida con rosca a través del cuello 214.

Para llenar el cilindro, el adaptador de llenado 215 mostrado en la Figura 2 es roscado en la abertura externa 205. La punta 216 del adaptador de llenado 215 entra y obstruye el orificio 212. La válvula de llenado 206 es entonces abierta y el cilindro es primero: vaciando a través de los orificios 209 y 208. Es después llenado con el gas requerido a través de los orificios 208 y 209.

Se observará que durante la operación de llenado, el orificio 212 está aislado del suministro de gas de alta presión de manera que incluso si el miembro de válvula de descarga 210 se deja inadvertidamente abierto el gas a elevada presión no accede al interior de la unidad.

Al final de llenado, el miembro de válvula de llenado 206 se cierra y el adaptador de llenado 215 es retirado (el miembro de válvula de descarga 210 debería ser cerrado). Una junta de obturación de seguridad puede entonces ser colocada sobre la tuerca de casquillo 217 para impedir la manipulación con el miembro de válvula de llenado 206.

Después del suministro, el consumidor monta un regulador de presión en la abertura externa 205 por medio del adaptador de descarga 218 mostrado en la Figura 3. El adaptador de descarga comunica con el orificio 212 y cierra el orificio 208. Una vez que el regulador de presión está adecuadamente conectado, el consumidor abre el miembro de válvula de descarga 210 para permitir que el gas en el cilindro fluya a través de la unidad hasta el regulador de presión a través de la segunda abertura interna 204 y los orificios 213 y 212.

Si el miembro de válvula de llenado 206 es manipulado y/o se deja inadvertidamente abierto, el flujo de gas procedente del cilindro será detenido por el adaptador de descarga.

Una unidad de absorción 219 está conectada a la abertura interna 204 y se extiende en el cilindro 200 y tiene una entrada 220. La unidad 219 comprende un primer filtro que está situado adyacente a la entrada 220 y está diseñado para retirar las partículas que tienen un diámetro mayor que 15 micras.

5 Encima del primer filtro, la unidad 219 comprende al menos una capa de zeolita 3A que tiene un grado adecuado de intercambio de potasio y una baja capacidad de nitrógeno. Esta capa de 3A debería ser adyacente a, y estar justo por encima, del primer filtro. Se pueden colocar capas adicionales de absorbentes o captadores por encima de la capa 3A. Un segundo filtro está montado adyacente a la salida de la unidad 219 y es capaz de extraer las partículas que tienen un diámetro mayor que 0,5 micras.

10

Ejemplos de zeolitas adecuadas 3A incluyen UOP EPG y UOP XH-11.

Los siguientes ejemplos y los ejemplos comparativos ilustran adicionalmente la invención y sus beneficios, o ayudan en el entendimiento de la invención.

15

Ejemplo Comparativo 1. Isoterma de N₂ de absorción Zeolita 4A.

Un absorbente actualmente utilizado comercialmente en absorbedores de purificador integrado es UOP S.A.B.D. en pellets 4A. Está diseñado para absorber agua, pero también puede absorber los componentes principales del aire (N₂, O₂).

20

Para asegurar que el absorbente estaba totalmente activado, realizamos el siguiente proceso de activación. Una muestra de 9 mL de los pellets 4A fue cargada en un tubo de acero inoxidable y colocada en un horno de tubo de laboratorio. Un flujo de 400 mL/min de nitrógeno líquido vaporizado fue establecido a través del tubo. Usando un programa preseleccionado, el horno fue calentando desde la temperatura ambiente a una temperatura de 400 ° C a una velocidad de rampa de 1 ° C/minuto. La temperatura se mantuvo a 400 ° C durante 4 horas y después el calor se desconectó y se dejó que la muestra enfriara hasta la temperatura ambiente bajo un flujo de nitrógeno de 400 mL/min. La muestra fue entonces transferida a una célula de isoterma en una caja de guantes para evitar la reabsorción de agua.

25

30 Medimos la isoterma de absorción de nitrógeno puro utilizando un Micromeritics ASAP 2010 con la opción de transductor de presión de 1 torr y se determinó que estaba presente la absorción de nitrógeno esperada.

