

Wirtschaftspatent

Ereilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461 - (11)

1592 59 A3

Int.Cl.³ 3(51) C 01 C 1/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 01 C/ 2162 43

(22) 16.10.79

(45) 02.03.83

- (71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA 3; DD;
(72) RENKER, WOLFGANG, DR.; FUCHS, WILFRIED, DR. DIPL.-CHEM.; WEBER, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", FOIP, 4220 LEUNA 3

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHREINEN AMMONIAKS

(57) Das Verfahren zur Herstellung hochreinen Ammoniaks gestattet ausgehend von Ammoniak mit technischer Reinheit die Gewinnung eines mindestens 99,999% NH_3 enthaltenden Produktes, wie es für verschiedene Spezialzwecke, vor allem auf dem Gebiet der Mikroelektronik, benötigt wird und welches die Anwendung von Vakuum und Kristallisationsprozessen vermeidet. Erfindungsgemäß werden dabei aus einem Ammoniakgasstrom zunächst höhere Kohlenwasserstoffe und danach Wasserdampf entfernt. Anschließend wird ein Teilstrom bei einem Druck zwischen 0,15 und 0,4 MPa kondensiert und von dem Ammoniakgasstrom abgetrennt.
Fig. 2

-1-

216243

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 22. 01. 1982

LP 7979

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung hochreinen Ammoniaks

Anwendungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, welches ausgehend von großtechnisch erzeugtem Ammoniak die Gewinnung eines mindestens 99,999 % NH_3 enthaltenden Produktes gestattet, wie es für verschiedene Spezialzwecke, vor allem auf dem Gebiet der Mikroelektronik, benötigt wird. Für diese Zwecke ist die Reinheit des nach den üblichen Verfahren großtechnisch hergestellten Ammoniaks nicht ausreichend, wobei sich besonders der relativ hohe Gehalt an Wasser (etwa 0,1 Gew.-%) und der Gehalt an Kohlenwasserstoffen störend bemerkbar machen.

Das der Erfindung zugrundeliegende Verfahren soll in erster Linie in unmittelbarer Verbindung mit einer großtechnischen Anlage zur Erzeugung von Ammoniak zur Anwendung kommen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung hochreinen Ammoniaks ist an sich bekannt. So wird im Urheberschein der UdSSR Nr. 544 207 ein Verfahren zur weitgehenden Reinigung von Ammoniak beschrieben, welches auf der Kristallisation von ursprünglich in flüssiger Form vorliegendem Ammoniak bei Temperaturen bis zu -120°C beruht. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht vor allem darin, daß es wegen der bei sehr tiefer Temperatur ablaufenden Kristallisationsprozesse technisch nur schwer zu handhaben ist, wegen der vielfachen Phasenumwandlungen mit einem relativ hohen apparativen Aufwand verbunden ist und ein spezielles, den tiefen Temperaturen angepaßtes Kältemittel benötigt. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß es unter Vakuum arbeitet, wodurch die Gefahr des Eindringens von Fremdgasen infolge von Undichtigkeiten besteht.

Die Reinigung von Gasen mittels Aktivkohle oder Zeolithen ist aus einer Vielzahl von Literaturstellen bekannt, die aber sämtlich die Reinigung permanenter Gase oder von Kohlenwasserstoffen betreffen, nicht aber die polarer Gase, wie beispielsweise Ammoniak. Das Verhalten von Ammoniak gegenüber Aktivkohle und Zeolithen mit dem Ziel seiner Reinigung ist also aus der Literatur nicht zu entnehmen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Herstellung von hochreinem Ammoniak in technisch leicht handhabbarer Weise speziell in Kopplung mit einer großtechnischen Anlage zur Erzeugung von Ammoniak zu ermöglichen und den apparativen Aufwand möglichst niedrig zu halten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das ohne die Anwendung sehr tiefer Temperaturen und ohne spezielle Kältemittel bei Anwendung von Druck statt Vakuum die Herstellung hochreinen Ammoniaks ermöglicht.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung hochreinen Ammoniaks mit einem Ammoniakgehalt von mindestens 99,999 %, wobei erfindungsgemäß aus einem die Reinheit technischen Ammoniaks besitzenden Gasstrom zunächst die höheren Kohlenwasserstoffe durch an sich bekannte Adsorption an Aktivkohle und danach der Wasserdampf durch an sich bekannte Adsorption an einem geeigneten Zeolithen des Typs A entfernt werden und anschließend zur Abtrennung der tiefsiedenden Verunreinigungen, wie Wasserdampf, Stickstoff, Methan, Äthan, Argon, Kohlenmonoxid und Sauerstoff, bei einem Druck zwischen 0,15 und 0,4 MPa ein Teilstrom des Ammoniaks kondensiert wird.

