

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410100649.7

[51] Int. Cl.

B01D 53/28 (2006.01)

C01C 1/02 (2006.01)

C01B 23/00 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/26 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年7月9日

[11] 授权公告号 CN 100400143C

[22] 申请日 2004.12.8

[21] 申请号 200410100649.7

[30] 优先权

[32] 2003.12.8 [33] US [31] 10/730505

[73] 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·L·姜 R·D·惠特利

吴定军 C·C·董 M·B·劳

[56] 参考文献

CN1080209A 1994.1.5

EP0521849B1 1996.1.17

CN1143538A 1997.2.26

US6241955B1 2001.6.5

审查员 王 静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

从氨中除去水的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过氢化物气体与干燥剂在有效除去水的条件下接触而从氢化物气体且特别是氨中除去水的方法的改进。使用包含至少一种第1族的金属氧化物和至少一种第2族的金属氧化物的金属氧化物的混合物作为干燥剂，该方法有效地将氢化物气体中的水含量减少到痕量级。

1、从氨或惰性气体中除去水的方法，包括将所述氨或惰性气体的气流与有效量的干燥剂在有效吸附所述水分的条件下接触以吸附所述的水，对该方法的改进包括：

利用包含至少一种第1族的碱金属氧化物，其选自钠、钾、锂和铯的氧化物，和至少一种第2族的碱土金属氧化物，其选自钙、镁、锶和钡的氧化物的金属氧化物的混合物作为干燥剂，

其中所述金属氧化物从金属盐活化而成，即在200-600℃的温度下在流动氧化性气体中从所述金属盐分解成金属氧化物。

2、权利要求1的方法，其中金属氧化物的混合物分散在多孔载体上。

3、权利要求2的方法，其中多孔载体的表面积至少为100m²/g。

4、权利要求3的方法，其中载体是氧化铝。

5、权利要求2的方法，其中金属氧化物的混合物选自K₂O/MgO和Cs₂O/MgO。

6、权利要求2的方法，其中第1族的碱金属氧化物与第2族的碱土金属氧化物的摩尔比为0.1-10。

7、权利要求6的方法，其中第1族的碱金属氧化物与第2族的碱土金属氧化物的摩尔比为0.3-5。

8、权利要求7的方法，其中金属氧化物混合物的装载量占载体和金属氧化物混合物结合重量的10-90%。

9、权利要求7的方法，其中金属氧化物混合物的装载量占载体和金属氧化物混合物结合重量的30-40%。

10、从氨中除去水的方法，包括将所述氨气流与有效量的干燥剂在有效吸附所述水分的条件下接触以吸附所述的水，对从所述氨中除去水方法的改进，其中所述水的含量不超过500ppm，包括：

利用包含至少一种第1族的碱金属氧化物，其选自钠、钾、锂和铯的氧化物，和至少一种第2族的碱土金属氧化物，其选自钙、镁、锶和钡的氧化物的金属氧化物的混合物作为干燥剂。

11、权利要求 10 的方法，其中金属氧化物的混合物分散在多孔载体上。

12、权利要求 11 的方法，其中第 1 族的碱金属氧化物与第 2 族的碱土金属氧化物的摩尔比为 0.1-10。

13、权利要求 12 的方法，其中金属氧化物的混合物选自 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{MgO}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{BaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ 和 $\text{Li}_2\text{O}/\text{BaO}$ 。

14、权利要求 13 的方法，其中金属氧化物的混合物选自 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$ 和 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{MgO}$ 。

从氨中除去水的方法

技术领域

本发明涉及一种对从氯化物气体，特别是氨和惰性气体中除去水的方法的改进。

背景技术

超高纯度氨(NH₃)被用于电子工业，用于集成电路(IC)和发光二极管(LED)的制造。水是主要的杂质之一，其必须被除去直至浓度为十亿分之(ppb)40 或更少。即使在氨制造工艺中可以实现这样低的水浓度，在随后的装运、处理或使用，仍可能造成污染。需要在线使用 (point - of - use) (用于散装物流) 或嵌入式 (built - in) (用于筒装物) 的纯化器，其包括干燥剂，以便确保水浓度在使用之前为 40 ppb 并且通常为更少的含量。