Nitrógeno	
Zeolita 4A, después de la activación de flujo	
Temp. = 23 ° C	
Presión	Absorción
kPa/101 (atm)	(mgmol/g)
0,00253	0,00081
0,00504	0,00162
0,00661	0,00213
0,00826	0,00266
0,00943	0,00305
0,01079	0,00349
0,01215	0,00394
0,01340	0,00434
0,01937	0,00626
0,02557	0,00823
0,03198	0,01027
0,04647	0,01486
0,06284	0,02004
0,12840	0,04050
0,26393	0,08177
0,39523	0,12069
0,52678	0,15856
0,65815	0,19535
0,78994	0,23108
0,92105	0,26592
0,99885	0,28607

35

Ejemplo 2. Isoterma de absorción de N₂ UOP KL8 3A

XL8 es un producto de tamiz molecular de 3A (es decir que no contiene otras fases de zeolita) diseñado para utilizar en ventanas de vidrio aisladas. Es deseable absorber agua, pero no los componentes principales del aire (N₂, O₂, Ar).

5 Para asegurar que el absorbente estaba totalmente activado, realizamos el proceso de activación descrito anteriormente.

10 Medimos la isoterma de nitrógeno antes y se determinó que la absorción es mucho menor que para la 4A del Ejemplo 1, todavía existe alguna absorción medible de nitrógeno.

Nitrógeno	
054-92	UOP XL8, Flujo activado
Temp = 23 ° C	
Presión	Absorción
kPa/101 (atm)	(mgmol/g)
0,00391	0,00000
0,00671	0,00001
0,00836	0,00001
0,00963	0,00003
0,01084	0,00004
0,01223	0,00005
0,01347	0,00005
Nitrógeno	
054-92	UOP XL8, Flujo activado
Temp = 23 ° C	
Presión	Absorción
kPa/101 (atm)	(mgmol/g)
0,01947	0,00007
0,02642	0,00011
0,03304	0,00013
0,04531	0,00019
0,06448	0,00027
0,13206	0,00054
0,26368	0,00098
0,39511	0,00138
0,52686	0,00173
0,65829	0,00205
0,78995	0,00234
0,92146	0,00265
0,99957	0,00282

Ejemplo 3. Isoterma de N₂ de absorción de UOP EPG 3A

15 Obtuvimos UOP EPG 3A, que es un producto comercial diseñado para la purificación de etileno. Para asegurar que el absorbente estaba totalmente activado, realizamos el siguiente proceso de activación. Una muestra de 9 mL en pellets de 3A fue cargada en un tubo de acero inoxidable y colocada dentro de un horno de tubo de laboratorio. Fue establecido un flujo de 400 mL/min de nitrógeno líquido vaporizado a través del tubo. Utilizando un programa preestablecido, el horno fue calentado desde la temperatura ambiente hasta 400 ° C en un régimen de constante ascendente de 1 ° C/minuto. La temperatura se mantuvo a 400 ° C durante 4 horas y después el calor fue desactivado y se dejó que la muestra se enfriara a temperatura ambiente bajo un flujo de nitrógeno de 400 mL/min. La muestra fue después transferida a una célula isoterma en una caja de guantes purgada con nitrógeno para evitar la reabsorción de agua.

25 Utilizando el mismo equipo que en el ejemplo 2, medimos la isoterma de nitrógeno de UP EPG 3A. Encontramos que no había absorción de nitrógeno detectable.

Nitrógeno	
054-91ATC	UOP 3A EPG, después de la activación de flujo
Temp = 23 ° C	
Presión kPa/101 (atm)	Absorción (mgmol/g)
0,00463	-0,00001
0,00675	-0,00002
0,00812	0,00000
0,00958	0,00000
0,01104	0,00000
0,01231	0,00000
0,01356	0,00000
0,01939	-0,00003
0,02636	-0,00006
0,03308	-0,00008
0,04535	-0,00013
0,06459	-0,00019
0,13208	-0,00044
0,26368	-0,00100
0,38838	-0,00154
0,52675	-0,00220
0,65191	-0,00278
0,78992	-0,00343
0,91482	-0,00403
0,99903	-0,00441

Ejemplo 4. Isotherma de absorción UOP XH-11 3A

5 Obtuvimos UOP XH-11, que es un 3A comercial. Para asegurar que los absorbentes estaban totalmente activados, realizamos el proceso de activación descrito anteriormente.