Die Größe des zu kondensierenden Teilstromes wird dabei so bemessen, daß sich der Anteil der genannten Gase im Gasstrom während des Kondensationsvorganges nicht wesentlich erhöht. Er ist so zu wählen, daß er weniger als 50 % des Gesamtstromes beträgt.

Es konnte festgestellt werden, daß sich unter derartigen Kondensationsbedingungen der Gehalt an tiefsiedenden, permanenten Gasen im Ammoniak um zwei Zehnerpotenzen senken läßt. Die Entfernung der permanenten Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Argon, Kohlenmonoxid und Sauerstoff erfolgt also erfindungsgemäß dadurch, daß aus dem Gasstrom ein Teilstrom des Ammoniaks bei möglichst niedrigem, aber über dem Atmosphärendruck liegendem Druck kondensiert und vom Gasstrom abgetrennt wird, während der nicht kondensierte Teil des Ammoniaks mit der überwiegenden Menge der permanenten Gase aus dem System abgezogen wird. Zweckmäßig ist es, den Kondensationsdruck so zu wählen, daß man als Kühlmedium verdampfendes Ammoniak einsetzen kann. Da dessen Druck dann zwangsläufig unter dem Druck des zu reinigenden Ammoniakgasstromes liegen muß, wird in diesem Fall mit Sicherheit vermieden, daß das kondensierte hochreine Ammoniak bei Vorhandensein von Undichtigkeiten durch das Kühlmedium verunreinigt wird.

Die Kondensation eines Teilstroms des Ammoniaks soll bewirken, daß infolge des damit verbundenen ständigen Abzuges des Rest-

stromes der nichtkondensierten Gase der Partialdruck der einzelnen permanenten Gase extrem niedrig gehalten wird, wodurch wiederum die Tendenz dieser Gase, sich im flüssigen Ammoniak physikalisch zu lösen, verringert wird.

Unter bestimmten Bedingungen, beispielsweise im Falle eines stark mit tiefsiedenden, permanenten Gasen verunreinigten Ausgangsproduktes, empfiehlt es sich, bereits vor der adsorptiven Entfernung der höheren Kohlenwasserstoffe und des Wasserdampfes einen Teilstrom zur Abtrennung der tiefsiedenden permanenten Gase zu kondensieren und anschließend wieder zu verdampfen. Wegen der auf diese Weise erzielten Vorabtrennung der tiefsiedenden permanenten Gase ist der im wiederverdampften Kondensationsprodukt noch vorhandene Anteil dieser Gase so gering, daß die nachfolgenden Verfahrensstufen bei einem höheren Druck ablaufen können.

Günstig gestaltet sich das Verfahren, wenn das als Ausgangsgas dienende gasförmige Ammoniak einem mit verdampfendem Ammoniak betriebenen Kühlsystem, vorzugsweise dem Synthesegaskühler einer Ammoniaksyntheseanlage, entnommen wird.

