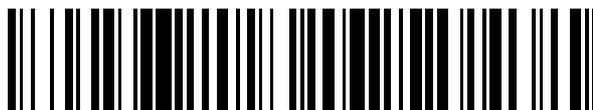


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 124**

51 Int. Cl.:

C01C 1/02 (2006.01)

C01B 21/04 (2006.01)

C01B 3/02 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2013 PCT/PL2013/000075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13184012**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2013 E 13734868 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2858949**

54 Título: **Método para la purificación de amoníaco, mezclas de nitrógeno e hidrógeno, o nitrógeno, hidrógeno y amoníaco**

30 Prioridad:

08.06.2012 PL 39946612

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

03.05.2018

73 Titular/es:

POLITECHNIKA WARSZAWSKA (50.0%)

PI. Politechniki 1

00-661 Warszawa, PL y

MACULEWICZ, SLAWOMIR ANDRZEJ (50.0%)

72 Inventor/es:

MACULEWICZ, SLAWOMIR, ANDRZEJ;

RARÓG-PILECKA, WIOLETTA;

PODSIADLO, SLAWOMIR y

LENKIEWICZ, DARIUSZ

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 666 124 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 para la purificación de amoníaco, mezclas de nitrógeno e hidrógeno, o nitrógeno, hidrógeno y amoníaco

5 La invención se refiere a un método para la purificación de amoníaco, mezclas de nitrógeno e hidrógeno, o nitrógeno, hidrógeno y amoníaco hasta alta pureza.

10 En las últimas décadas, algunos estudios científicos han dado como resultado muchos descubrimientos en el campo de la electrónica referentes a la aplicación de nuevos materiales. Los nitruros de aluminio, galio e indio son un grupo especialmente atractivo de compuestos químicos para su uso en nuevas tecnologías electrónicas. En los procedimientos de síntesis de dichos nitruros, se usa amoníaco con una pureza particularmente alta, menos de 0,1 ppm de impurezas. Por otro lado, surge la necesidad de purificación de la corriente de gas de síntesis (hidrógeno y nitrógeno) en la síntesis de amoníaco, en la que se usan catalizadores con mayor eficacia que la del catalizador de hierro convencional. Tales catalizadores son mucho más sensibles a las impurezas presentes en la corriente de gas de síntesis.

La pureza del amoníaco está relacionada tanto con la pureza del gas de síntesis usado para la producción de amoníaco como con los métodos de purificación del amoníaco en bruto.

20 Se conocen métodos para obtener un gas de síntesis con una pureza adecuada (mezcla de H_2 y N_2) y se describen en muchas fuentes bibliográficas [W. Bobrownicki, S. Pawlikowski, "Technologia związków azotowych", WNT, Varsovia 1974; Information materials of Kellogg Brown & Root, <http://www.kbr.com>, con fecha del 15.05.2012]. Se lleva a cabo la purificación final del gas recién obtenido a partir de vapor de agua y óxidos de carbono mediante adsorción sobre tamices moleculares o lavado del gas con una corriente de amoníaco líquido o nitrógeno líquido. La pureza de estas corrientes de gases es suficiente para obtener amoníaco técnico a gran escala comercial, pero completamente insatisfactoria para la aplicación del NH_3 obtenido en electrónica. Para este tipo de aplicación, es necesario retirar impurezas tales como $H_2O(g)$, CO_x , CH_4 , O_2 y Ar del amoníaco.

30 Con el fin de purificar amoníaco hasta alta pureza, se usan dos métodos básicos. El más antiguo consiste en hacer pasar amoníaco gaseoso que contiene 80 ppm de impurezas a presión atmosférica a través de amoníaco líquido con sodio metálico disuelto. Después de la purificación, el NH_3 contiene 0,6 ppm de impurezas en forma de compuestos que contienen oxígeno [documento US4075306]. El otro método para obtener amoníaco de alta pureza consiste en la destilación fraccionada de amoníaco líquido a una presión de 2 - 30 MPa. Se purificó amoníaco con una pureza del 99,99% hasta un nivel de 10 ppm de impurezas [documento US7001490]. La destilación de amoníaco líquido puede estar precedida por etapas de retirada de hidrocarburos y agua mediante adsorción. El procedimiento de adsorción se lleva a cabo usando un lecho conocido, por ejemplo carbón activado granulado para la retirada de hidrocarburos y sulfato(VI) de calcio para la retirada de agua. Se conoce un procedimiento de este tipo a partir de la descripción de patente del documento US7297181, según la cual se obtuvo amoníaco con una pureza del 99,9995%.