Utilizando el mismo equipo que en el ejemplo 2, medimos la isoterma de nitrógeno de UOP XH-11 3A. Encontramos que no había absorción de nitrógeno detectable.

Nitrógeno	
054-90ATC	UOP 3A XH-11, después de la activación de flujo
Temp = 23 ° C	
Presión kPa/101 (atm)	Absorción (mgmol/g)
0,00509	-0,00001
0,00745	-0,00001
0,00872	-0,00001
0,00994	-0,00001
0,01116	-0,00001
0,01237	0,00000
0,01359	-0,00001
0,01947	-0,00002
0,02630	-0,00004
0,03307	-0,00008
0,04530	-0,00012
0,06445	-0,00018
0,13198	-0,00044
0,26367	-0,00100
0,39509	-0,00157
0,52695	-0,00219
0,65822	-0,00282
0,78991	-0,00346

0,92157	-0,00412
0,99957	-0,00450

Ejemplo Comparativo 5. Ensayo de una carga de cilindro purificador integrado 4A que presenta contaminación de N₂ en el hidrógeno.

5 Se llenó un cilindro con hidrógeno puro que tenía un nivel de nitrógeno de 0,4 ppm_v de acuerdo con el siguiente protocolo.

1. Llenar un tubo absorbente vacío con tamiz molecular de UOP SABD 4A desde un recipiente a granel.
2. Añadir disco poroso y anillo elástico a la parte inferior del tubo purificador para retener en medio en el tubo.
3. Fijar el tubo a una válvula.
- 10 4. Insertar el conjunto purificador integrado en un horno calentado al menos 250 ° C, purgar con helio después de al menos 1 slpm, aproximadamente ± 20 horas.
5. Retirar el conjunto purificador integrado caliente e instalarlo en un estante de enfriamiento que tiene una presión baja de purga de helio en el acopla inferior. La finalidad es proporcionar una atmósfera inerte cuando el tubo se enfría y cae la presión.
- 15 6. Después de que el conjunto purificador integrado se haya enfriado, retirar del estante de refrigeración y fijar una tapa de obturación a él para evitar la entrada de aire.
7. Preparar un cilindro con helio, dejando una presión residual baja en él.
8. Retirar la válvula de preparación del cilindro, retirar la tapa de obturación de la parte inferior del tubo de purificador, y rápidamente insertar el conjunto purificador integrado en el cilindro. Apretar la válvula en el cilindro.
- 20 9. Fijar un distribuidor de manguera flexible o pigtail de llenado a la salida de la válvula. Después de evacuar el distribuidor, abrir la válvula de llenado del purificador integrado y vaciar el cilindro.
10. Después llenar de H₂.

25 Después de finalizar este proceso, el contenido de nitrógeno del gas suministrado, desde el cilindro fue evaluado como sigue. El hidrógeno fue hecho pasar a una velocidad controlada de 80 ml/min durante 8 horas a través del absorbente y después el hidrógeno que fluía del cilindro fue sometido a análisis utilizado un analizador de gas Orthodyne HE12 con un detector de descarga de alta frecuencia (HFDD). Este proceso se realizó para cinco cilindros.

30 Los resultados fueron los siguientes:

	Gas de Llenado	Gas purificado
UOP4A	ppm _v	ppm _v
Cil. 1	0,4	0,5
Cil. 2	0,4	2,2
Cil. 3	0,4	12
Cil. 4	0,4	1,1
Cil. 5	0,4	0,8

35 Se puede observar que los niveles de nitrógeno en algunos cilindros excedían en gran medida el contenido original de gas de llenado. Sin que sea vinculante con una teoría específica, creemos que el N₂ atmosférico es tomado en el absorbente 4A en las etapas de preparación del purificador integrado 6 y 8.