Da bei dem der Erfindung zugrundeliegenden Verfahren die Komponenten des Ausgangsgases nur in der gasförmigen und flüssigen Phase auftreten, kann das Verfahren weitgehend kontinuierlich gestaltet werden und ist somit leicht handhabbar.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht im Falle der Kopplung mit einer Ammoniaksyntheseanlage darin, daß die weitere Behandlung des nicht zu hochreinem Ammoniak aufgearbeiteten Ammoniakgasstromes ohne zusätzlichen apparativen Aufwand erfolgen kann.

Der nicht kondensierte Teilgasstrom kann zur weiteren Verarbeitung in eine Ammoniak verarbeitende Anlage geleitet werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen und den dazugehörigen Zeichnungen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Ein unter einem Druck von 0,2 MPa stehender Gasstrom, der neben NH_3 noch 0,1 Gew.-% H_2O , Spuren von Kohlenwasserstoffen sowie etwa 500 ppm sonstige Fremdgase enthält, gelangt in den mit Aktivkohle gefüllten Adsorber 1. Dort werden die Kohlenwasserstoffspuren zurückgehalten.

Das nunmehr kohlenwasserstofffreie Gas gelangt anschließend in den mit Molsieb 5 A gefüllten Adsorber 2, der das im Gas vorhandene H_2O bis auf einen Restgehalt von etwa 1 ppm aufnimmt.

Das dem Adsorber nachgeschaltete Filter 3 verhindert, daß Abrieb des Molsiebes in den Kühler 4 hineingetragen wird. In den Kühler 4 gelangt somit ein Gasstrom, der außer etwa 1 ppm H_2O nur noch etwa 500 ppm sonstige Fremdgase, wie Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Äthan, Argon, Kohlenmonoxid und Sauerstoff, enthält. Im Kühler wird dem Gasstrom durch indirekte Kühlung mit verdampfendem Ammoniak, welches über das Ventil 5 in den Kühler gelangt, soviel Wärme entzogen, daß 50 % des in den Kühler eintretenden gasförmigen Ammoniaks verflüssigt werden. Die Kondensationstemperatur beträgt dabei entsprechend dem Betriebsdruck von 0,2 MPa etwa -20°C . Das Kühl- NH_3 verdampft bei 0,14 MPa, was einer Temperatur von -27°C entspricht.

Unter den beschriebenen Bedingungen wurde ein Fremdgasgehalt von weniger als 5 ppm im kondensierten Ammoniak festgestellt.

Das auf diese Weise erzeugte hochreine Ammoniak gelangt zusammen mit dem nicht kondensierten Teil des Gasstromes in den Behälter 6, wo sich das Kondensat abscheidet und sammelt, während der Gasstrom über das Ventil 7 auf 0,14 MPa entspannt und nach Vereinigung mit dem aus dem Kühler 4 abziehenden gasförmigen Kühl- NH_3 weiterer Verwendung zugeführt wird.

Nachdem sich im Behälter 6 eine vorgegebene Menge hochreines flüssiges Ammoniak gesammelt hat, werden die Ventile 7 und 8 geschlossen, und die Heizung 9 wird eingeschaltet. Dadurch wird die Temperatur des Ammoniaks und damit der Druck im Behälter 6 erhöht. Der Heizvorgang wird abgebrochen, wenn ein Druck von 1,6 MPa erreicht worden ist. Sobald dies der Fall

ist, wird Ventil 10 geöffnet, und das im Behälter 6 befindliche hochreine Ammoniak wird auf Flaschen abgefüllt.

Beispiel 2

Die im 1. Beispiel beschriebene Verfahrensweise gewährleistet im Falle sehr hohen Gehaltes an tiefsiedenden, permanenten Komponenten im Ausgangsgas nicht mehr die Erreichung der geforderten Reinheit. Außerdem besitzt diese Verfahrensweise den Nachteil, daß die adsorptiv gereinigte Gasmenge wesentlich größer als die kondensierte Gasmenge ist. Es geht also ein großer Teil des bereits von hochsiedenden Bestandteilen befreiten NH_3 -Gases für die Gewinnung von hochreinem Ammoniak verloren. Für diesen Fall wird das Verfahren gemäß Fig. 2 durchgeführt.