40 A partir de la solicitud internacional n.º WO02/45846 se conoce un procedimiento para la purificación de gases de hidruro como amoníaco haciendo uso de alúmina activada. Puede modificarse la alúmina activada con un metal del grupo la o lla o puede estar sin modificar. Se describe la retirada de agua de una corriente de amoníaco mediante carbono o un metal reducido en el documento US2005/120877 en combinación con un desecante, como un óxido de metal individual o mixto. Se aplican los metales sobre el soporte de carbono como sales de metal y se activan mediante tratamiento térmico en un gas reductor.

50 El uso de sodio metálico en el primer método prácticamente impide su aplicación en el campo de la electrónica, porque el sodio es un elemento considerado excepcionalmente desaconsejable en materiales semiconductores. En los dos siguientes métodos, se usa un procedimiento de destilación, que requiere equipos complejos y el uso de una cantidad significativa de energía. El procedimiento descrito en la publicación US2005/120877 se lleva a cabo a un flujo del orden de $15 \text{ dm}^3/\text{h}$.

55 El objetivo de la invención era proporcionar un método que permitiese obtener amoníaco de alta pureza, tecnológicamente conveniente a gran escala, y que permita la purificación eficaz tanto de gas de síntesis como de amoníaco impuro.

60 El método para la purificación de amoníaco, mezclas de nitrógeno e hidrógeno, o nitrógeno, hidrógeno y amoníaco, según la invención, es un procedimiento en múltiples etapas, que consiste en las siguientes etapas:

a) se hace pasar amoníaco o una mezcla de gases a una presión de desde 0,1 hasta 25 MPa a través de una columna rellena con óxido de aluminio con un área específica no menor de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, a temperatura ambiente, con el fin de retener residuos de aceite;

65 b) se hace pasar entonces el amoníaco o la mezcla de gases a través de una columna rellena con CaO , $NaOH$, KOH o una masa fundida de $NaOH/KOH$, por separado o en una mezcla, a de 20 a 70°C y a una presión de desde 0,1

hasta 25 MPa, con el fin de retener de manera preliminar vapor de agua;

5 c) a continuación, se hace pasar el amoníaco o la mezcla de gases a 170-425°C a través de una columna rellena con carbón activado que tiene un área específica de 100 - 3000 m²/g con nitratos (V) o nitratos (III) de sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario o cerio depositados sobre su superficie, por separado o en una mezcla, y se activa antes de su uso con una corriente de un gas inerte o hidrógeno, o una mezcla de los mismos, con una presión de 0,1-25 MPa y a 250-700°C, con el fin de retirar la gran mayoría de oxígeno contenido en los compuestos que no se retiraron antes (principalmente H₂O y CO);

10 llevándose a cabo las etapas mencionadas anteriormente en un procedimiento en serie a una velocidad de flujo de la corriente de gases en el intervalo de 100 dm³/h a 1000 m³/h.

15 En el caso en el que el método según la invención se usa para la purificación de amoníaco, se aplica adicionalmente una etapa preliminar de retirada de metano desde arriba del amoníaco líquido mediante retirada del gas desde arriba del líquido en la cantidad de 1 - 100 dm³/h.

En las etapas a) y b), se introduce en las columnas amoníaco, preferiblemente descomprimido hasta una presión de desde 0,1 hasta 0,8 MPa.

20 Durante el ciclo de purificación, en la etapa c), se hace pasar la mezcla de gases a través de una columna, preferiblemente a una presión de desde 0,1 hasta 25 MPa, mientras que se hace pasar el amoníaco a través de una columna preferiblemente a una presión de desde 0,1 hasta 0,8 MPa.

25 El relleno de la columna de la etapa a) puede regenerarse mediante la exclusión de la columna del flujo y haciendo pasar una corriente de un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) o hidrógeno o una mezcla de estos gases a través de la misma a 200 - 700°C. El relleno de la columna de la etapa c) puede regenerarse mediante la exclusión de la columna del flujo y haciendo pasar una corriente de un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) o hidrógeno o una mezcla de estos gases a través de la misma a 250-700°C.