在现有技术中有许多物理和化学吸附方法，用于从氯化物气体例如氨和惰性气体中除去水以及其它含氧杂质。下面的专利和论文是所述现有技术的代表。

US 5,536,302 教导了通过由注入约 10 - 90 重量%的碱金属氧化物或碱土金属氧化物的多孔还原支持物组成的吸附剂来从惰性气体例如氮气和氧气除去痕量级氧的一种方法。所述氧化物由金属盐形成，例如，硝酸盐、乙酸盐、苯甲酸盐、乳酸盐，等等。所述金属包括铯、钠、钾和钡。

WO 97/06104 公开了一种通过由以 7:1 和 1:1 的重量比存在的金属铁和锰组成的吸气材料来从氨中除去氧的方法。通过与干燥材料接触，在所述除氧工艺的下流除去水分。干燥材料的例子包括氧化钡、氧化钙、氧化镉或 3A 沸石。

US 6,461,411 公开了一种用于从基质氯化物、惰性气体和非反应气体包括氨、磷和砷等中将微量杂质 (例如二氧化碳和水) 清除到 ppb 和 ppt (万亿分之一) 水平的方法，该方法通过在惰性气体下与由热活化的未改性有机氧化铝和热活化的改性无机氧化铝组成的活化气体净化剂相接触。改

性氧化铝是通过用 IA 或 IIA 族金属的碱性盐例如氧化物、氢氧化物、碳酸盐、乙酸盐或草酸盐来处理有机和无机氧化铝所形成的。

US 6,241,955 公开了一种从氢化物气体中除去气态污染物（例如，氧和水）的方法，该方法通过气流与大量高表面积 of 还原性金属氧化物接触，其中金属氧化物的氧化态低于其最高氧化态，但不低于其最低氧化态。虽然也可以使用钡、钙、铁、锂，钾，铯、钠、铷、钛，钨和钒的氧化物，但是优选例如锰或钼的氧化物。

JP 9-142833 公开了从氨中除去水的方法，该方法通过气体与含有 BaO 或含有 BaO 和 CaO 混合物（BaO 作为主要成分）的吸附剂接触，从而经过与金属氧化物的化学反应除去水。

EP 1,176,120 公开了从氨中将水以及其它杂质除至含量小于 0.1ppm 的方法，该方法通过氨与多孔载体上具有氧化锰和/或氧化镍作为活性成分的吸附剂接触，然后和沸石接触。吸附剂是通过在温度高于 5000℃（对于锰）和高达 3500℃（对于镍）的氨中还原金属氧化物制备的。氨可以进一步经过孔隙直径在 4-10 埃之间的合成沸石床来除去氧、二氧化碳和水分。

EP 0 484,301 B1 和 EP 0 470,936 B1 描述了从氨中除去氧以及其它杂质气体的方法，该方法通过使用由不同量的锆（Zr）、钒（V）和铁（Fe）组成的金属合金的氢化吸气剂，优选组成为 70% Zr、24.6% V 和 5.4% Fe。

US 6,110,258 和 US 6,395,070 公开了从气体，特别是酸性气体中除去水的方法，该方法是通过气体与二氧化硅和铝的比例在大约 10 以上的沸石接触。在沸石与气体接触之前先将沸石加热到温度 650℃ 以上。

US 4,983,363 描述了从各种气体，例如肟、膦和氨中除去水、氧以及其它杂质的装置，是通过与包括带有阴离子（对杂质有反应活性）的高表面积载体的清除剂接触。

U.S. 5,531,971 公开了通过与沉积在聚合的或大网络的聚合物载体上的热解金属净化剂接触来提纯气流例如氢气、氢化物气体和氨气的方法。热解金属选自元素周期表中的 IA 族。