Ein unter 0,2 MPa stehender NH_3 -Gasstrom gelangt in den Kühler 11, wo durch Wärmeabfuhr an über Ventil 12 eintretendes, bei 0,14 MPa verdampfendes Ammoniak ein Teilstrom des Ammoniaks bei -20°C kondensiert wird. Das Kondensat-Gasgemisch gelangt in den Behälter 13, wo sich das Kondensat abscheidet, sich mit dem bei der Verdampfung im Kühler 11 entstandenen NH_3 -Gas vereinigt und einer weiteren Verwendung zugeführt wird.

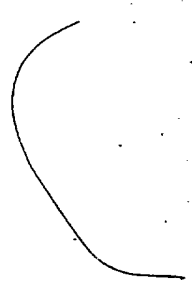
Sobald sich im Behälter 13 die vorgegebene, nunmehr weitgehend von Fremdgasen befreite Kondensatmenge gesammelt hat, werden die Ventile 14 und 15 geschlossen, während Ventil 16 geöffnet wird. Die Heizung 17 wird nun eingeschaltet, und bei geschlossenen Ventilen 14 und 15 wird das im Behälter 13 befindliche Kondensat bei einem Druck von etwa 1,0 MPa verdampft.

Der Dampf gelangt zunächst in den Adsorber 1, in dem Kohlenwasserstoffspuren zurückgehalten werden, und anschließend in den Adsorber 2, wo die Trocknung des Dampfes erfolgt. Das Filter 3 sorgt dafür, daß mit dem Dampfstrom kein Abrieb des Molsiebes in den Kühler 4 gelangt.

Im Kühler 4 wird der überwiegende Teil der NH_3 -Dampfmenge kondensiert. Das Kondensat-Dampf-Gemisch wird anschließend in den Behälter 6 geleitet, aus dem durch Öffnen des Ventils 18

das kondensierte Produkt, welches nunmehr die Qualitätsparameter von hochreinem Ammoniak besitzt, zur Abfüllung entnommen werden kann.

Über das Ventil 19 kann dem Sammelbehälter eine kleine Dampfmenge entnommen werden, mit der noch vorhandene Fremdgase abgeführt werden.



Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung hochreinen Ammoniaks mit einem Ammoniakgehalt von mindestens 99,999 %, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem die Reinheit technischen Ammoniaks besitzenden Gasstrom zunächst die höheren Kohlenwasserstoffe durch an sich bekannte Adsorption an Aktivkohle und danach der Wasserdampf durch an sich bekannte Adsorption an einem geeigneten Zeolithen des Typs A entfernt werden und anschließend zur Abtrennung der tiefsiedenden Verunreinigungen, wie Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Äthan, Argon, Kohlenmonoxid und Sauerstoff, bei einem Druck zwischen 0,15 und 0,4 MPa ein Teilstrom des Ammoniaks kondensiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilstrom des kondensierten Ammoniaks weniger als 50 % des Gesamtstromes beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation des gasförmigen Ammoniaks durch Verdampfung flüssigen Ammoniaks vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bereits vor der adsorptiven Entfernung der höheren Kohlenwasserstoffe und des Wasserdampfes ein Teilstrom zur Abtrennung von tiefsiedenden Gasen kondensiert und anschließend wieder verdampft wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das als Ausgangsgas dienende gasförmige Ammoniak einem mit verdampfendem Ammoniak betriebenen Kühlsystem, vorzugsweise dem Synthesegaskühler einer Ammoniaksynthesanlage, entnommen wird.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht kondensierte Teilgasstrom zur weiteren Verarbeitung in eine Ammoniak verarbeitende Anlage geleitet wird.