30 El amplio intervalo de temperatura de funcionamiento de la columna en la etapa (c) es una característica importante de la invención, y esto distingue la invención de procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica. La secuencia de etapas del método, según la invención, y las condiciones para la realización de las etapas individuales, incluyendo el intervalo de temperatura indicado para la etapa (c), permite que se mantenga el flujo de la corriente de gases a lo largo de todo el procedimiento en un intervalo de desde 100 dm³/h hasta 1000 m³/h. La solución según la invención permite obtener amoníaco o mezclas de nitrógeno e hidrógeno, o nitrógeno, hidrógeno y amoníaco, con una pureza del 99,9999% usando un aparato tecnológico con una construcción sencilla y usando simultáneamente sustancias químicas fácilmente disponibles.

40 El método según la invención se presenta más detalladamente en realizaciones. En todos los ejemplos, se evaluaron las medidas de pureza de amoníaco midiendo el punto de rocío del gas.

Se muestran esquemáticamente conjuntos de columnas para la realización del método según la invención en las realizaciones de las figuras 1 y 2.

45 Ejemplo 1

Se muestra el sistema usado en la figura 1. Se purificó amoníaco líquido técnico con una pureza del 99,98% en peso. Se extrajo el gas a una velocidad de 30 dm³/h desde arriba del NH₃ líquido en un tanque (1) intermedio con una capacidad de 1000 dm³. Se dirigió a descompresión amoníaco líquido desde este tanque (2) y luego, a una presión de 0,5 MPa, se hizo pasar a través de una columna (3) rellena con óxido de aluminio que tenía un área específica de 90 m²/g. A la misma presión, se dirigió la corriente de amoníaco hasta una columna (4) rellena con CaO. El amoníaco secado inicialmente de esta manera fluyó a través de una columna (5) con un lecho de carbono que tenía un área específica de 500 m²/g, se saturó con una mezcla de nitratos(V) de magnesio y calcio, que se secó y calentó a 300°C en una corriente de una mezcla de hidrógeno-nitrógeno con una razón molar de 3:1. En el procedimiento, se obtuvo una corriente de amoníaco con una velocidad de flujo de 500 dm³/h que contenía menos de 1 ppm de impurezas.

Ejemplo 2

60 Se muestra el sistema usado en la figura 2. Se purificó una mezcla de nitrógeno e hidrógeno (con una razón molar de 1:3) que contenía 150 ppm de impurezas. Se hizo pasar una corriente de gases a una presión de 7,5 MPa a través de una columna (1) rellena con óxido de aluminio que tenía un área específica de 150 m²/g. A la misma presión, se dirigió la corriente de gases hasta una columna (2) rellena con CaO. Los gases secados inicialmente de esta manera fluyeron a 290°C a través de una columna (3) con un lecho de carbono que tenía un área específica de 800 m²/g, se saturaron con nitrato (V) de calcio, que se secó y calentó a 400°C en una corriente de nitrógeno. En el procedimiento, se obtuvo una corriente de gases con una velocidad de flujo de 300 dm³/min que contenía menos de

0,5 ppm de impurezas.