通过沸石例如 A 和 X 的物理吸附同样广泛地用作除去水的方法。

这些物理吸附剂是有效的并且具有良好的惰性气体提纯能力。但是，它们的效率和从氨以及其它氢化物气体中除水的能力是不够的。因此，需要有效除去水的新的吸附剂。

发明内容

本发明涉及一种在从氢化物气体，特别是氨和惰性气体中除去水的方法中的改进，其是通过将氢化物气体或惰性气体与干燥剂在有效除去水的条件下接触。用于显著地将所述氢化物或惰性气体中的含水量降至痕量级的改进在于使用最大氧化态的至少一种第1族的金属氧化物和至少一种第2族的氧化物作为干燥剂。

通过实施本发明可以获得显著的优点，代表性的优点包括：

从氨以及其它氢化物气体中将水和二氧化碳清除至基本上不能检测的界限的能力，例如，减少到40ppb和更少；和

使用在极低水分压条件下对水具有很高亲合力、大容量和良好的水吸收动力学的清除剂的能力。

本发明的基础是，已经发现通过将气态氢化物或惰性气流经过含有至少一种碱金属氧化物和至少一种碱土金属氧化物的混合物的干燥吸附剂，可以将氢化物和惰性气体，特别是氨中的水清除到痕量级。在此使用的术语“痕量”是指大约40ppb或更少的水。如果残留痕量级的二氧化碳，这些二氧化碳也可以通过该干燥剂除去。这些吸附剂常常结合进在线使用纯化器和嵌入纯化器以依照要求除去杂质水。

典型地，氢化物气体和惰性气体释放到含水量百万分之500 (ppm)，通常是100ppm和更少的吸附剂体系中。在准备释放气体的起始方法中，通过低温方式或使用沸石吸附剂来降低含水量。许多应用，特别是在电子工业，要求氢化物气体的水含量在ppb级范围，例如，低于40ppb (检测极限) 并且越低越好。虽然很多干燥吸附剂可以将氢化物气体的含水量降至40ppb级和40ppb以下，但是这些干燥吸附剂常常在低水分压下没有足够的容量以适于在例如在线和大批纯化中应用。

应用于本发明的干燥吸附剂包含碱金属氧化物和碱土金属氧化物的混合物。碱金属氧化物可以包含氧化锂、氧化钠、氧化钾、氧化铯，和碱土金属氧化物可以包含氧化镁、氧化钙、氧化钡和氧化锶。根据需要可以包括与干燥剂结合的其它金属氧化物，包括氧化锰、氧化镍和氧化铁。

通过先用对应金属盐的水溶液或非水溶液浸渍载体，将包含作为干燥吸附剂的第1族和第2族的金属氧化物的混合金属氧化物负载到惰性载体上。合适的金属盐的例子是硝酸盐、草酸盐、苯甲酸盐、乳酸盐、酒石酸盐、乙酸盐、琥珀酸盐和甲酸盐。虽然优选水，但是其它溶剂也能用于溶解金属盐，这些溶剂包括甲醇、乙醇、丙酮或醚。使用本领域公知的方法可以完成用盐水溶液浸渍载体，例如，初期润湿、喷雾浸渍和热自发分散。

浸渍载体在某种意义上是实现基于载体和混合金属氧化物的总重，混合金属氧化物的重量负载占大约10至大约90%，优选30-40%（以重量计）的有效方法。使用载体允许增加对干燥剂的表面积和给予存在于气体中痕量级的水更好的接触。

浸渍后，在大约50℃至120℃将载体-盐复合物干燥大约2至16小时。然后，通过在流动气体中加热来活化干燥的浸渍载体，例如，在空气中，温度大约为200℃-600℃，典型地为400至550℃，将盐分解成对应的氧化物。活化期间流动氧化性气体的停留时间取决于活化温度，大约是0.5至30秒；优选10秒。通过保持复合材料在金属盐的分解温度或分解温度以上至少约1小时，来确保金属盐到氧化物的完全分解。如果各金属的完全氧化没有完成，还原态的金属可以与痕量级的氧反应，痕量级的氧可以存在于氢化物或惰性气体并产生杂质水。