Hierzu gehören 2 Blatt Zeichnungen

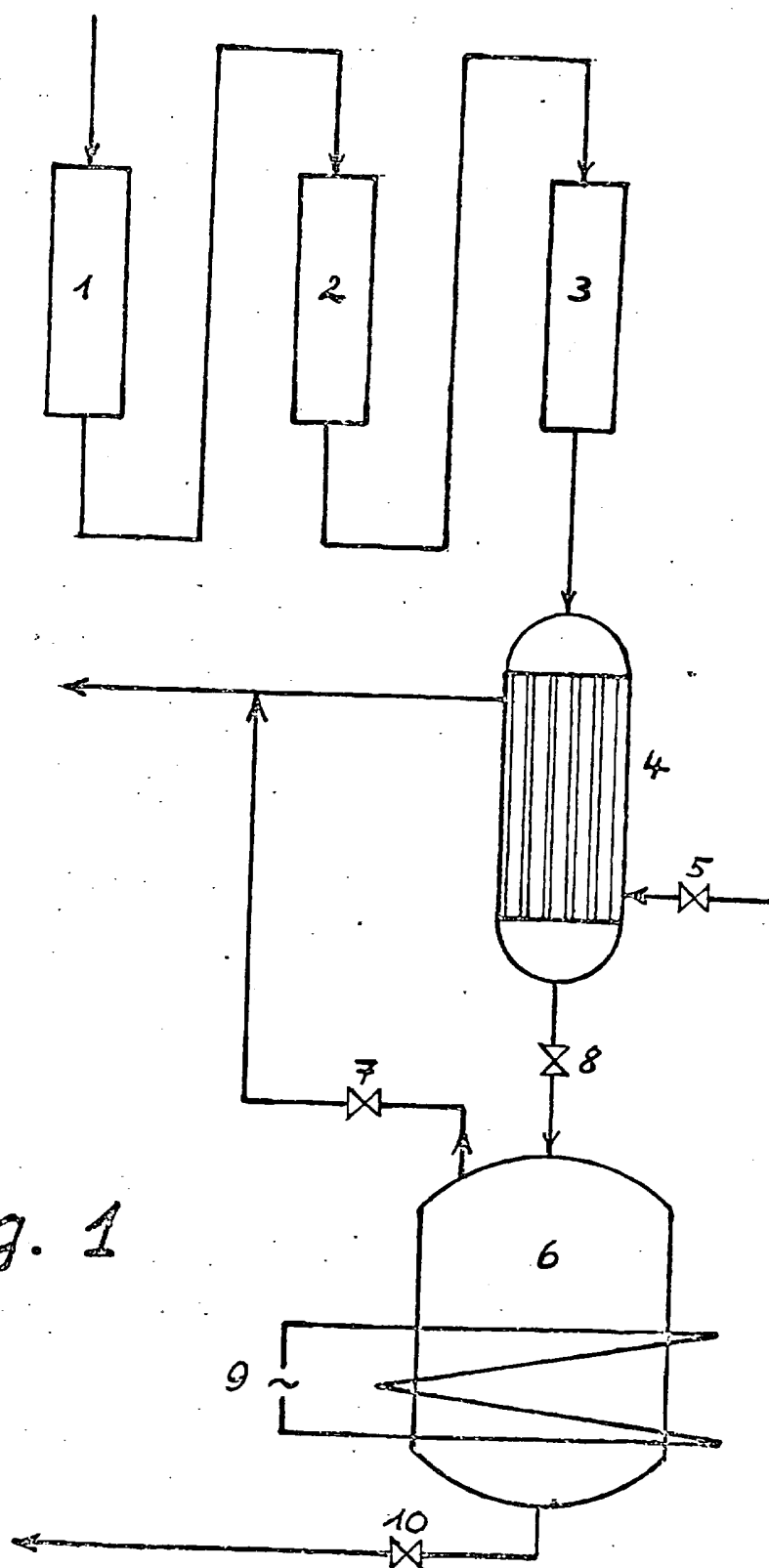