Ejemplo 6. Ensayo de una carga de UOP XL8 3A en los cilindros del purificador integrado que presenta contaminación con N₂.

40 El procedimiento del Ejemplo 5 se repitió, excepto en que no se hizo pasar gas de forma controlada a través del purificador antes del análisis, pero se utilizar una zeolita comercial 3A, es decir. UOP XL8 3A. Los análisis se repitieron múltiples veces para observar cambios en el tiempo.

La contaminación inicial de N₂ en H₂ fue medida con los siguientes resultados:

	Gas de llenado	Gas purificado
UOP XL8 3A	ppm _v	ppm _v
Cil. 1	0,4	13
Cil. 2	0,4	19
Cil. 3	0,4	1,4
Cil. 4	0,4	5,8
Cil. 5	0,4	4,4

45 Los análisis múltiples secuenciales mostraron disminución de valores de nitrógeno excepto para dos de los cinco purificadores. Los valores decrecientes demostraron purga del N₂ atrapado del tamiz molecular. Los dos purificadores que no purgaron estaban claramente contaminados elevadamente.

Se puede observar que el tamiz molecular de tipo 3A no evitó la contaminación por nitrógeno del hidrógeno.

Ejemplo 7. Ensayo de carga de absorbentes UOP EPG y UOP XH-11 3A en cilindros purificadores que no mostraron contaminación con N₂.

5 El proceso del Ejemplo 6 se repitió tres veces utilizando dos tamices moleculares de 3A adicionales, a saber, UOP XH-II y UOP EPG. No se detectó contaminación con nitrógeno del hidrógeno con ninguno de estos absorbentes en el purificador integrado. Específicamente, los ensayos en cinco cilindros de hidrógeno utilizando un purificador integrado que contenía tamiz molecular UOP 3A XHAA produjeron las siguientes medidas de nitrógeno:

10

Tamiz Molecular XH11	Gas de llenado	Gas purificado
	ppbv	ppbv
Cil. 1	72	60
Cil. 2	72	68
Cil. 3	72	69
Cil. 4	72	53
Cil. 5	72	44

En ensayos en los cinco cilindros de hidrógeno utilizando un purificador integrado que contenía tamiz molecular UOP 3A EPG produjeron las siguientes medidas de nitrógeno:

Tamiz Molecular EPG	Gas de llenado	Gas purificado
	ppbv	ppbv
Cil. 1	72	110
Cil. 2	72	72
Cil. 3	72	57
Cil. 4	72	44
Cil. 5	72	53

15

El gas procedente de los cilindros no difiere de manera estadísticamente significativa de la concentración de llenado del nitrógeno.

Ejemplo 8. Investigación del efecto del grado de intercambio de K⁺ en la contaminación de nitrógeno

20 Después de los procesos en Lui et al Chem: Común 46, pp 4502 – 4504 RSC 2010, fueron preparadas unas series de intercambio de K⁺ de polvo 4A suministrado por Sigma-Aldrich. Fueron determinados los niveles de intercambio iónico de los cationes de sodio y potasio. Después del intercambio iónico, fueron activadas muestras de 2 a 3 gramos utilizando el siguiente proceso:

25 Calentar la muestra en un horno en un plato de porcelana. Iniciar a 70 ° C y mantener durante 30 minutos. Elevar la temperatura en incrementos de 10 ° C y mantenerla a 110° C. Mantener la temperatura de 110 ° C durante aproximadamente 45 minutos.

30 Retirar a una caja de guantes purgada con nitrógeno y cargar una célula para activación de vacío.

Colocar en una unidad de activación de vacío y bombear a temperatura ambiente a aproximadamente 5 x 10⁻⁵ torr.

Empezar calentado a 0,5 ° C/minuto hasta 350° C. Mantener la temperatura a 350 ° C durante 8 horas.