混合金属氧化物的应用比例为每摩尔第2族的碱土金属氧化物对应0.1-10摩尔的第1族的碱金属氧化物。优选地，每摩尔碱土金属氧化物中的碱金属摩尔比为大约0.3-5。具体的碱金属/碱土金属氧化物组合如下： K_2O/MgO 、 K_2O/BaO 、 Na_2O/MgO 、 Na_2O/BaO 、 Cs_2O/MgO 、 Cs_2O/BaO 、 Li_2O/MgO 和 Li_2O/BaO 。

用于携带混合金属氧化物的载体是具有许多孔隙和表面积大约100

到大约 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的基质。载体的例子是二氧化钛、氧化铝、沸石。优选的载体是氧化铝。

氢化物或惰性气体的干燥通过气体经过氧化物浸渍载体来完成，优选在环境温度下（大约 20°C ）。压力从大约 1 到大约 10 个大气压；优选 5 个大气压。当干燥吸附剂被渗透时，更换干燥吸附剂，然后继续进行。

具体实施方式

提供下列实施例来举例说明本发明的各种实施方案，但并不意在限制本发明的范围。

一般步骤：

两种方法用于评价试验吸附剂效力。在平行方法中，一个床用试验吸附剂装填，另一床用商品吸附剂充满。依大小调整用商品吸附剂充满的床，以使其没有容量限制。将气流以相同的流速送入任一的床。试验床的痕量含水量通过相对充满商品吸附剂的床的痕量含水量进行测定。测定的含水量的差值表现出试验吸附剂去除水的效果。

第二种方法的特征在于为连续方法，其中首先将试验气体通过试验床，然后将来自试验床的处理气体通过充满商品吸附剂的床，并测定痕量含水量。这种连续方法虽然与第一种方法原理上相似，允许管道中有一些水分吸收解吸，但不是对第一种方法的直接比较。但是，这种方法被认为完全适用于比较。该方法用于比较用 BaO 单独作为单个金属氧化物除水。

具体的穿透试验方法和操作条件：

方法配置：通常进行试验运行来获得有关容量、吸附动力学等信息。试验床的大小为内径 0.85 厘米和长度 5 厘米。容器内空间填充满玻璃珠。各种吸附剂充满容器的量在表 1 中列出。用商品吸附剂填充的床的大小为直径 1.5 "和长 4.5 "。

进料： N_2 (7.5 体积%) 和 H_2O 含量为 200ppb (92.5 体积%) 的高纯度 NH_3 的混合物用作穿透试验的进料。 N_2 来自湿度发生器，混合物中的 H_2O 浓度相对稳定在 1.8ppm。

操作条件：水/氨混合物以 250 sccm 的流速经过试验床。在平行方

法中，混合物定期移动经过充满商品吸附剂的床以获得参照 H₂O 读数。实验在 84 psig 和环境温度（大约 25℃）下进行。

分析仪器：MKS FTIR 用于 H₂O 分析。其具有 40 ppb 的方法检测极限（MDL）。由于持续的下游体系干燥和环境温度波动，FTIR 的 H₂O 的读数在大约 50 ppb 变化。为减轻温度依赖性，以充满商品吸附剂的床的 H₂O 读数作为参照。

实施例 1

吸附剂样品的制备

合成几种吸附剂并测试它们经常规方法从 NH₃ 中除去水的效果。根据描述步骤制备以下吸附剂。

4A 分子筛（比较）：接收状态（as-received）的商品 4A 分子筛具有直径大约为 2 mm 和长度为 5 mm 的粒径。在穿透试验之前，将分子筛在手套箱（glove box）中研磨至 16-20 目。TGA 分析显示磨碎的吸附剂含有 0.3% 残留水。