Ejemplo 3

- 5 Se muestra el sistema usado en la figura 2. Se purificó una mezcla gaseosa de nitrógeno e hidrógeno (con una razón molar de 1:3) que contenía un 5% adicional en volumen de amoníaco. El nivel de impurezas en la mezcla era de 100 ppm. Se hizo pasar una corriente de gases a una presión de 6 MPa a través de una columna (1) rellena con óxido de aluminio que tenía un área específica de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. A la misma presión, se dirigió la corriente de gases hasta una columna (2) rellena con CaO. Los gases secados inicialmente de esta manera fluyeron a través de una
- 10 columna (3) con un lecho de carbono que tenía un área específica de $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, se saturó con nitrato(V) de calcio, que se secó y calentó a 250°C en una corriente de mezcla de hidrógeno y nitrógeno con una razón molar de 1:3. En el procedimiento, se obtuvo una corriente de gases con una velocidad de flujo de $200 \text{ dm}^3/\text{min}$ y una composición igual que la introducida que contenía menos de 0,5 ppm de impurezas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la purificación de amoníaco o mezclas de nitrógeno e hidrógeno, o nitrógeno, hidrógeno y amoníaco, usando una etapa de retirada de hidrocarburos y agua mediante adsorción, caracterizado porque:
- 10 a) se hace pasar amoníaco o una mezcla de gases a una presión de desde 0,1 hasta 25 MPa a través de una columna rellena con óxido de aluminio con un área de superficie específica de no menos de 50 m²/g,
- 15 b) se hace pasar el amoníaco o la mezcla de gases a través de una columna rellena con CaO, NaOH, KOH o una masa fundida de NaOH/KOH, por separado o en una mezcla, a de 20 a 70°C y a una presión de desde 0,1 hasta 25 MPa,
- 20 c) a continuación, se hace pasar el amoníaco o la mezcla de gases a 170-425°C a través de una columna rellena con carbón activado que tiene un área específica de 100 - 3000 m²/g con nitratos(V) o nitratos(III) de sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario o cerio depositados sobre su superficie por separado o en una mezcla, y se activa antes de su uso con una corriente de un gas inerte o hidrógeno, o su mezcla, con una presión de 0,1 - 25 MPa y a 250-700°C,
- llevándose a cabo las etapas mencionadas anteriormente en un procedimiento en serie a una velocidad de flujo de la corriente de gases en el intervalo de 100 dm³/h a 1000 m³/h.
- 25 2. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque para la purificación de amoníaco, se aplica adicionalmente una etapa preliminar de retirada de metano desde arriba del amoníaco líquido mediante retirada del gas desde arriba del líquido en la cantidad de 1-100 dm³/h.
- 30 3. Método, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en las etapas a) y b), se introduce en las columnas amoníaco a una presión de desde 0,1 hasta 0,8 MPa.
- 35 4. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa c), se hace pasar la mezcla de gases a través de una columna a una presión de desde 0,1 hasta 25 MPa.
5. Método, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la etapa c), se hace pasar amoníaco a través de una columna a una presión de desde 0,1 hasta 0,8 MPa.
- 40 6. Método, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se regenera el relleno de la columna de la etapa a) haciendo pasar una corriente de un gas inerte o hidrógeno o una mezcla de estos gases a través del mismo a 200-700°C.
7. Método, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se regenera el relleno de la columna de la etapa c) haciendo pasar una corriente de un gas inerte o hidrógeno o una mezcla de estos gases a través del mismo a 250-700°C.

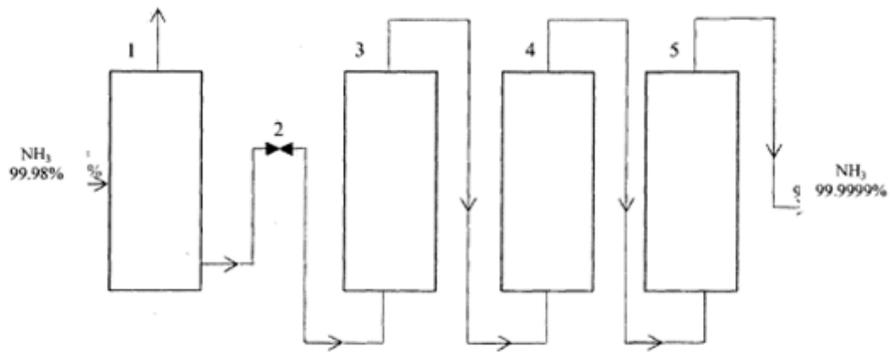


Fig. 1. Diagrama de bloques del sistema según el ejemplo 1

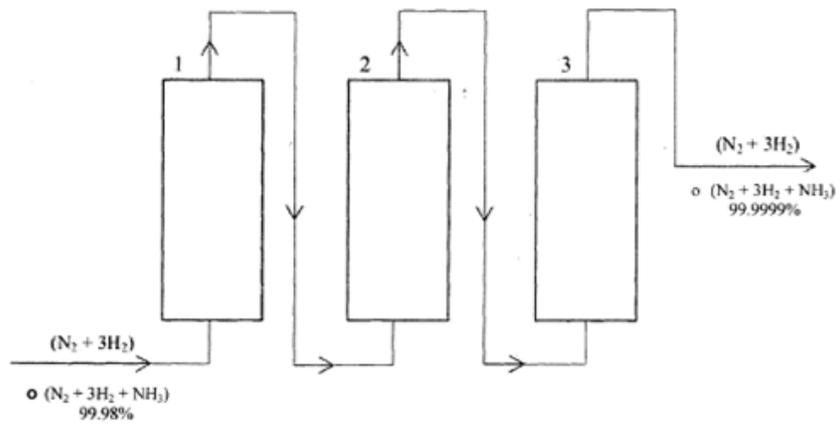


Fig. 2. Diagrama de bloques del sistema según los ejemplos 2 y 3