35 Enfriar y descargar en la caja de guantes.

Después de que las muestras fueran activadas, fueron medidas las isotermas de N₂ a 23 ° C utilizando un ASAP 2010. Los resultados se muestran en la siguiente tabla. Con un intercambio del 16% de K⁺ fuimos incapaces de detectar la absorción de N₂, O₂ o Ar.

40

Muestra	Cantidad de K real (% atómico de K/(K+Na))	Absorción de Isoterma (cantidad relativa de N ₂ absorbida)
1	3,75	N ₂ >O ₂ >Ar
2	11,2	N ₂ >O ₂ >Ar
3	16,04	N ₂ = O ₂ = Ar = 0
4	17,91	N ₂ = O ₂ = Ar = 0
5	49,42	N ₂ = O ₂ = Ar = 0

Con ello se dedujo que la contaminación de nitrógeno vista utilizando un tamiz molecular 3A en el Ejemplo 6 fue

debida a un nivel insuficientemente elevado de intercambio de potasio, lo que condujo a una significativa capacidad de absorción de nitrógeno y que los buenos resultados obtenidos en el Ejemplo 7 fueron debidos a que los tamices moleculares 3A ensayados habían tenido un nivel de intercambio de potasio suficientemente elevado.

- 5 En esta memoria, a menos que se indique expresamente lo contrario, la palabras "o" se utiliza en el sentido de un operador que devuelve un valor cierto cuando uno o ambas de las condiciones establecidas se cumplen, opuesto al operador "exclusivo o" que requiere que sólo una de las condiciones se cumpla. La expresión "que comprende" se utiliza en el sentido de "que incluye" en lugar de significar "compuesto de".

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para retirar trazas de agua de un suministro de un gas inorgánico que tiene un contenido de nitrógeno de menos del 1 ppm_v y un contenido en agua de menos de 100 ppm_v, que comprender poner en contacto el gas con un absorbente que tiene una capacidad de absorber agua del gas, teniendo dicho absorbente:
- 10 una capacidad de absorción de nitrógeno puro por debajo de 0,01 mgmol/g a 23 ° C y 101 kilopascales, y que es una zeolita 3A que tiene un intercambio de potasio por sodio de no menos del 15% y que está libre de componentes absorbentes de nitrógeno.
- 15 2. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que el suministro de gas inorgánico es en un recipiente presurizado y dicho absorbente está presente en dicho recipiente.
- 20 3. Un método como el reivindicado en la reivindicación 2, en el que el absorbente está presente en un conducto conectado a una salida para gas desde dicho recipiente.
- 25 4. El aparato de suministro de gas que comprende una fuente de gas inorgánico que va ser suministrado, teniendo dicho gas un contenido de nitrógeno de menos de 1 ppm_v, y un contenido en agua de menos de 100 ppm_v, un conducto de suministro de gas en comunicación con dicha fuente, y un absorbente en contacto con dicho gas para absorber el agua de dicho gas, teniendo dicho absorbente:
- 30 una capacidad de absorción de nitrógeno puro por debajo de 0,01 mgmol/g a 23 ° C y 101 kilopascales, y que es una zeolita 3A que tiene un intercambio de potasio por sodio de no menos del 15% y que está libre de componentes absorbentes de nitrógeno.
- 35 5. El aparato de suministro de gas como el reivindicado en la reivindicación 4, en el que la zeolita 3A está contenida dentro de una partícula absorbente formada, en donde la partícula absorbente formada está por lo demás libre de componentes absorbentes de nitrógeno.
- 40 6. El aparato como el reivindicado en la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que la fuente de gas inorgánico es un recipiente presurizado y dicho absorbente está presente en dicho recipiente.
- 45 7. El aparato como el reivindicado en la reivindicación 6, en el que el absorbente está presente en dicho conducto de suministro de gas y dicho conducto de suministro de gas está conectado a una salida para gas desde dicho recipiente.
- 50 8. Un método como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones a 1 a 3 o un aparato como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que dicho gas es hidrogeno, helio, oxígeno, argón u otros gases nobles o mezclas de cualquiera de estos gases.
9. Un método o aparato como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el contenido de nitrógeno del gas inorgánico antes de entrar en contacto con el absorbente es no mayor de 500 ppb_v.
10. Un método o aparato como el reivindicado en la reivindicación 9, en el que dicho contenido de nitrógeno no es mayor que 250 ppb_v.
11. Un método o aparato como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el contenido de agua de dicho gas antes de entrar en contacto con el absorbente es no mayor que 10 ppm_v.
12. Un método o aparato como el reivindicado en la reivindicación 11, en el que el contenido de agua de dicho gas antes de entrar en contacto con el absorbente es no mayor que 5 ppm_v.