5A 分子筛（比较）：通过在 400℃ 活化以常规方式制备 5A 分子筛样品。TGA 分析显示其含有 1.12% 残留水。活化后将材料在手套箱中研磨至 16-20 目。

BaO/Al₂O₃（比较）：通过将 76.4 g（~100 cc）AA300（Alcan 生产的 Al₂O₃）溶于 50 cc Ba(NO₂)₂ 溶液（每立方厘米 H₂O 含 0.3g Ba(NO₂)₂ · H₂O）制备 BaO/Al₂O₃ 样品。溶液混合均匀，然后倒出额外的溶液，吸附剂在室温下的防护罩中干燥过夜。然后将试验样品研磨至 16-20 目。1.050 g 磨碎的 Ba(NO₂)₂/Al₂O₃ 样品载入试验床。试验床用流速 1 slpm 的氮气净化。将试验床在 100℃ 加热 24 小时并在 300℃ 再加热 24 小时。BaO 填料估算为大约 0.5 mmole / g 试验吸附剂或 7 重量%。

MgO-K₂O/Al₂O₃：通过在 Al₂O₃ 上沉积乙酸镁四水合物（Mg(C₂H₃O₂)₂，ACS 级）和乙酸钾（K₂H₃O₂，ACS 级）的水溶液来制备 MgO-K₂O/Al₂O₃ 样品。干燥样品，然后将干燥的浸渍的 Al₂O₃ 研磨至 16-20 目。磨碎的材料在零级空气（zero air）（基本上不含水和二

氧化碳)中在 550℃ 煅烧 4 小时。样品具有 0.4 mmole/g 或 1.6 重量%的 MgO 填料和 1.0 mmole/g 或 9.1 重量%的 K₂O 填料的试验吸附剂。

实施例 2

试验吸附剂的评价

评价试验样品经所示常规步骤从氨中除去水的效果。评价的结果在表 1-5 中给出。

表 1

试验吸附剂的除水能力和效果

吸附剂	吸附剂的填充量 (g)	H ₂ O 含量 (mmole/g)	H ₂ O 效果 (ppb)
4A	0.519	0.21	<MDL
5A	0.539	0.18	<MDL
BaO/Al ₂ O ₃	0.712	0.35	<MDL
MgO-K ₂ O/Al ₂ O ₃	0.514	>0.36	<MDL

表 2

在 4A 吸附剂穿透试验过程中水的浓度

累计时间 (hrs)	经过试验床的 H ₂ O(ppb)	经过商品吸附剂时的 H ₂ O(ppb)	H ₂ O 浓度的差值(ppb)
15.2	14	-1	15
63.2	31	29	2
86.7	41	5	36
94.6	67	-2	69*

*开始穿透

表 3
在 5A 吸附剂穿透试验过程中水的浓度

累计时间 (hrs)	经过试验床 时的 H ₂ O(ppb)	经过商品吸 附剂时的 H ₂ O(ppb)	H ₂ O 浓度的差 值(ppb)
64.6	51	35	16
88	56	-5	61*

*开始穿透

表 4
BaO/Al₂O₃ 吸附剂穿透试验过程中水的浓度

累计时间 (hrs)	经过试验床时的 H ₂ O(ppb)	经过商品吸附剂 时的 H ₂ O(ppb)	H ₂ O 浓度的差值 (ppb)
50.5	22	2	20
87.5	12	-2	14
95.2	35	19	16
111.7	51	37	14
135.5	9	1	8
159.6	-15	-23	8
231.7	157	-24	181

*开始穿透

表 5
在 MgO-K₂O/Al₂O₃ 吸附剂穿透试验过程中水的浓度

累计时间 (hrs)	经过试验床 时的 H ₂ O(ppb)	经过商品吸 附剂时的 H ₂ O(ppb)	H ₂ O 浓度的差 值(ppb)
14.8	-30	-35	5
22.8	-29	-33	4
38.8	-31	-32	1
62.9	-28	-30	2
71.1	-12	-6	-6
97.4	-20	-20	0
134.3	-37	-34	-3
158.6	-31	-29	-2