Fig. 1

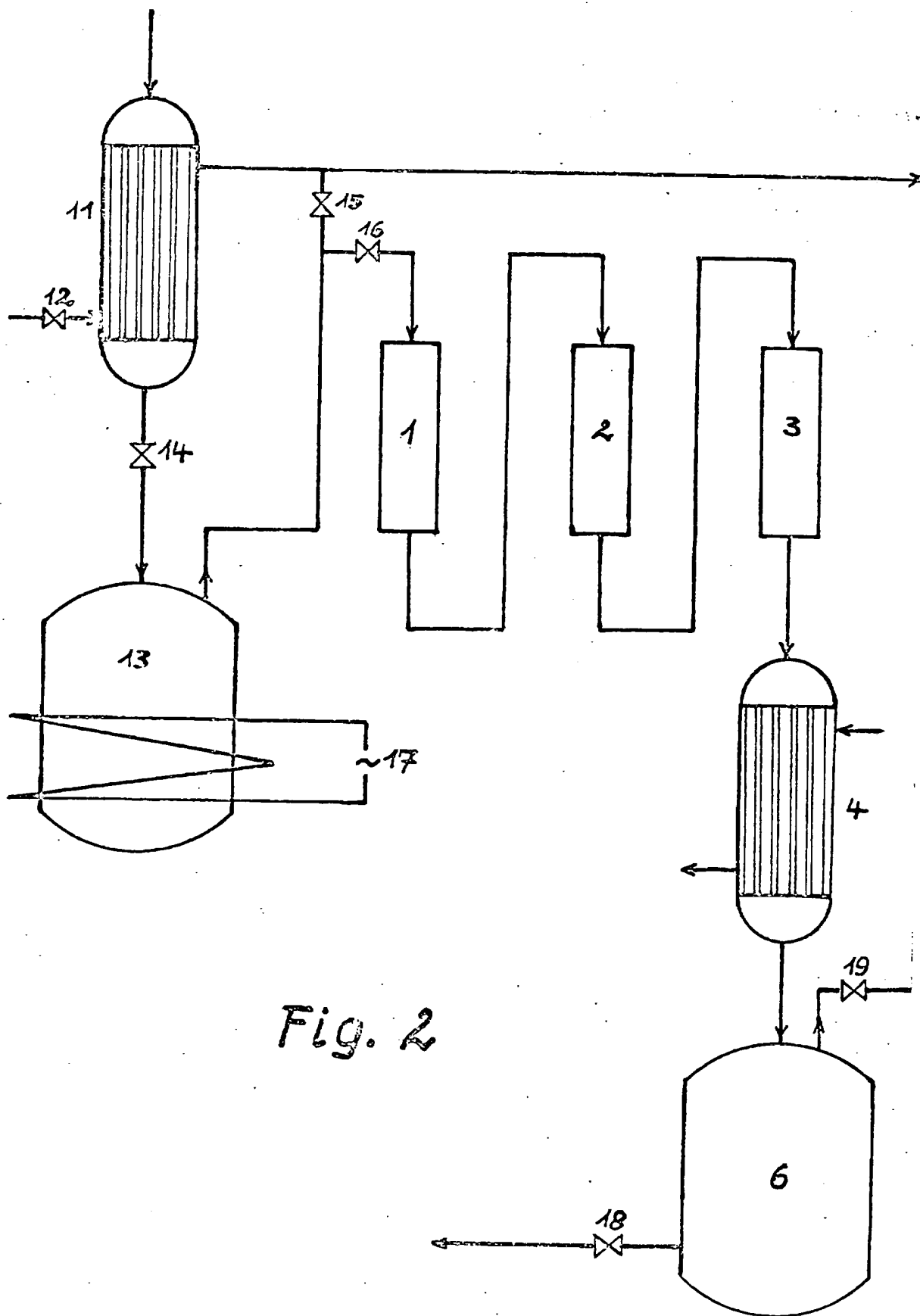


Fig. 2