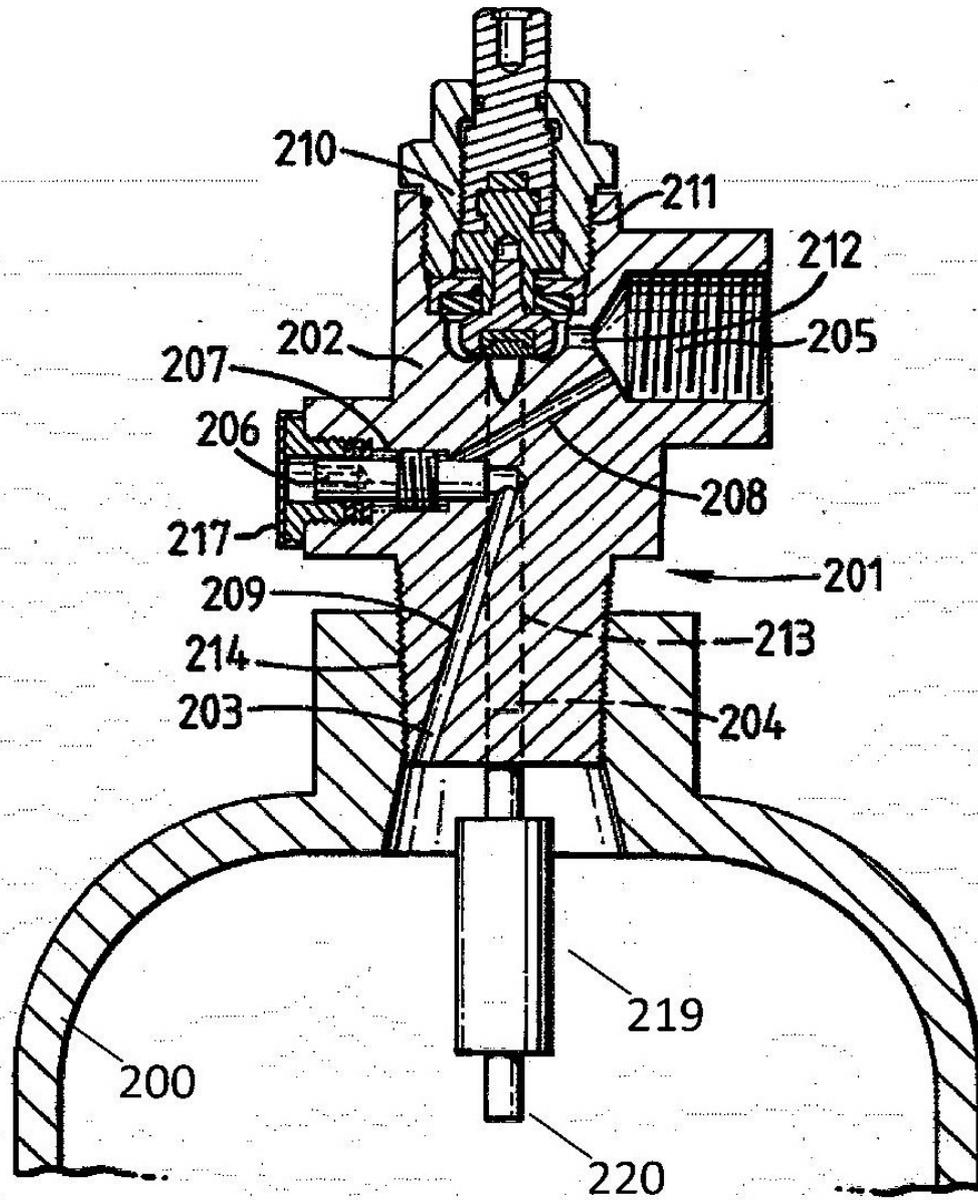


Figura 1

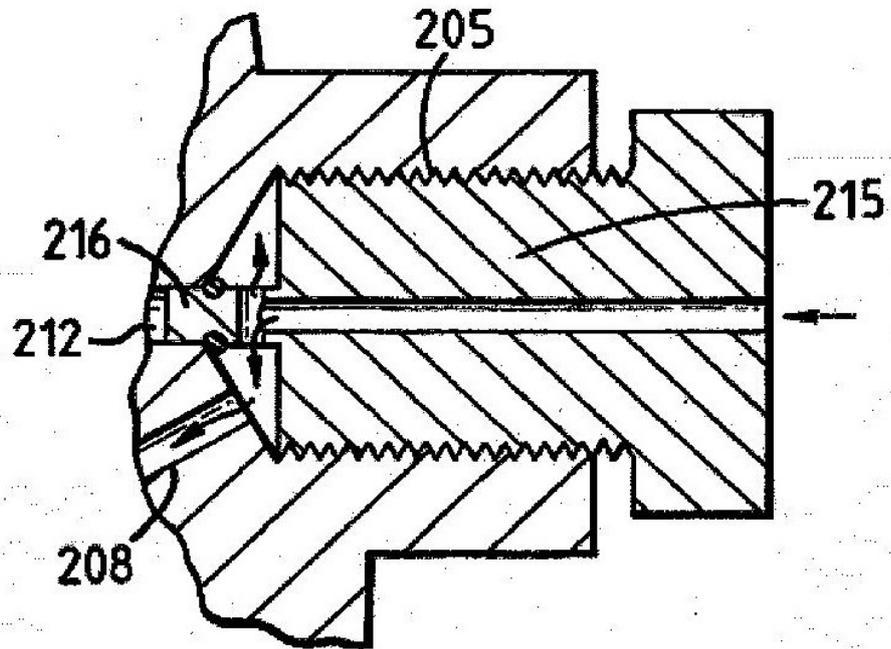