以上表格中的结果显示所有吸附剂都能将 H_2O 去除至接近或低于 FTIR 的检测极限 (40ppb)。以下的评论相对于表格而言。

表 1 显示了试验吸附剂在阈值 40 ppb 水的条件下的能力概况。结果显示使用混合氧化物, 即 K_2/MgO 的吸附剂在所有试验吸附剂中每克吸附剂除去毫摩尔量的水的容量最高。所有试验给予相同的停留时间, 反应动力学与现有技术中比较的吸附剂一样好。

表 2 表示 4A 吸附剂的 H_2O 穿透点和 H_2O 去除效果数据。其将 H_2O 去除到的含量与商品吸附剂去除到的含量相似。但是, 它在 40 ppb 阈值水平的容量在试验吸附剂当中是最低的。

表 3 表示 5A 吸附剂的 H_2O 穿透点和 H_2O 去除效果数据。因为在穿透试验开始的 65hr 内气流不经过商品吸附剂, 所以不能断定吸附剂是否可以将 H_2O 去除至比商品吸附剂更低的水平。但是, 由于在突破试验的第 65hr 的差值仅为 16ppb, 因此很可能 5A 吸附剂能将 H_2O 去除至低于 FTIR 检测极限的水平。

表 4 表示 BaO/Al_2O_3 吸附剂的 H_2O 突破点和 H_2O 去除效果数据。 BaO/Al_2O_3 吸附剂能够达到可与商品吸附剂相比的水含量, 并且它的容量高于 4A 和 5A 分子筛。

表 5 表示 $MgO-K_2O/Al_2O_3$ 的 H_2O 临界点和 H_2O 去除效果数据。在运行过程结束时, 如表 1 所示, $MgO-K_2O/Al_2O_3$ 吸附了 0.36 mmole/g 并且实验还没有到达临界点。对所有试验吸附剂进行比较, 含有混合金属氧化物的干燥剂达到的水含量相近, 并可能低于商品吸附剂的水含量, 但是其容量高于分子筛, 即 4A 和 5A。

总结表中的数据 and 结果, 通过多数方法进行传统的除水, 如通过表 2-3 中记录的吸附剂, 包括蒸馏和吸附。将进料中的水从 100 ppb 去除到低于 40 ppb 是困难的。为了在水低分压下达到有意义的容量已成为使用吸附剂干燥中的主要障碍。如表 5 说明的穿透实验表明在水的低分压下混合第 1 族和 2 金属氧化物的复合物对水比其它体系具有更高的容量。而且, 它们具有将氨中的水含量减少到检测极限以下的能力, 即, 40 ppb。

虽然不打算通过理论限制,但是认为用一种相对强的化学反应性吸附剂和另一种相对强的物理吸附力吸附剂的复合物可以提高吸附剂在氢化物气体和惰性气体中的干燥效率和能力。两个族金属氧化物相比,认为第1族的金属氧化物在和水的化学反应中更强,这是由于金属离子的低化合价,其使得在水和金属氧化物之间形成紧密的化学键,尤其是在极低的水分压下;而由于金属离子相对高的离子电荷,第2族金属氧化物对水分子具有更强的吸引力,给水分子与吸附剂表面实现接触提供更高的可能性。当单独利用第1族金属氧化物作为吸附剂时,在我们研究的水分压范围内,除水的限制步骤在气相水分子与金属氧化物的接触。另一方面,只要吸附剂中存在第2族的金属氧化物,通过金属氧化物的相对低化学反应性限制极低水分压下的除水。没有形成紧密的化学键,物理吸附的水能自动地解吸,导致低平衡吸附负荷。因此,我们观察到第1族与第2族的金属氧化物的复合物增加了在研究的水分压范围内的对氢化物气体的干燥效率和容量。