Figura 2

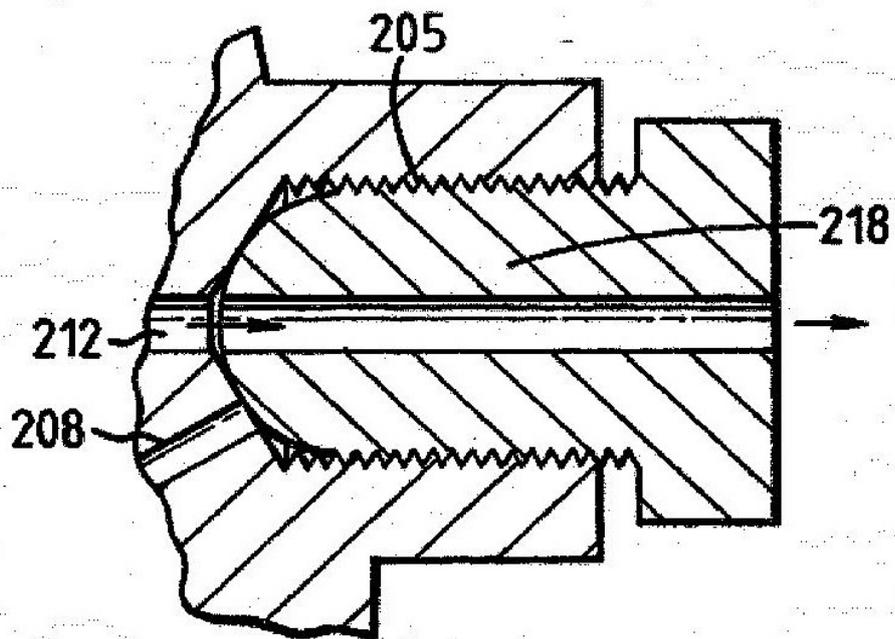


Figura 3